



**HAL**  
open science

## Exercices d'intercomparaison in situ des échantillonneurs intégratifs. Application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides

Cecile Miege, Nicolas Mazzella, S. Schiavone, Marina Coquery

### ► To cite this version:

Cecile Miege, Nicolas Mazzella, S. Schiavone, Marina Coquery. Exercices d'intercomparaison in situ des échantillonneurs intégratifs. Application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides. [Rapport de recherche] irstea. 2012, pp.121. hal-02598178

**HAL Id: hal-02598178**

**<https://hal.inrae.fr/hal-02598178v1>**

Submitted on 15 May 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## **EXERCICES D'INTERCOMPARAISON *IN SITU* DES ECHANTILLONNEURS INTEGRATIFS**

**APPLICATION POUR L'ECHANTILLONNAGE DE METAUX, D'HYDROCARBURES  
AROMATIQUES POLYCYCLIQUES ET DE PESTICIDES**

### **Action II-B-01 : Développement et optimisation des technologies innovantes de prélèvement et d'analyse**

Cécile Miège, Nicolas Mazzella, Séverine Schiavone,  
Marina Coquery (Cemagref, coordination)  
Mars 2012

Programme scientifique et technique  
Année 2011

Rapport final

En partenariat avec :  
C. Berho , J-P Ghestem, A Togola (BRGM),  
C. Gonzalez (Ecole des Mines d'Alès),  
J-L Gonzalez, D Munaron, C. Tixier (IFREMER),  
B. Lepot (INERIS),  
B. Lalere, S. Lardy-Fontan (LNE)



## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF, Action II-B-01 pour l'année 2011 (« Développement et optimisation des technologies innovantes de prélèvement et d'analyse »), dans le cadre du partenariat ONEMA - Cemagref 2011, au titre de l'action 17 « AQUAREF Chimie DAST », domaine Qualité des masses d'eau (cours d'eau, plans d'eau, masses d'eau de transition).

Les difficultés analytiques liées à la mesure de micropolluants dans les eaux naturelles ou urbaines ont conduit au développement de divers systèmes d'échantillonnage *in situ* dans le but de faciliter la représentativité de l'échantillonnage et la détection des micropolluants dans les eaux. Le développement et la maîtrise de nouveaux outils d'échantillonnage intégratif permettent, par exemple, d'intégrer dans le temps les éventuelles variations des concentrations en micropolluants dans les milieux aquatiques récepteurs et ainsi de mieux caractériser la contamination chimique d'un écosystème aquatique. Il s'agit ici de présenter l'organisation d'un essai d'intercomparaison visant à évaluer ces nouveaux outils pour l'échantillonnage de substances prioritaires de la DCE dans les eaux douces et marines.

Les auteurs :

*Cécile Miège, Cemagref Lyon, Ingénieur de Recherche, cecile.miege@cemagref.fr*  
*Nicolas Mazzella, Cemagref Bordeaux, Ingénieur de Recherche, nicolas.mazzella@cemagref.fr*  
*Séverine Schiavone, Cemagref Lyon, Ingénieur d'Etudes, severine.schiavone@cemagref.fr*  
*Marina Coquery, Cemagref Lyon, Directrice de recherche, marina.coquery@cemagref.fr*  
(Coordination)

Avec la participation de :

*Catherine Berho, BRGM Orléans, Cadre de Recherche, c.berho@brgm.fr,*  
*Jean-Philippe Ghestem, BRGM Orléans, Cadre de Recherche, jp.ghestim@brgm.fr*  
*Anne Togola, BRGM Orléans, Cadre de Recherche, a.togola@brgm.fr,*  
*Catherine. Gonzalez, Ecole des Mines d'Alès, Professeur, Catherine.Gonzalez@mines-ales.fr*  
*Jean-Louis Gonzalez, IFREMER Toulon, Cadre de Recherche, Jean.Louis.Gonzalez@ifremer.fr*  
*Dominique Munaron, IFREMER Sète, Cadre de Recherche, Dominique.Munaron@ifremer.fr*  
*Céline Tixier, IFREMER Nantes, Cadre de Recherche, Celine.Tixier@ifremer.fr*  
*Bénédicte Lepot, INERIS, Cadre, Benedicte.Lepot@ineris.fr*  
*Béatrice Lalere, LNE, Cadre, Beatrice.Lalere@lne.fr*  
*Sophie Lardy-Fontan, LNE, Cadre, sophie.lardy-fontan@lne.fr*

## Les correspondants

---

Onema : Pierre-François Staub, ONEMA-DAST, pierre-francois.staub@onema.fr.

Etablissement : Marina Coquery, Cemagref Lyon, marina.coquery@cemagref.fr.

Référence du document : C. Miège, N. Mazzella, S. Schiavone, M. Coquery, C. Berho, J-P. Ghestem, A. Togola, C. Gonzalez, J-L. Gonzalez, D. Munaron, C. Tixier, B. Lepot, B. Lalere, S. Lardy-Fontan (2012). Exercices d'intercomparaison *in situ* des échantillonneurs intégratifs - Application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides. Cemagref, 35 p. (+ 1 Annexe séparée)

|                                  |  |
|----------------------------------|--|
| <b>Droits d'usage :</b>          | <i>Accès libre</i>                                     |
| <b>Couverture géographique :</b> | <i>National</i>  |
| <b>Niveau géographique :</b>     | <i>National</i>  |
| <b>Niveau de lecture :</b>       | <i>Professionnels, experts, praticiens, chercheurs</i> |
| <b>Nature de la ressource :</b>  | <i>Document, base de données</i>                       |

## SOMMAIRE

---

|  |    |
|--|----|
| Résumé .....   | 5  |
| Abstract .....   | 6  |
| I. Enjeux et problématique .....   | 7  |
| II. Cahier des charges pour l'organisation d'essais d'intercomparaison sur les échantillonneurs intégratifs .....  | 8  |
| II.1. Objectifs .....  | 8  |
| II.2. Sites d'exposition et laboratoires responsables des sites.....   | 8  |
| II.3. Période de déploiement pour les 3 campagnes d'échantillonnage .....  | 8  |
| II.4. Echantillonneurs intégratifs étudiés .....   | 8  |
| II.5. Molécules ciblées .....  | 9  |
| II.6. Laboratoires référents en charge des analyses des eaux.....  | 9  |
| II.7. Comité d'organisation.....   | 9  |
| II.8. Durées d'exposition et répliqués pour les échantillonneurs .....   | 9  |
| II.9. Système de pose des échantillonneurs .....   | 9  |
| II.10. Suivi des milieux d'exposition (eaux) .....   | 10 |
| II.11. Contrôles qualité (CQ) .....  | 12 |
| II.12. Participation des personnes du Comité d'organisation lors des campagnes sur site .....  | 12 |
| II.13. Rendu des résultats.....  | 13 |
| III. Déroulement des campagnes .....   | 13 |
| IV. Résultats .....  | 14 |
| IV.1. Organisation et déroulement du traitement des résultats .....  | 14 |
| IV.2. Synthèse des résultats .....   | 15 |
| IV.3. Valorisation et diffusion des résultats .....  | 18 |
| V. Conclusions .....   | 19 |
| ANNEXE 1 : Présentation de l'essai d'intercomparaison au séminaire ONEMA du 12 mars 2010 - Journée Micropolluants Aquatiques, Session Développement d'outils innovants de prélèvement et d'analyse ..... | 20 |
| ANNEXE 2 : Liste des participants inscrits et des outils testés lors des exercices d'intercomparaison sur les échantillonneurs passifs .....   | 26 |
| ANNEXE 3 : Document descriptif des contrôles qualité et des protocoles à suivre pour leur mise en place (en anglais).....  | 26 |
| ANNEXE 4 : Codes d'accès et Instructions en vue de la saisie en ligne des résultats par les participants (en anglais).....   | 29 |
| ANNEXE 5 : Programme du colloque final de restitution des résultats, organisé à Nantes le 23 novembre 2011 .....   | 31 |
| ANNEXE 6 : Liste des participants au colloque final de restitution des résultats, organisé à Nantes le 23 novembre 2011 .....  | 34 |
| ANNEXE 7 : Conférences présentées au colloque final de restitution des résultats, à Nantes le 23 novembre 2011 .....   | 36 |

**Exercices d'intercomparaison *in situ* des échantillonneurs intégratifs - application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides.**

**Rapport final**

C. Miège, N. Mazzella, S. Schiavone, M. Coquery, C Berho, J-P. Ghestem, A. Togola, C. Gonzalez, J-L. Gonzalez, D. Munaron, C. Tixier, B. Lepot, B. Lalere, S. Lardy-Fontan

## **Résumé**

Ce rapport final présente le cahier des charges et l'organisation pour la réalisation d'exercices d'intercomparaison d'échantillonneurs intégratifs *in situ*, ainsi qu'une synthèse sur les résultats obtenus et les produits de valorisation et de diffusion de ces résultats. Il s'agit d'exercices collaboratifs entre laboratoires experts pour évaluer l'applicabilité des échantillonneurs intégratifs dans le cadre des programmes de surveillance de la Directive cadre sur l'eau (DCE).

Les campagnes d'échantillonnage se sont déroulées entre avril et juillet 2010 pour la mesure de plusieurs familles de substances prioritaires dans des eaux de surface : hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), pesticides et métaux. Les outils testés incluent des POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler), SPMD (Semi-Permeable membrane Device), membranes (LDPE, silicone), Chemcatcher, MESCO (Membrane-Enclosed Sorptive Coating) pour les contaminants organiques et la DGT (Diffusive Gradient in Thin Film) pour les métaux. Deux sites d'eaux douces (Beillant, Charente maritime et Ternay, Rhône) et un site d'eaux marines (Thau, Hérault) ont été échantillonnés. Au total, 24 laboratoires ont participé à l'exercice, dont 13 laboratoires étrangers.

Les durées d'exposition ont été fixées à 7 jours pour les métaux, 14 jours pour les pesticides et 21 jours pour les HAP. Les échantillonneurs ont été exposés en triplicats afin d'estimer la répétabilité de l'échantillonnage. Pour évaluer la pertinence de ces échantillonneurs intégratifs, des laboratoires référents étaient responsables de l'analyse des molécules dans les échantillons d'eaux collectés pendant les campagnes de terrain. Par ailleurs, pour avoir des éléments d'interprétation des résultats, nous avons mesuré régulièrement la vitesse du courant, la température et les paramètres physico-chimiques du milieu. Enfin, nous avons mis en place des contrôles qualité, notamment pour contrôler l'étape finale d'analyse des laboratoires participants.

Les résultats obtenus apportent des éléments sur l'évaluation des concentrations dans l'eau moyennée sur la durée d'exposition et leurs variabilités, la comparaison entre différents outils d'échantillonnage intégratifs et avec un échantillonnage classique ponctuel en terme d'empreinte de contamination, de limite de quantification et de fraction échantillonnée. Afin de promouvoir ces outils d'échantillonnage, nous pensons qu'il est nécessaire de statuer plus clairement sur ce qu'ils permettent de faire et aussi sur ce qu'ils ne permettent pas de faire ; de mieux définir quel(s) échantillonneur(s) intégratif(s) pour quel(s) objectif(s). Pour étendre leur utilisation en routine, nous estimons qu'il manque encore de protocoles détaillés sur leur utilisation avec description des contrôles qualité ou de la démarche qualité à suivre ; et, si l'objectif est d'évaluer une concentration dans l'eau moyennée sur la durée d'exposition, sur les PRC à utiliser et les modèles/équations à appliquer.

Ces exercices d'intercomparaison donnent des éléments de réponse et des pistes à suivre pour favoriser l'utilisation plus large de ces outils dans le cadre de programme de surveillance des eaux. Ces exercices d'intercomparaison permettent également de donner des éléments complémentaires au livrable AQUAREF 2011 sur "l'applicabilité des échantillonneurs intégratifs dans le cadre de la surveillance DCE".

### **Mots clés :**

Echantillonneurs intégratifs, hydrocarbures aromatiques polycycliques, pesticides, métaux, exercice d'intercomparaison, eaux de surface, eaux douces, eaux marines.

**An *in situ* intercomparison exercise on passive samplers for the monitoring of metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface water**

Final report

C. Miège, N. Mazzella, S. Schiavone, M. Coquery, C Berho, J-P. Ghestem, A. Togola, C. Gonzalez, J-L. Gonzalez, D. Munaron, C. Tixier, B. Lepot, B. Lalere, S. Lardy-Fontan

## **Abstract**

This final report presents the program and the organization to achieve *in situ* intercomparison exercises on passive samplers, and a synthesis on the results and the main outputs to communicate on these results. These exercises were organised through a scientific collaboration between expert laboratories, to assess the applicability of passive samplers in the context of monitoring programs of the water framework directive (WFD).

Sampling campaigns were organized from April to July 2010 for the measurement of various priority substances in surface waters : PAHs, pesticides and metals. The tested passive samplers were the following: POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler), SPMD (semi permeable membrane device), membranes (LDPE, SR), Chemcatcher, MESCO (Membrane-Enclosed Sorptive Coating) for organic contaminants; and DGT (Diffusive Gradient in Thin Film) for metals. Trials were conducted on 2 rivers (the Charente River, Beillant, France and the Rhône River, Ternay, France) and at one marine site (the Thau Lagoon, Hérault, France). A total of 24 laboratories participated, including 13 foreign laboratories.

Exposure durations were set at 7 days for metals, 14 days for pesticides and 21 days for PAHs. Passive samplers were exposed in triplicates to evaluate sampling repeatability. In order to enable a thorough interpretation of passive sampling results, central laboratories were in charge of the analysis of target molecules in spot surface water samples. Moreover, we regularly measured water velocity, temperature, and physico-chemical parameters of exposure media. At last, we used quality controls to evaluate the performances of the analytical step for the laboratories.

We obtained results on the evaluation of time weighted average concentrations and their variability, on comparison between various passive samplers and also with grab sampling, with discussion on fingerprint, limit of quantification, and sampled fraction. To promote passive samplers on a long term basis and not to discredit them, we think it is necessary to clearly state what works and what still does not, and clarify which passive sampler to select regarding the objective. In order to extend their use to non expert laboratories, there is a strong need of detailed protocols containing information on the application of quality control or quality assurance procedures, and, if the objective is to evaluate a time weighted average concentration, on the use of PRCs and equations.

These *in situ* intercomparison exercises enable to progress on the knowledge and to extend the use of these tools, especially for regulatory programs in compliance with the WFD. These *in situ* intercomparison exercises also bring information complementary to the report AQUAREF 2011 on “the applicability of passive samplers in the context of the WFD”.

**Key words:** passive samplers, polycyclic aromatic hydrocarbons, pesticides, metals, intercomparison exercises, surface waters, continental waters, marine waters.

## I. Enjeux et problématique

Cette action entre dans le contexte global de l'évaluation de futures applications pour la surveillance de la Directive cadre sur l'eau (DCE) et également de la Directive cadre stratégie pour le milieu marin (DCSMM). Cette action vise à développer et à améliorer des méthodologies innovantes d'évaluation de la qualité chimique des masses d'eau (cours d'eau, eaux marines...), notamment en ce qui concerne la contamination par les substances prioritaires. L'amélioration des techniques de prélèvement et d'analyse doit permettre de mieux décrire la qualité chimique des milieux aquatiques. Les difficultés analytiques liées à la mesure de micro-polluants traces dans les eaux naturelles ou urbaines ont conduit au développement de divers systèmes d'échantillonnage en continu et/ou *in situ* dans le but de faciliter l'échantillonnage, la détection et la quantification des micro-polluants dans les eaux.

Le développement et la maîtrise de nouveaux outils d'échantillonnage intégratif dans le temps devraient permettre, par exemple, d'intégrer le suivi des concentrations en micro-polluants dans les milieux aquatiques récepteurs et ainsi de mieux caractériser la contamination chimique d'un écosystème aquatique. Les techniques d'échantillonnage intégratifs (ou passifs) telles que les "Diffusive Gradient in Thin Film" (DGT) pour les métaux, les "Semi-Permeable Membrane Devices" (SPMD) et "Low-Density Polyethylene strips" (membrane LDPE) pour les contaminants organiques hydrophobes et, plus récemment, les "Polar Organic Chemical Integrative Sampler" (POCIS) pour les contaminants organiques plus hydrophiles ont été développées afin d'échantillonner directement *in situ* les contaminants. L'objectif est de mieux caractériser la contamination chimique d'un écosystème aquatique. Ces échantillonneurs intégratifs permettent de concentrer les contaminants et offrent de grands avantages par rapport aux prélèvements classiques d'échantillons d'eau (voir Mazzella et al. 2011<sup>1</sup> pour une revue détaillée). En effet, ces techniques permettent d'obtenir des mesures intégrées sur la durée d'exposition (*i.e.*, concentrations moyennées sur la durée d'exposition), ainsi qu'une diminution des limites de détection et de quantification. Ces deux propriétés permettent ainsi la détection dans les eaux de contaminants dissous à l'état de trace, autrement très difficiles à analyser par des méthodes classiques, et très utile pour la surveillance de la qualité des milieux aquatiques. Cependant, pour certains composés et/ou certains types d'échantillonneurs, l'exactitude des concentrations mesurées au moyen de ces dispositifs reste à déterminer, cela nécessite des mises au point en laboratoire et sur le terrain. C'est sur cet aspect que se concentrent actuellement les principaux développements méthodologiques menés dans différents pays, sur le sujet des échantillonneurs intégratifs.

Ce document présente une action du programme AQUAREF dont l'objet est d'organiser des essais d'intercomparaison pour évaluer la variabilité des mesures issues des échantillonneurs intégratifs et la validité de ces outils dans différents types de milieux (eaux douces et marines) pour échantillonner plusieurs familles de substances prioritaires de la DCE (hydrocarbures aromatiques polycycliques, pesticides, métaux). A terme, il s'agira aussi de faire des recommandations (guides techniques, recommandations d'utilisation notamment pour la partie terrain, données chiffrées d'évaluation des performances de ces outils) pour harmoniser les pratiques de leur utilisation vers des laboratoires prestataires et des donneurs d'ordres. Ces exercices d'intercomparaison permettent également de donner des éléments complémentaires au livrable AQUAREF 2011 sur "l'applicabilité des échantillonneurs intégratifs dans le cadre de la surveillance DCE" (Mazzella et al. 2011)<sup>1</sup>.

Les principaux éléments d'organisation des ces essais ont été présentés lors du séminaire ONEMA du 12 mars 2010, Journée Micropolluants Aquatiques, Session Développement d'Outils Innovants de prélèvement et d'analyse (Cf. Annexe 1).

---

<sup>1</sup> Mazzella, N., Miège, C., Coquery, M., Berho, C., Togola, A., Ghestem, J.-P., Gonzalez, J.-L., Lardy-Fontan, S., 2011. Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. (Rapport Aquaref).

## **II. Cahier des charges pour l'organisation d'essais d'intercomparaison sur les échantillonneurs intégratifs**

Cette partie, qui correspond au cahier des charges, présente de façon concise les principaux éléments décidés au sein du comité d'organisation (constitué dès le démarrage de l'étude), éléments qui ont permis l'organisation des essais d'intercomparaison.

### ***II.1. Objectifs***

- Exercice collaboratif pour évaluer l'applicabilité des échantillonneurs intégratifs dans le cadre des programmes de surveillance DCE.
- Essai d'évaluation des performances (limites de quantification, reproductibilité, comparabilité avec des techniques d'échantillonnage classiques, etc.) de ces outils entre laboratoires experts pour la mesure de plusieurs familles de substances prioritaires de la DCE (HAP, pesticides, métaux) dans les eaux de surface (douces et marines).
- Valorisation pour diffusion vers laboratoires prestataires et donneurs d'ordre : mises à jour des fiches méthodes AQUAREF<sup>2</sup>, recommandations notamment pour la partie terrain, données chiffrées d'évaluation des outils.

### ***II.2. Sites d'exposition et laboratoires responsables des sites***

Trois sites ont été choisis en fonction de leur niveau de contamination, facilité d'accès, et proximité avec un laboratoire du comité d'organisation désigné comme responsable du site :

- Beillant (Charente maritime, France) pour les pesticides, sous la responsabilité du laboratoire du Cemagref de Bordeaux,
- Ternay sur le Rhône (sud de Lyon, Rhône, France) pour les HAP et métaux, sous la responsabilité du laboratoire du Cemagref de Lyon,
- Etang de Thau (Hérault, France) pour les pesticides, HAP et métaux, sous la responsabilité de l'IFREMER de Sète.

### ***II.3. Période de déploiement pour les 3 campagnes d'échantillonnage***

Thau : 27 avril au 18 mai 2010.  
Beillant : 27 mai au 10 juin 2010.  
Ternay : 17 juin au 8 juillet 2010.

### ***II.4. Echantillonneurs intégratifs étudiés***

Tous ceux proposés par les participants pour les contaminants ciblés : DGT, SPMD, POCIS, Chemcatcher, membranes LDPE et silicone, MESCO, SBSE, etc. (Cf. Annexe 2).

---

<sup>2</sup> [www.aquaref.fr](http://www.aquaref.fr)

## **II.5. Molécules ciblées**

- Métaux: Cd, Ni, Pb, Zn, Cu, Mn, Co, Cr.
- HAP : les 16 prioritaires de l'EPA (Environmental Protection Agency).
- Pesticides : atrazine, simazine, désisopropylatrazine (DIA), déséthylatrazine (DEA), diuron, isoproturon, alachlore, acétochlore, métolachlore.

Les laboratoires participants n'ont pas obligation d'analyser tous les métaux, ni tous les HAP ni tous les pesticides listés ci-dessus. Mais, afin de permettre les traitements statistiques ultérieurs, il est recommandé d'analyser le plus possible de molécules pour chaque famille.

## **II.6. Laboratoires référents en charge des analyses des eaux**

Des prélèvements ponctuels (bi-hebdomadaires) ont été réalisés sur chacun des sites afin d'avoir une mesure de référence des contaminants via une technique d'échantillonnage classique. Les paramètres généraux ont également été mesurés pour caractériser la qualité physico-chimique des milieux dans lesquels les échantillonneurs intégratifs ont été immergés, comme éléments potentiellement explicatifs de leurs capacités d'accumulation.

Les échantillons ponctuels ont été analysés par les laboratoires référents suivants : BRGM (HAP pour Ternay), Cemagref de Bordeaux (pesticides et paramètres généraux pour Beillant), Cemagref de Lyon (métaux et paramètres généraux pour Ternay), EPOC-LPTC de Bordeaux (pesticides et HAP pour Thau), IFREMER Nantes (métaux pour Thau), IFREMER Sète (paramètres généraux pour Thau).

## **II.7. Comité d'organisation**

C Miège, N Mazzella, S Schiavone, M Coquery (Cemagref)  
C Berho, J-P Ghestem, A Togola (BRGM),  
C. Gonzalez (Ecole des Mines d'Alès),  
J-L Gonzalez, D Munaron, C. Tixier (IFREMER),  
B. Lepot (INERIS),  
B. Lalere S. Lardy-Fontan (LNE)

## **II.8. Durées d'exposition et répliquats pour les échantillonneurs**

- Métaux (DGT et Chemcatcher) : 7 jours
- HAP (SPMD, membranes, POCIS, Chemcatcher, ...) : 21 jours
- Pesticides (POCIS, Chemcatcher, ..) : 14 jours

Tripliquats d'exposition et un blanc terrain prévu pour chaque outil.

Remarque : Les laboratoires référents peuvent, s'ils le souhaitent, étudier les cinétiques d'accumulation (1 DGT/métaux, 1 POCIS/pesticides, 1 SPMD/HAP).

## **II.9. Système de pose des échantillonneurs**

Pour chacun des sites, les échantillonneurs intégratifs sont exposés sous la surface (env. 50 cm de profondeur), à une distance équivalente les uns des autres et dans les dispositifs fournis par les participants (Figure 1).

- Etang de Thau : les dispositifs sont suspendus sous des tables situées à l'intérieur du bassin.
- Beillant (Charente) et Ternay (Rhône) : les dispositifs sont accrochés à des cordes tendues entre des bouées.



Figure 1. Tables (étang de Thau, à gauche) et bouées (Charente, à droite) utilisées pour le déploiement des dispositifs.

## II.10. Suivi des milieux d'exposition (eaux)

- *Paramètres :*

Concentrations des contaminants étudiés, paramètres majeurs (chlorures, nitrates, sulfates, carbonates, potassium, sodium, calcium et magnésium pour les eaux douces ; nitrites, ammonium, phosphates, carbonates, calcium, magnésium, azote total, phosphore total pour le site marin), pH, MES, conductivité, salinité (pour les eaux marines), COD, COT, température en continu, vitesse du courant (par courantométrie 3D sur le site marin), pluviométrie, débit, oxygène dissous (pour les eaux marines).

- *Fréquence et répliqués :*

Prélèvements 2 fois par semaine (tous les lundi et jeudi pour les sites eaux douces). Pas de répliqués.

- *Volume à prélever :*

Métaux / eaux douces : 200 mL

Métaux / eaux marines : 1 L

Pesticides / eaux douces : 1 L (ponctuel) 3

Pesticides / eaux marines : 2L

HAP / eaux douces: 10 L (*i.e.* 2 fois 5L) pour atteindre les NQE, à J0 et J21 (car fractions totale + dissoute). Et 5 L pour les autres échantillons.

HAP / eaux marines : 2 L

Paramètres majeurs : 2 L

Volume total : une vingtaine de litres

Ces volumes et le nombre de flacons sont doublés pour prévenir la casse pendant le transport. Stocker les échantillons de secours dans le laboratoire responsable du site.

<sup>3</sup> Des prélèvements intégrés au moyen d'un échantillonneur automatique sont également prévus pour le site de Beillant.

- *Agent de conservation avant envoi :*
  - Métaux : ajout d'acide nitrique concentré Suprapur 0,15% (v/v) (après filtration).
  - Organiques : aucun.
- *Précautions particulières avant envoi :*  
Envoi réfrigéré à 4° C dans des flacons adéquats fournis par les laboratoires de référence.
- *Fractions analysées :*
  - Métaux : dissous.
  - Pesticides : dissous et également analyse de la fraction totale (échantillon non filtré) par extraction sur phase solide (SPE) pour tous les prélèvements.
  - HAP : dissous pour tous les échantillons ; et total (par extraction liquide/liquide) pour J0 et J21 (pour comparaison avec la DCE qui requiert une analyse sur eau brute).
- *Le seuil de coupure dissous/particulaire :*
  - Métaux : 0,45 µm  
Filtration sur site pour les métaux à Ternay.
  - Organiques : 0,7 µm (GFF Whatman)
- *Type d'échantillonnage*
  - Ponctuel pour toutes les molécules.
  - Intégré via un préleveur asservi au temps (50 mL toutes les heures) pour les pesticides sur le site de Beillant. Nécessité d'avoir un préleveur compatible avec les molécules ciblées (verre pour les pesticides) et d'avoir démontré la stabilité des analytes durant la période d'échantillonnage.
- *Nombre total d'échantillons pour le suivi des milieux par les laboratoires référents :*

|                                 | BRGM           | Cemagref<br>Lyon | Cemagref<br>Bordeaux | IFREMER<br>SETE | IFREMER<br>TOULON | EPOC-<br>LPTC |
|---------------------------------|----------------|------------------|----------------------|-----------------|-------------------|---------------|
| HAP/Ternay                      | 7 <sup>a</sup> |                  |                      |                 |                   |               |
| HAP/Thau                        |                |                  |                      |                 |                   | 7             |
| Métaux/Ternay                   |                | 3                |                      |                 |                   |               |
| Métaux/Thau                     |                |                  |                      |                 | 3                 |               |
| Pesticides/Beillant             |                |                  | 5                    |                 |                   |               |
| Pesticides/Thau                 |                |                  |                      |                 |                   | 5             |
| Paramètres<br>généraux Beillant |                |                  | 5                    |                 |                   |               |
| Paramètres<br>généraux/Ternay   |                | 7                |                      |                 |                   |               |
| Paramètres<br>généraux/Thau     |                |                  |                      | 7               |                   |               |

a : 21 jours d'exposition, 2 échantillons par semaine, échantillons ponctuels

Les éventuels prélèvements moyens (asservis au temps), à Beillant, ne sont pas comptabilisés ici.

## II.11. Contrôles qualité (CQ)

La fabrication des matériaux de contrôle explicités ci-dessous ainsi que l'envoi aux participants est assuré par le LNE. L'ensemble des actions réalisées pour attribuer les valeurs de référence et les incertitudes associées a fait l'objet d'un rapport indépendant<sup>4</sup>.

▪ *Les laboratoires référents ont à analyser :*

- 1 solution A de référence préparée par le LNE (1 niveau de concentration), solution d'étalonnage pour vérification de la justesse et de la fidélité de l'analyse chromatographique. Niveaux de concentration : 2 mg/L pour les organiques (à diluer 100 fois avant injection), 1 µg/L pour les métaux (à diluer 1 à 100 fois en fonction du métal). Solvant : acide nitrique 2% pour les métaux, acétone pour les organiques. Volume : 1 mL pour les organiques, 100 mL pour les métaux. Lors de chaque série d'analyse : à préparer/diluer en triplicat et analyser.

- Pour les HAP et les pesticides, en option (non obligatoire) : 1 solution B, de référence préparée par le LNE (1 niveau de concentration) pour doper les extraits d'échantillonneurs intégratifs juste après l'extraction et la purification (ou après toutes autres étapes de préparation des extraits), pour évaluation des effets matriciels, liés aux interférents échantillonnés en même temps que les analytes d'intérêt, sur la qualité des données de mesure.

Pour les échantillons ponctuels d'eaux, les laboratoires référents doivent donner leurs incertitudes analytiques chiffrées, leurs limites de quantification ainsi que les résultats sur les blancs et des résultats de dopage d'échantillons d'eau (avec niveaux de dopage). Les résultats de dopage et de blanc doivent être obtenus lors de séries d'analyse de cet essai.

▪ *Les laboratoires participants ont à analyser :*

- la solution A.
- la solution B, facultativement.
- leurs propres CQ pour le déploiement des échantillonneurs (dont les blancs terrain). A minimum : 1 blanc terrain (non exposé dans l'eau) par campagne.

Le document diffusé aux participants, descriptif des CQ et des protocoles à suivre pour leur mise en place est donné en Annexe 3.

## II.12. Participation des personnes du Comité d'organisation lors des campagnes sur site

La présence sur site des membres du comité d'organisation (et leurs associés), à la pose et/ou au retrait des échantillonneurs, est récapitulée dans le tableau ci-dessous :

| Site Jour    | BRGM    | Cemagref            | EMA     | IFREMER |
|--------------|---------|---------------------|---------|---------|
| Beillant J0  | CB      | NM, NMo, AA         |         |         |
| Beillant J14 | AT      | NM                  |         |         |
| Ternay J0    | JPG, AT | CM, MC, SS, JLR, LD | II      | CT      |
| Ternay J7    |         | CM, SS              | II      |         |
| Ternay J21   | CB      | CM, SS              | II      |         |
| Thau J0      |         | AD, JLR, NM, SS     | CG, II  | DM, JLG |
| Thau J7      |         |                     | II      | DM, MH  |
| Thau J14     |         |                     | II, SSp | DM, MH  |
| Thau J21     |         |                     | MA, SSp | DM, MH  |

<sup>4</sup> Lardy-Fontan S., Labarraque G. , Essai intercomparaison échantillonneurs intégratifs : Préparation et assignation des valeurs de référence aux matériaux de contrôle de l'exercice de comparaison. Rapport d'étape Aquaref-ONEMA, 2010, 15 pages.

AA : Aziz Assoumani, MA : M Avezac, AD : Aymeric Dabrin, CB : C Berho, MC : M Coquery, LD : L Dherret, JPG : JP Ghestem, CG : C Gonzalez, JLG : JL Gonzalez, MH : M Hubert, II : I Ibrahim, SL : S Lardy-Fontan, BL : B Lepot, NM : N Mazzella, NMo : N Morin, CM : C Miège, DM : D Munaron, JLR : JL Roulier, SS : S Schiavone, SSp : S Spinelli, CT : C Tixier, AT : A Togola,

Les prélèvements ponctuels pour le suivi du milieu ne sont pas pris en compte ici. Libre aux laboratoires référents de s'organiser avec leurs personnes ressources.

## **II.13. Rendu des résultats**

Les laboratoires participants doivent fournir les informations suivantes :

- les résultats de concentration dans l'échantillonneur (ng/g d'échantillonneur et en ng/cm<sup>2</sup>)
- les résultats de concentration recalculés dans le milieu (ng/L ou µg/L)
- les résultats des blancs de terrain (dans l'échantillonneur : ng/échantillonneur et/ou ng/cm<sup>2</sup> et/ou dans l'eau : ng/L ou µg/L)
- les résultats des CQ (ng/L ou µg/L)
- la méthode d'évaluation des concentrations dans l'eau via les échantillonneurs (PRC, Rs, constantes de diffusion, techniques analytiques, ...)
- les données brutes ou corrigées et la méthode de correction (traceurs de méthode, rendements analytiques, soustraction ou non du blanc, ...)

L'INERIS est chargé de mettre en ligne et de gérer les formulaires (i) de résultats, (ii) de renseignements sur les méthodes analytiques, et (iii) de renseignement sur l'échantillonneur mis en œuvre par chaque laboratoire. Ces formulaires sont rédigés en anglais, et doivent être remplis par les participants pour chaque essai (*i.e.*, couple site/famille de substances, soit 1 formulaire pour Beillant, 2 pour Ternay et 3 pour Thau). Ces formulaires ont été mis en ligne dès juillet 2010 sur le site <http://www.ineris.fr/eil/eil.php?Contenu=accueil>. La date limite de saisie en ligne a été fixée au 15 septembre 2010.

Le document diffusé par l'INERIS aux participants, donnant les code d'accès et instructions en vue de la saisie en ligne des résultats sur le site web est joint en Annexe 4.

## **III. Déroulement des campagnes**

Les campagnes se sont déroulées comme prévu entre fin avril et début juillet 2010, sur les deux sites d'eaux douces (Beillant, Charente maritime ; et Ternay, Rhône) et le site d'eaux marines (Thau, Hérault).

### **▪ Les laboratoires participants :**

Au total, 24 laboratoires ont participé dont 13 étrangers (Cf. Annexe 2).

Par site et par groupe de substances cela représente :

6 laboratoires pour l'échantillonnage des métaux à Thau,  
10 pour les métaux à Ternay,  
18 pour les HAP à Ternay,  
9 pour les HAP à Thau,  
13 pour les pesticides à Beillant,  
10 pour les pesticides à Thau.

### **▪ Les échantillonneurs intégratifs utilisés :**

- Pour les métaux, les outils testés sont les DGT (le plus souvent) et les Chemcatcher "métaux".

- Pour les pesticides : le POCIS est l'outil le plus souvent mis en œuvre, puis le Chemcatcher "polaire" et dans une moindre mesure les SBSE et le MESCO.

- Pour les HAP : les SPMD, LDPE et membranes silicone sont les outils le plus souvent mis en œuvre ; puis le Chemcatcher "apolaire", le POCIS et le CFIS.

Un même outil a pu être testé avec des configurations différentes selon les laboratoires participants (ex. : Chemcatcher sous forme polaire ou apolaire, DGT sous forme "restricted pore" ou "open pore").

Compte tenu du calendrier très serré, la date de saisie en ligne des résultats par les participants a dû être repoussée du 15 septembre à fin octobre 2010.

## IV. Résultats

### IV.1. Organisation et déroulement du traitement des résultats

D'un point de vue organisationnel, pour traiter des résultats :

- Trois groupes de travail "substances" ont été mis en place pour traiter entre experts les résultats Métaux, Pesticides et HAP,
- Un quatrième groupe de travail constitué par le LNE et l'INERIS était en charge de traiter les résultats relatifs aux contrôles qualité (CQ),
- Plusieurs réunions faisant intervenir tout le comité d'organisation ont été organisées (les 12 octobre 2010, 14 décembre 2010, 30 mars 2011, 27 septembre 2011, 18 octobre 2011) pour faire le bilan sur les avancées des 4 groupes de travail.

Différents types de difficultés, imprévisibles à l'avance, ont induit un retard sur le traitement des données : retard des participants dans la saisie des données, présence de données aberrantes à étudier plus en détail, ou encore des informations connexes non saisies (CQ, description fine de l'outil d'échantillonnage testé, stratégie d'analyse, ...). Pour pallier certaines de ces difficultés, il a été nécessaire de vérifier une à une toutes les données pour identifier celles valides, puis de re-contacter les laboratoires participants pour corriger ou compléter la saisie des données suspectes et des informations connexes manquantes. Par ailleurs, nous disposons d'un très gros jeu de données mais, celles-ci sont disparates (3 sites, 3 groupes de substances, une dizaine d'outils d'échantillonnage différents testés, ....) et donc difficiles à traiter.

Concernant les CQ B (test des effets matrice, non obligatoire), très peu de participants ont rendu un résultat. Ces données n'ont pas été traitées d'un point de vue statistique. Concernant les CQ A (test de la justesse et de la fidélité de l'analyse chromatographique, obligatoire), les données ont été vérifiées et corrigées après avoir contacté les participants. Des tests statistiques (*i.e.*, Z-scores robustes ; test de Cochran et test de Grubbs pour l'élimination des valeurs aberrantes) ont été mis en œuvre pour identifier les participants ayant des CQ A déficients (*i.e.*, absence de CQ A ou CQ A < LQ, dispersions trop élevées ou encore erreurs de justesse). Finalement, la démarche consistant à exclure a priori ces laboratoires n'a pas été suivie car cela aurait conduit à l'exclusion d'un nombre trop important de laboratoires empêchant toute conduite d'analyse statistique ultérieure. Il a donc été convenu de garder l'ensemble des résultats et de prévoir une analyse à titre d'expert de tous ces résultats par les différents groupes "substances".

La réflexion en vue de l'exploitation des résultats s'est organisée autour des questions scientifiques suivantes :

- Comparer la capacité des différents échantillonneurs à concentrer les micropolluants,
- Comparer la capacité des différents échantillonneurs à évaluer une concentration ambiante dans l'eau moyennée sur la durée d'exposition,
- Visualiser les empreintes, *i.e.*, profils de concentrations, ou nature des molécules échantillonnées par les échantillonneurs les plus utilisés,

- Présenter la variabilité inter- et intra- outils d'échantillonnage intégratifs,
- Comparer l'échantillonnage intégratif et l'échantillonnage classique ponctuel.

Préalablement au traitement des données, nous avons à répondre aux questions suivantes :

- Quelles données prendre en compte ? Comment identifier les participants ayant fourni des résultats aberrants ?
- Quels descripteurs statistiques utiliser pour présenter ces données (moyenne, écart-type, répétabilité, reproductibilité, ...) ? Quelle méthode pour les calculer ? Quel format de présentation adopter (tableaux, graphiques, ...) ?
- Quels traitements statistiques appliquer (analyse factorielle discriminante, tests non-paramétriques de Kruskal-Wallis, Conover-Iman et Mann-Whitney ou paramétriques tels que student, ANOVA, ...) selon les conditions (hypothèse de normalité, nombre de données disponibles pour un outil et une substance donnée) et pour quels objectifs (sources d'incertitudes, classement des outils, comparabilité entre différentes techniques d'échantillonnage) ?
- Comment prendre en compte les échantillonnages ponctuels classiques et les mesures physico-chimiques des milieux échantillonnés ?
- Comment présenter les stratégies de travail des différents participants (correction des blancs ou non, dilution des extraits avant analyse ou non, mise en œuvre d'un étalon interne ou non, quelle configuration d'échantillonneur, ...) ?

## IV.2. Synthèse des résultats

Nous présentons ici une synthèse concise des résultats. Pour plus de détails, se référer aux produits de valorisation et de diffusion des résultats, présentés dans la partie IV.3.

- **Les contrôles qualité et les procédures qualité pour les échantillonneurs intégratifs :**

Comme mentionné dans la partie IV.1., seuls les CQ A ont été exploités. Nous avons choisi de ne pas exclure les résultats issus des échantillonneurs intégratifs pour les laboratoires présentant des CQ A déficients (*i.e.*, absence de CQ A ou CQ A < LQ, dispersions trop élevées ou encore erreurs de justesse). Nous avons vérifié par la suite que cela ne changeait pas significativement la valeur des résultats obtenus sur les concentrations dans l'eau moyennée sur la durée d'exposition.

D'une façon générale, les précisions et incertitudes sur les CQ A sont meilleures pour les composés métalliques que pour les organiques. Aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre la qualité des mesures des CQ A et la stratégie analytique mise en œuvre (instrument d'analyse et protocole analytique).

Compte tenu de la configuration de l'exercice (nombreux types d'échantillonneurs, expérience diversifiée des laboratoires participants), nous n'avons pas pu mettre en œuvre de contrôle qualité basé sur un échantillonneur certifié commun. Nous voyons ici un premier point clé à mieux considérer pour permettre l'application des échantillonneurs intégratifs dans le cadre de programme de surveillance à large échelle. En effet, il devient nécessaire de développer de nouvelles approches qualité (dont la diffusion d'échantillonneurs certifiés par exemple) pour tracer les performances de l'échantillonnage intégratif depuis l'exposition sur le terrain et en prenant aussi en compte le traitement en laboratoire (rendements d'extraction, effets matrice, ...).

- **Les blancs terrain :**

Nous avons observé une contamination des blancs terrain (*i.e.*, des échantillonneurs amenés sur le terrain mais non exposés, puis traités en laboratoire en même temps que les échantillonneurs exposés) très variable selon les laboratoires, les molécules et aussi les sites.

Par exemple, plusieurs laboratoires ont eu des blancs terrain contaminés en Cd, Cr et Zn à Ternay, et en Cr, Pb et Ni à Thau. Pour autant, les laboratoires ne choisissent pas forcément de

soustraire les blancs terrain aux résultats rendus sur les concentrations dans l'eau moyennée sur la durée d'exposition. Un traitement statistique a permis de mettre en évidence que cette contamination expliquait en partie la variabilité des résultats pour le Cr et Zn à Ternay et Ni et Cr à Thau.

Pour les contaminants organiques, nous n'avons pas observé de contamination par les pesticides, au contraire de certains HAP comme le naphthalène, phénanthrène, pyrène et benzo(a)pyrène. Pour les HAP, nous n'avons pas pu mettre en évidence de relation entre cette contamination et un type d'échantillonneur ou un site, un laboratoire, une stratégie analytique, ou encore les résultats sur les CQ A. Comme nous n'avons pas d'information sur les éventuels blancs laboratoires (*i.e.*, des échantillonneurs non amenés sur le terrain, et traités en laboratoire en même temps que les échantillonneurs exposés), nous n'avons pas pu identifier si ces contaminations provenaient du laboratoire ou du terrain.

Pour la mise en place des échantillonneurs intégratifs dans le cadre de programme de surveillance, il convient donc de veiller à l'utilisation de blancs terrain et de blancs laboratoire, ainsi qu'au traitement et à l'archivage des informations sur ces contrôles qualité. Par ailleurs, il faut être très vigilants vis à vis de certains métaux (Cd, Cr, Pb et Zn) et HAP (phénanthrène, naphthalène, pyrène et benzo(a)pyrène) pour ne pas compromettre les résultats de mesures suite à un échantillonnage intégratif.

- ***L'évaluation des concentrations dans l'eau moyennée sur la durée d'exposition (C eau moy) :***

Des statistiques robustes ont été mises en œuvre pour traiter ces résultats (pas d'exclusion de laboratoires, tous les résultats ont été pris en compte). La variabilité sur les  $C_{\text{eau moy}}$  obtenue par molécule est tout à fait satisfaisante (coefficient de variation maximum de 112 % pour le Pb et 130 % pour l'acénaphthylène), si l'on considère la diversité des types d'échantillonneurs et des stratégies de mesure mis en œuvre, ainsi que les faibles niveaux de contamination mesurés (domaine des ultra-traces). Nous prévoyons d'étudier statistiquement les origines de cette variabilité courant 2012. Une étude fine des  $C_{\text{eau moy}}$  en fonction des types d'échantillonneurs est prévue également courant 2012, notamment pour ce qui concerne l'échantillonnage des HAP par SPMD, LDPE et SR sur le site de Ternay, outils pour lesquels nous avons le plus de données. Néanmoins, nous pouvons déjà affirmer que la bonne correspondance observée entre les  $C_{\text{eau moy}}$  et les concentrations obtenues par échantillonnage ponctuel confirme l'intérêt des échantillonneurs intégratifs pour la surveillance des molécules considérées ici dans les eaux de surface.

- ***Comparaison des variabilités (ou incertitudes) sur les résultats obtenues par échantillonnage intégratif et par échantillonnage ponctuels - exemple des pesticides :***

Si l'on compare les incertitudes (évaluées par les coefficients de variation robustes sur les valeurs moyennes de  $C_{\text{eau moy}}$ ) obtenues dans cet exercice après échantillonnage intégratif pour 5 pesticides (*i.e.*, alachlore, atrazine, diuron, isoproturon et simazine) avec celles obtenues dans un autre exercice d'intercomparaison interlaboratoires focalisé seulement sur l'analyse de ces pesticides dans des eaux de surface<sup>5</sup>, on observe que dans le pire des cas (*i.e.*, l'atrazine), l'incertitude liée à l'échantillonnage intégratif combiné à l'analyse des échantillonneurs est 4,5 fois supérieure à celle liée à l'analyse des eaux (111% vs. 24%). Pour le diuron et l'isoproturon ces incertitudes sont équivalentes (de l'ordre de 30 à 40%), et pour l'alachlore et la simazine, elles ne diffèrent que d'un facteur 2 à 3. Compte tenu que les étapes de terrain sont prises en compte dans notre exercice, ces résultats permettent de confirmer que les incertitudes obtenues après échantillonnage intégratif sont tout à fait satisfaisantes. Les conclusions sont équivalentes avec les HAP et les métaux. Ces résultats seront détaillés dans des articles scientifiques spécifiques en préparation (à soumettre en 2012).

- ***La fraction échantillonnée par échantillonnage intégratif - exemple des DGT :***

Sur le site de Ternay, la fraction échantillonnée par DGT est systématiquement inférieure à celle par échantillonnage ponctuel. Cela peut s'expliquer par le fait que la DGT n'échantillonne

---

<sup>5</sup> Deliverable 19 Part 2. Evaluation Report, 3rd SWIFT-WFD Proficiency Testing Schemes (2006), 260 pages

qu'une partie de la fraction dissoute des métaux, *i.e.* la forme dite labile (c'est à dire des métaux sous forme de petits complexes organiques ou inorganiques). A Ternay, le Mn est principalement sous forme labile (qui représente 96 % de la fraction dissoute totale), au contraire du Pb qui est essentiellement sous forme non labile (fraction labile pour 17 % seulement).

Sur le site de Thau, la fraction labile mesurée par DGT est dans certains cas supérieure à la fraction dissoute totale, mesurée sur les échantillons ponctuels d'eau (par exemple, elle représente 470 % de la fraction dissoute pour le Zn). Ceci s'explique par le fait que, contrairement à l'échantillonnage ponctuel, la DGT a permis d'intégrer la contamination en métaux induite par un événement court, une tempête, qui a occasionné une remobilisation des sédiments et un pic de pollution pendant la période d'échantillonnage.

Pour la mise en place des échantillonneurs intégratifs dans le cadre de programme de surveillance à large échelle, il convient donc de clarifier et de spécifier le type de fraction mesurée par échantillonnage ponctuel vs. par échantillonnage intégratif (brute vs. dissoute pour les organiques, dissoute totale vs. dissoute labile pour les métaux, ponctuel vs. intégratif dans le temps).

- ***Est-ce que l'échantillonnage intégratif permet d'abaisser les limites de quantification comparé à l'échantillonnage ponctuel ?***

Même si l'on sait que les résultats obtenus par échantillonnage intégratif et ponctuel ne représentent pas la même chose (avec des fractions échantillonnées différentes dans la colonne d'eau et dans le temps), nous avons comparé les limites de quantification obtenus. Nous avons observé, par exemple que les limites de quantification pouvaient être abaissées dans certains cas : par exemple, les benzo(a)pyrène, benzo(k)fluoranthène, benzo(g,h,i)pérylène indéno(1,2,3-cd)pyrène, acénaphthylène et dibenz(a,h)anthracène avaient des limites de quantification abaissées d'un facteur 2, 2, 2, 7, 16 et 24 % respectivement avec la SPMD ; les POCIS permettaient de quantifier les 9 pesticides étudiés alors que seulement 3 (DEA, DIA et métolachlore) étaient quantifiés dans les échantillons ponctuels d'eau. Ce phénomène d'abaissement de limites de quantification n'a pas été observé pour les métaux. En conclusion, l'échantillonnage peut permettre d'abaisser les limites de quantification, cela dépend essentiellement des outils, des molécules et des conditions d'exposition.

- ***Quid des empreintes de contaminants ? Exemple des HAP :***

Nous avons comparé les empreintes de contaminants (*i.e.*, profil de concentration) obtenues pour les 16 HAP à Ternay avec les SPMD, les membranes LDPE et silicone, Chemcatcher apolaire, CFIS et échantillons ponctuels d'eau (brute et dissoute). Ces profils sont très similaires pour les LDPE et silicone. Ceux-ci ont tendance à accumuler préférentiellement les HAP les plus hydrophobes, en comparaison aux Chemcatcher, aux CFIS et, dans une moindre mesure, aux SPMD. De plus, 5 HAP des plus apolaires (du benzo(b)fluoranthène au dibenz(a,h)anthracène) n'ont pas du tout été accumulés dans les Chemcatcher, contrairement aux 4 autres échantillonneurs intégratifs ; ces HAP n'ont pas pu être quantifiés non plus dans les échantillons d'eau (phase dissoute). Pour conclure, il convient de prendre en compte ces différences d'empreinte en fonction des outils lors la mise en place de programmes de surveillance utilisant des échantillonneurs intégratifs.

- ***Quid de l'approche avec traceurs internes ou PRC (Performance Reference Compounds) ?***

Pour l'échantillonnage des pesticides par POCIS, 2 laboratoires ont utilisé un PRC (la DIA-d5). Pour ces 2 laboratoires, la correction des résultats grâce à l'utilisation de ce traceur interne a permis d'améliorer la valeur de  $C_{\text{eau moy}}$  obtenue, c'est à dire de la rendre plus proche de la valeur moyenne robuste de  $C_{\text{eau moy}}$  obtenue par tous les participants. Compte tenu du faible nombre de laboratoires mettant en œuvre les PRC avec les POCIS, nous ne pouvons pas pousser plus loin cette étude. Par contre, courant 2012, nous prévoyons d'étudier plus finement l'apport des PRC dans l'évaluation des  $C_{\text{eau moy}}$  pour ce qui concerne les HAP avec les SPMD, notamment. Par ailleurs, l'exercice d'intercomparaison organisé en 2011 dans le cadre du réseau NORMAN (et auquel Aquaref participe) devrait permettre d'apporter de nouveaux éléments sur ce sujet.

Pour la mise en place des échantillonneurs intégratifs dans le cadre de programme de surveillance à large échelle, il convient de généraliser l'utilisation de traceurs internes à tous les

échantillonneurs intégratifs. Des développements et recherches sont encore nécessaires pour aboutir à cet objectif, en particulier pour les POCIS et Chemcatcher, avec notamment la mise en évidence de nouvelles molécules candidates et la diffusion de protocoles standards (pour le dopage de ces traceurs internes et les méthodes de corrections des résultats).

### **IV.3. Valorisation et diffusion des résultats**

La stratégie de valorisation et de diffusion des résultats issus de cet exercice d'intercomparaison sur les échantillonneurs intégratif est la suivante :

- Présentation d'une conférence au "4ème International Passive Sampling Workshop and Symposium (IPSW 2011)", du 11 au 14 mai 2011 à Cracovie, Pologne<sup>6</sup>.
- Présentation d'une partie des résultats concernant les CQ au congrès "IMEKO TC-8, TC-23, TC-24 Metrological traceability in the globalisation age" 6-8 April 2011 à Paris, France<sup>7</sup>.
- Rédaction d'un premier article présentant l'ensemble de l'exercice (les 3 sites, les 3 groupes de substances, tous les outils et quelques résultats significatifs) à un numéro spécial de Trends in Analytical Chemistry (TrAC) sur "Chemical Monitoring Activity", article accepté, à paraître au premier semestre 2012<sup>8</sup>.
- Organisation d'un colloque de restitution des résultats "EIL AQUAREF Echantillonneurs", organisé par l'IFREMER de Nantes (C Tixier), le 23 novembre 2011. Le programme de ce colloque est donné en Annexe 5, la liste des participants est donnée en Annexe 6, et les diapositives des conférences données par le comité d'organisation sont données en Annexe 7.
- Mise en ligne des conférences du colloque de restitution sur le site AQUAREF ([www.aquaref.fr](http://www.aquaref.fr)), pour les participants et au public en général (en anglais). Les diapositives des conférences données par le comité d'organisation sont également présentées en Annexe 7.
- Préparation et soumission de 3 articles scientifiques plus spécifiques, par groupe de substances, courant 2012, avec proposition aux participants de co-rédiger.
- Pour une diffusion plus large, ce présent rapport final AQUAREF ONEMA pourra être traduit en anglais dans un second temps et mis en ligne sur le site AQUAREF.

---

<sup>6</sup> Miège, C., Mazzella, N., Schiavone, S., Dabrin, A., Berho, C., Ghestem, J.P., Gonzalez, C., Gonzalez, J.L., Lalere, B., Lardy Fontan, S., Lepot, B., Munaron, D., Tixier, C., Coquery, M. - 2011. An in situ intercomparison exercise on passive samplers for the monitoring of metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface water. 4th International Passive Sampling Workshop and Symposium (IPSW) 11/05/2011-14/05/2011, Krakow, POL. 26 p.

<sup>7</sup> S. Lardy-Fontan, J. Cabillic, M. Peignaux, C. Stumpf, B. Lepot, E. Leoz, C. Miegge, B. Lalere. "The usefulness of assignation of reference values in inter laboratories comparisons French demonstrations in the field of environmental survey". IMEKO TC-8, TC-23, TC-24 "Metrological traceability in the globalisation age". 6-8 April 2011 à Paris, France.

<sup>8</sup> C. Miège, N. Mazzella, S. Schiavone, A. Dabrin, C. Berho, J-P. Ghestem, C. Gonzalez, J-L. Gonzalez, B. Lalere, S. Lardy-Fontan, B. Lepot, D. Munaron, C. Tixier, A. Togola, M. Coquery, An *in situ* intercomparison exercise on passive samplers for the monitoring of metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface water, accepté dans Trends in Analytical Chemistry

## V. Conclusions

Aujourd'hui, dans certains pays et notamment en France, les échantillonneurs ne sont pas encore mis en œuvre pour la surveillance des eaux continentales. Les opérationnels ne sont pas encore convaincus par leurs potentialités, ou du moins ne maîtrisent pas encore leurs domaines d'application et leurs limites. Afin de promouvoir ces outils d'échantillonnage, nous pensons qu'il est nécessaire de statuer plus clairement sur ce qu'ils permettent de faire et aussi sur ce qu'ils ne permettent pas de faire ; de mieux définir quel(s) échantillonneur(s) intégratif(s) pour quel(s) objectif(s). Pour étendre leur utilisation en routine, nous estimons qu'il manque encore de protocoles détaillés sur leur utilisation avec description des contrôles qualité ou de la démarche qualité à suivre ; et, si l'objectif est d'évaluer une concentration dans l'eau moyennée sur la durée d'exposition, sur les PRC à utiliser et les modèles/équations à appliquer. Cet exercice d'intercomparaison donne des éléments de réponse et des pistes à suivre pour favoriser l'utilisation plus large de ces outils d'échantillonnage intégratif dans des programmes de surveillance des eaux dans le cadre de la DCE.

# ANNEXE 1 : Présentation de l'essai d'intercomparaison au séminaire ONEMA du 12 mars 2010 - Journée Micropolluants Aquatiques, Session Développement d'outils innovants de prélèvement et d'analyse



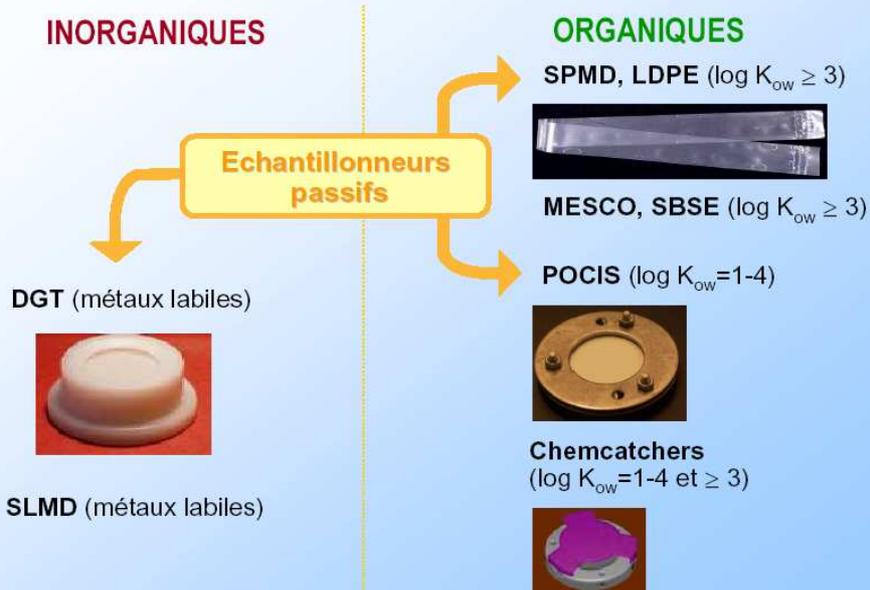
## Premier essai d'intercomparaison sur les échantillonneurs passifs pour des substances prioritaires (pesticides, métaux et HAP) et pistes pour le futur

### SESSION B : Développement d'outils innovants de prélèvement et d'analyse

*N. Mazzella (Cemagref), C. Miège (Cemagref), M. Coquery (Cemagref), J-P Ghestem (BRGM), C. Gonzalez (Ecole des Mines d'Alès), J-L Gonzalez (IFREMER), B. Lalère (LNE), S. Lardy-Fontan (LNE), B. Lepot (INERIS), D. Munaron (IFREMER), C. Tixier (IFREMER), A. Togola (BRGM)*

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

## Types d'échantillonneurs passifs



Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

### INORGANIQUES

1<sup>ère</sup> loi de Fick



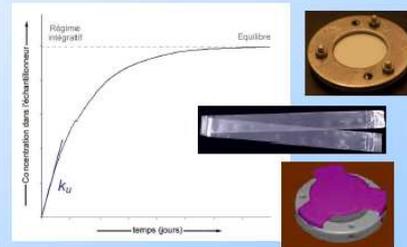
$$C = \frac{M \times (\Delta g + \Delta x)}{D \times t \times A}$$

Fraction labile < fraction dissoute

Nombreuses données  
(constantes de diffusion D, etc.)

### ORGANIQUES

Cinétique du 1<sup>er</sup> ordre



Fraction outil-disponible ≤ fraction dissoute

Nombreuses données pour les SPMD (taux d'échantillonnage  $R_s$ , approche PRC)

Moins avancé pour l'échantillonnage des composés polaires (POCIS & Chemcatchers)

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

## Intérêt et limites des échantillonneurs passifs

### Sans étalonnage

- Information qualitative (screening, limites de détection très basses)
- Différences relatives entre sites et/ou au cours du temps
- Accès à la fraction dissoute/labile (biodisponibilité ?)
- Couplages avec les bioessais

### Avec étalonnage

- Échantillonnage intégré assez long (jusqu'à 30 jours)
- Estimation des concentrations moyennes dans l'air, sédiments et **eaux**

### Limites connues

- Échantillonnage + ou – partiel de la fraction dissoute
- Influence des conditions environnementales (vitesse du courant, T° et biofouling)

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

## Objectifs de l'essai interlaboratoire



- Evaluation de différents outils d'échantillonnage intégratifs pour la mesure des contaminants dans les eaux de surface (douces et marines)
- Exercice collaboratif pour évaluer l'applicabilité des échantillonneurs intégratifs dans le cadre des programmes de surveillance DCE (HAP, pesticides, métaux)
- Essai de validation entre laboratoires experts (étude de la dispersion)
- Valorisation et diffusion ultérieure vers laboratoires prestataires et donneurs d'ordre

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

## Sites retenus et planning



|                     |  |  |
|---------------------|--|--|
| <b>Eaux marines</b> | <b>Thau</b><br>(Hérault)               |  |
| <b>Eaux douces</b>  | <b>Beillant</b><br>(Charente maritime) |  |
|                     | <b>Ternay</b><br>(Rhône)               |  |

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

## Sites retenus et planning



|                     |   |   |                              |  |
|---------------------|---|---|------------------------------|--|
| <b>Eaux marines</b> | <b>Thau</b><br>(Hérault)                  | 26 avril-10 mai<br>HAP, métaux<br>et pesticides |                              |  |
| <b>Eaux douces</b>  | <b>Beillant</b><br>(Charente<br>maritime) |   | 27 mai-10 juin<br>Pesticides |  |
|                     | <b>Ternay</b><br>(Rhône)                  |   |                              | 10 juin-1 <sup>er</sup> juillet<br>HAP et métaux |

Mesures de référence : échantillonnage ponctuel (bihebdomadaire), brut et dissous

Acquisition de métadonnées : physico-chimie, vitesse du courant, T°, etc.

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

## Molécules et durées d'exposition

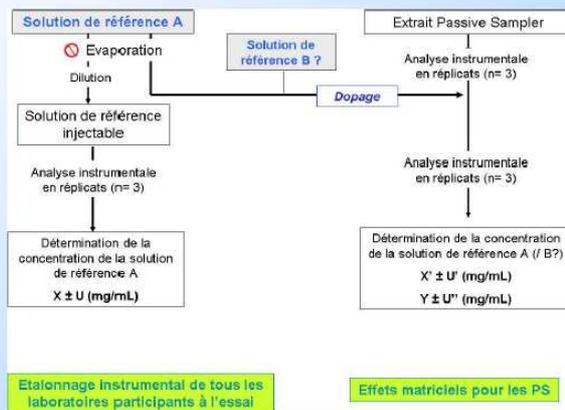


- Métaux (8) : Cd, Ni, Pb, Zn, Cu, Mn, Co, Cr
- HAP (16) : les 16 prioritaires EPA
- Pesticides (16) : atrazine, simazine, terbutylazine, DEA/DET/DIA, diuron, isoproturon, linuron, DCPU/DCPMU, IPPU/IPPMU, alachlor, acetochlor, metolachlor



Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

- Echantillonneurs passifs exposés in situ en triplicats
- Blancs analytiques et terrain
- Solutions de référence pour l'étalonnage et les effets matriciels (LNE)



Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

## Participants

|          | Pesticides | HAP | Métaux |
|----------|------------|-----|--------|
| Thau     | 7          | 10  | 6      |
| Beillant | 10         |     |        |
| Ternay   |            | 15  | 9      |

Participants : différents laboratoires français (BRGM, EDF, LPTC,...) et étrangers (Norwegian Institute for Water Research, T.G. Masaryk Water Research Institute, Université de Cagliari ,...)

☞ Au total : 20 laboratoires participants

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

- Gestion des données et traitement statistique des résultats (INERIS)
- Rapport ONEMA et diffusé via Aquaref
- Séminaire de restitution de l'essai (début 2011)
- Article dans un journal de rang A
- *Poursuite intercomparaison avec substances émergentes en 2011 (NORMAN)*
- *Prénormalisation par outil/famille de substances (≠ ISO/DIS 5667-23), intercomparaison des méthodes d'étalonnage et transfert à terme vers les laboratoires prestataires...*

## ANNEXE 2 : Liste des participants inscrits et des outils testés lors des exercices d'intercomparaison sur les échantillonneurs passifs

| Laboratoire  | Scientifique                        | Echantillonneur   | Micropolluants analysés     | Métaux Thau | Métaux Ternay | HAP Thau | HAP Ternay | Pesticides Thau | Pesticides Beillant |
|--|-------------------------------------|---|-----------------------------|-------------|---------------|----------|------------|-----------------|---------------------|
| ALS Scandinavia AB (SW)  | Elsa Peinerud                       | DGT<br>POCIS<br>SPMD  | Métaux<br>Pesticides<br>HAP | 1           | 1             | 1        | 1          | 1               | 1                   |
| AZTI-Foundation (ES)   | Maria Jesus Belzunce-Segarra        | DGT   | Métaux                      | 1           | 1             |          |            |                 |                     |
| BRGM   | Catherine BERHO                     | DGT et Chemcatcher<br>POCIS et Chemcatcher<br>SPMD et Chemcatcher   | Métaux<br>Pesticides<br>HAP |             | 1             |          | 1          |                 | 1                   |
| Cefas (UK)   | Jan Balaam                          | DGT<br>SPMD   | Métaux<br>HAP               | 1           | 1             | 1        | 1          |                 |                     |
| Cemagref Antony  | Uher Emmanuelle                     | DGT<br>SPMD   | Métaux<br>HAP               |             | 1             |          | 1          |                 |                     |
| Cemagref Bordeaux  | Nicolas Mazzella                    | POCIS   | Pesticides                  |             |               |          |            | 1               | 1                   |
| Cemagref Lyon  | Jean-Louis Roulier + Aymeric Dabrin | DGT   | Métaux                      | 1           | 1             |          |            |                 |                     |
| Cemagref Lyon  | Christelle Margoum                  | SBSE  | Pesticides                  |             |               |          |            |                 | 1                   |
| Deltares/TNO (NL)  | Foppe Smedes                        | SR et SDB (sauf pour Ternay : SR seul)  | Pesticides et HAP           |             |               | 1        | 1          | 1               |                     |
| Ecole des Mines d'Alès   | Catherine Gonzalez                  |   | Pesticides et HAP           |             |               |          | 1          | 1               | 1                   |
| EDF R&D/ LNHE  | Norinda CHHIM                       | DGT<br>SPMD   | Métaux<br>HAP               |             | 1             |          | 1          |                 |                     |
| Environment Agency, National Laboratory Service (UK)                                       | Anthony Gravell                     | POCIS<br>SPMD et LDPE   | Pesticides<br>HAP           |             |               | 1        | 1          | 1               | 1                   |
| IFREMER Nantes   | Céline TIXIER                       | LDPE  | HAP                         |             |               | 1        | 1          |                 |                     |
| IFREMER Sète   | Dominique MUNARON                   | POCIS   | Pesticides                  |             |               |          |            | 1               | 1                   |
| IFREMER La Seyne sur Mer   | Jean-Louis GONZALEZ                 | DGT<br>SBSE<br>SBSE   | Métaux<br>Pesticides<br>HAP | 1           | 1             | 1        | 1          | 1               | 1                   |
| Labagua (ES)   | Ignacio Valor Herencia              | CFIS  | HAP                         |             |               |          | 1          |                 |                     |
| LEESU  | Lorgeoux Catherine                  | SPMD, LDPE et PDMS  | HAP                         |             |               |          | 1          |                 |                     |
| LPTC Bordeaux  | Helene BUDZINSKI                    | POCIS   | Pesticides                  |             |               |          |            | 1               | 1                   |
| Marine Scotland - Science (UK)   | Craig D. Robinson                   | DGT<br>Silicone rubber  | Métaux<br>HAP               |             | 1             | 1        | 1          |                 |                     |
| NIVA (Norwegian Institute for Water Research ) (NO)  | Ian J. Allan                        | DGT<br>SPMD et LDPE   | Métaux<br>HAP               | 1           | 1             | 1        | 1          |                 |                     |
| T. G. Masaryk Water Research Institute, Public Research Institution (CZ)                   | Michal Pavonic                      | SPMD  | HAP                         |             |               |          | 1          |                 |                     |
| UFZ - Department of Ecological Chemistry, Helmholtz Centre for Environmental Research (DE) | Albrecht Paschke                    | Chemcatchers (polar & non-polar version), MESCO, and Silicone Rod samplers (mais n'a pas précisé quel échantillonneurs pour quelles familles) | Pesticides<br>HAP           |             |               | 1        | 1          | 1               | 1                   |
| Univerité de Cagliari (IT)   | Marco Schintu                       | DGT<br>SPMD   | Métaux<br>HAP               |             | 1             |          | 1          |                 |                     |
| University of Rhode Island   | Rainer Lohmann                      | SR  | PAHs                        |             |               |          | 1          |                 |                     |
| Water Research Institute (SK)  | Branislav Vrana                     | Polar Chemcatcher et POCIS<br>SPMD et LDPE  | Pesticides<br>HAP           |             |               | 1        | 1          |                 | 1                   |

## ANNEXE 3 : Document descriptif des contrôles qualité et des protocoles à suivre pour leur mise en place (en anglais)

### Instructions for Quality Control PASSIVE SAMPLERS INTERLABORATORIES COMPARISON - Quality assurance and Quality control

Each participant will implement its own laboratory quality control during field deployment and retrieval and during the laboratory analytical procedure. In addition, the organization committee will send two QC solutions : one “instrumental control” solution and one “matrix effects” solution. Participants are asked to return a form acknowledging receipt of the samples and to advise the coordinator if any obvious damage had occurred to the vial during shipping.

The QC solutions will be provided in amber glass vials for organic compounds and in HDPE vials for inorganic compounds. As soon as possible after receipt and subsequently after opening, they should be stored, out of direct sunlight, at -18°C for organic compounds and at 4°C for inorganic compounds. The vials should be equilibrated to ambient temperature prior to opening and use.

Participants are asked to apply the methods and procedures they would normally use in their laboratory to determine concentration of analytes in the “instrumental” and “matrix effect” solutions.

#### 1. Instrumental Control (IC) solution

##### 1.1 Description of the IC solution

Each participant will receive an IC solution. There is one IC solution per class of pollutants - pesticides, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons PAHs and metals. Generic informations are given in the following table (Table 1).

Table 1 : Sum-up on the IC solutions

|                                | <b>SOLUTION<br/>“PESTICIDES<br/>≈ 2 µg/mL”</b>   | <b>SOLUTION “PAHs<br/>≈ 2 µg/mL”</b>   | <b>SOLUTION “ METALS<br/>“INSTRUMENT<br/>CALIBRATION”≈<br/>1µg/L in Nitric acid<br/>2%</b> |
|--------------------------------|--|--|--|
| <b>List of compounds</b>       | Atrazine,<br>Simazine,<br>DEA,<br>DIA,<br>Diuron,<br>Isoproturon,<br>Alachlor<br>Metolachlor<br>Acetochlor | Fluorene,<br>Acenaphthene,<br>Benzo (a) Pyrene,<br>Benzo (b) Fluoranthene,<br>Benzo (g, h, i) Perylene,<br>Benzo (k) Fluoranthene,<br>Indeno (1,2,3-cd) Pyrene,<br>Naphthalene,<br>Fluoranthene,<br>Anthracene | Cadmium,<br>Nickel,<br>Lead,<br>Zinc,<br>Copper,<br>Manganese,<br>Cobalt,<br>Chromium      |
| <b>Solvent</b>                 | Acetone  | Acetone  | Nitric acid (2 %)  |
| <b>Range of concentrations</b> | 2 µg / mL individual   | 2 µg / mL individual   | 1 µg / L individual  |
| <b>Typical volume</b>          | 1 mL   | 1 mL   | 100 mL   |

##### 1.2 Instructions for use

For pesticides and PAHs: participants are asked to realize a 1/100 dilution with the appropriate solvents of injection. Participants are asked not to evaporate the IC solutions. A recommended minimum sample size of IC solution of 50 µL must be used for each analysis sample. Implementation

of gravimetric controls is encouraged. If volumetry is the selected approach, materials should be verified and calibrated. Injection in the instrumental system has to be done in 4 replicates. For metals : participants are not asked to dilute the IC solution. It is directly injected in the instrumental system in 4 replicates

## 2. Matrix Effects (ME) solution - (only for pesticides and PAHs)

### 2.1 Description of the ME solution

Each participant will receive 1 mL of a ME solution. There is 1 ME solution per class of pollutant - pesticides, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Generic information are given in the following table (Table 2).

Table 2 : Sum-up on the ME solutions

|                         | SOLUTION « PESTICIDES<br>5 µg/mL »   | SOLUTION<br>«PAH 5 µg/mL »   |
|-------------------------|--|--|
| List of compounds       | Atrazine,<br>Simazine,<br>DEA,<br>DIA,<br>Diuron,<br>Isoproturon,<br>Alachlor<br>Metolachlor<br>Acetochlor | Fluorene,<br>Acenaphthene,<br>Benzo (a) Pyrene,<br>Benzo (b) Fluoranthene,<br>Benzo (g, h, i) Perylene,<br>Benzo (k) Fluoranthene,<br>Indeno (1,2,3-cd) Pyrene,<br>Naphthalene,<br>Fluoranthene,<br>Anthracene |
| Solvent                 | Acetone  | Acetone  |
| Range of concentrations | 5 µg/mL individual   | 5 µg/mL individual   |
| Typical volume          | 1 mL   | 1 mL   |

### 2.2 Instructions for Use

This quality control is optional but nevertheless encouraged. It consists in a standard addition for only 1 on the 3 exposed passive samplers.

Participants are asked to spike a part of the extracts of this passive sampler that was exposed, with the “ME” solution. Spiking is done just after extraction and purification. Participants are encouraged to attempt a concentration highest by a factor of 2 by comparison to the initial concentrations of analytes in the extract. Implementation of gravimetric controls is encouraged. If volumetry is the selected approach, materials should be verified and calibrated.

Injection in the instrumental system has to be done in 4 replicates.

## ANNEXE 4 : Codes d'accès et Instructions en vue de la saisie en ligne des résultats par les participants (en anglais)

### LABORATORY NAME

Laboratory:            «Nom\_du\_laboratoire»  
                               «adresse\_1»  
                               «Adresse\_2» «BP»  
                               «CP» «ville»  
                               «Pays»

Contact name:         «Nom\_Prénom\_du\_correspondant\_1»

You participate to the following interlaboratory trial :

10\_PS\_Questionnaire : «PS\_QUESTIONNAIRE»  
 10\_Pesticides\_Beillant : «Participe\_à\_EIL\_Beillant\_Pesticides»  
 10\_Metals\_Ternay : «Participe\_à\_EIL\_Ternay\_Métaux»  
 10\_PAH\_Ternay : «Participe\_à\_EIL\_Ternay\_HAP»  
 10\_Pesticides\_Etang\_Thau : «Participe\_à\_EIL\_étang\_de\_Thau\_Pesticides»  
 10\_Metals\_Etang\_Thau : «Participe\_à\_EIL\_étang\_de\_Thau\_Métaux»  
 10\_PAH\_Etang\_Thau : «Participe\_à\_EIL\_étang\_de\_Thau\_HAP»

If you test more passive samplers per parameter, you will receive multiple login.

### REPORTING OF THE RESULTS

A website dedicated to the interlaboratory trial has been established by INERIS : [www.ineris.fr/eil/passivesamplers.php](http://www.ineris.fr/eil/passivesamplers.php).

In order to report the results of the trial, you will need to log on the website with your personal login and password. Please respect the words you have been given.

All the information you need is given in the following table:

|   |                                    |
|---|------------------------------------|
| Your laboratory Identification number   | «N_didentification_du_laboratoire» |
| Your login  | «Identifiant_Max_30_car»           |
| Your password   | «Mot_de_passe»                     |
| <p>Caution : In order to ensure the confidentiality of the results of each participant to the trial, the “laboratory identification number” is personal and confidential. Would you please be not to take on for the other. It should be reminded in any exchange with the coordinator of the trial and will be used in the final report.</p> |                                    |

If you lose your password, you will receive a new one sending an e-mail by the link "Forgot your password?". Please complete all of the information.

Once connected, the results of each different trial must be reported in the appropriate "results form" selecting the appropriate trial in the following menu:

- 10\_PS\_Questionnaire
- 10\_Pesticides\_Beillant
- 10\_Metals\_Ternay
- 10\_PAH\_Ternay
- 10\_Pesticides\_Etang Thau
- 10\_Metals\_Etang Thau
- 10\_PAH\_Etang Thau

#### DEADLINE FOR SUBMITTING RESULTS

The deadline for the transmission and validation of your results is : 15/09/2010

This date will be reminded on the website when you are connected.

#### EXPRESSION OF THE RESULTS

Any result reported as a LOQ ( $< X$  unit) will not be considered in the statistical treatment. The organiser will discard these data when establishing the references values.

The results shall be expressed in ng/L with 2 digits, e.g (for example: 31.24 ng/L or 127.42 ng/L).

The decimal separator is the point.

Units are :

|                            | Matrix  | Quality Assurance                                      |
|----------------------------|---|--|
| <b>organic compounds</b>   | <ul style="list-style-type: none"><li>• ng/sampler</li><li>• ng/cm<sup>2</sup></li><li>• ng/L</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>• ng/L</li></ul> |
| <b>inorganic compounds</b> | <ul style="list-style-type: none"><li>• ng/sampler</li><li>• µg/L</li></ul>                             | <ul style="list-style-type: none"><li>• µg/L</li></ul> |

All the complementary information related to the analytical procedure should be given in the "comments" section, for example, the date of the extraction of field blank and real samplers, difficulties during the analysis...)

It is allowed for the laboratory not to provide a result for a given parameter or the solution B (Quality Assurance). In this case, please do not complete the section.

#### TRANSMISSION OF THE RESULTS

The results shall be reported electronically on this website with respect to the requested units and the number of digits.

A FAQ is available on the website to help you for the reporting of the results.

Once the reported results are validated, you will receive a receipt by e-mail, confirming that the validation of your results to the interlaboratory trial has been registered.

Once the results are registered in the database, they are not directly amendable on the website. All modifications shall be requested by mail.

**ANNEXE 5 : Programme du colloque final de restitution des résultats,  
organisé à Nantes le 23 novembre 2011**

# Final Workshop

## Passive Sampler Intercomparison Exercise

### PROGRAMME

**23 November 2011**  
**Ifremer - Nantes, France**

- 9:30 - Welcome of participants**
- 10:00 - Introduction to AQUAREF**  
*M. Coquery (Cemagref – Lyon)*
- 10:15 - General aspects of the exercise**  
Objectives, Design, Field characteristics  
*C. Miège (Cemagref – Lyon)*
- 11:00 - QA/QC in the exercise**  
Database, statistical treatment, results  
*S. Lardy-Fontan (LNE-Paris), B. Lepot (INERIS – Paris)*
- 12:30 - Lunch break**
- 14:00 - Results for metals, PAHs and pesticides**  
*A. Dabrin (Cemagref – Lyon), C. Tixier (Ifremer – Nantes),  
N. Mazzella (Cemagref – Bordeaux)*
- 16:00 - Coffee break**
- 16:30 - Norman Passive Sampling Interlaboratory Study**  
Objectives, Design  
*F. Smedes – Deltares, NL*
- 17:00 - Open discussion**
- 18:00 - Closure of the workshop**

## > Organizing Committee of the exercise

C. Berho, BRGM - Orléans  
M. Coquery, Cemagref - Lyon \*  
J-P Ghestem, BRGM - Orléans  
C. Gonzalez, Ecole des Mines d'Alès - Alès  
J-L Gonzalez, Ifremer - Toulon  
B. Laère, LNE - Paris  
S. Lardy-Fontan, LNE - Paris  
B. Lepot, INERIS - Paris  
N. Mazzella, Cemagref - Bordeaux \*  
C. Miège, Cemagref - Lyon \*  
D. Munaron, Ifremer - Sète  
C. Tixier, Ifremer - Nantes  
A. Togola, BRGM - Orléans  
\* *Coordination*

## > Central laboratories for water analyses

- BRGM (Ternay site: PAHs)
- Cemagref - Bordeaux (Beillant site : physico-chemical parameters and pesticides)
- Cemagref - Lyon (Ternay site: physico-chemical parameters and metals)
- ISM-LPTC of Bordeaux (Thau site: pesticides and PAHs)
- Ifremer of Nantes (Thau site: metals)
- Ifremer of Sète (Thau site: physico-chemical parameters)
- Ineris for data treatment

## > Participant laboratories

- ALS Scandinavia AB (SW)
- AZTI-Foundation (S)
- BRGM (FR)
- Cefas (UK)
- Cemagref (FR)
- Deltares/TNO (NL)
- Ecole des Mines d'Alès (FR)
- EDF R&D/LNHE (FR)
- Environment Agency, National Laboratory Service (UK)
- Ifremer (FR)
- Labaqua (S)
- LEESU (FR)
- LPTC Bordeaux (FR)
- Marine Scotland - Science (UK)
- NIVA (NO)
- T. G. Masaryk Water Research Institute, Public Research Institution (CZ)
- UFZ - Department of Ecological Chemistry, Helmholtz Centre for Environmental Research (D)
- Universita di Cagliari (IT)
- University of Rhode Island (USA)
- Water Research Institute (SK)

## ANNEXE 6 : Liste des participants au colloque final de restitution des résultats, organisé à Nantes le 23 novembre 2011

| Nom                          | Organisme   |
|------------------------------|---|
| BALAAM Jan                   | CEFAS, Centre for Environment, Fisheries & Aquaculture Science, Pakefield Road, Lowestoft, Suffolk NR33 0HT, United Kingdom           |
| BELY Nadège                  | IFREMER RBE/BE/CO, Rue de l'Île d'Yeu, BP 21105, 44311 Nantes cedex 3   |
| BELZUNCE SEGARRA Maria Jesus | AZTI-TECNALIA, Marine Research Division, Herrera kaia portualdea z/g, 20110 Pasaia, Spain   |
| BERHO Catherine              | BRGM, 3 Avenue Claude-Guillement, 45100 Orléans   |
| BOLAM Thi                    | CEFAS, Centre for Environment, Fisheries & Aquaculture Science, Pakefield Road, Lowestoft, Suffolk NR33 0HT, United Kingdom           |
| BRESSY Adèle                 | LEESU – Université Paris-Est, 6,8 avenue Blaise Pascal, 77455 Marne-la-Vallée Cedex   |
| CHHIM Norinda                | EDF R&D, 6 quai Watier, 78401 Chatou Cedex  |
| CHIFFOLEAU Jean-François     | IFREMER RBE/BE/CM, Rue de l'Île d'Yeu, BP 21105, 44311 Nantes cedex 3   |
| COQUERY Marina               | Cemagref, 3 bis quai Chauveau, 69336 Lyon cedex 09  |
| DABRIN Aymeric               | Cemagref, 3 bis quai Chauveau, 69336 Lyon cedex 09  |
| GHESTEM Jean-Philippe        | BRGM, 3 Avenue Claude-Guillement, 45100 Orléans   |
| GREENWOOD Richard            | University of Portsmouth, School of Biological Sciences, King Henry Building, King Henry I Street, Portsmouth PO1 2DY, United Kingdom |
| IBRAHIM Imtiaz               | BRGM, 3 Avenue Claude-Guillement, 45100 Orléans   |
| JACQUET Romain               | Cemagref, 3 bis quai Chauveau, 69336 Lyon cedex 09  |
| KNOERY Joël                  | IFREMER RBE/BE, Rue de l'Île d'Yeu, BP 21105, 44311 Nantes cedex 3  |
| LALERE Béatrice              | LNE, 1 rue Gaston Boissier, 75724 PARIS Cedex 15  |
| LANDRAULT Véronique          | EDF R&D, 6 quai Watier, 78401 Chatou Cedex  |
| LARDY-FONTAN Sophie          | LNE, 1 rue Gaston Boissier, 75724 PARIS Cedex 15  |
| LEPOT Bénédicte              | INERIS, Parc Technologique ALATA, BP 2, 60550 Verneuil en Halatte   |
| LLORCA-PORCEL Julio          | LABAQUA, C/Dracma 16-18, 03114 Alicante, Spain  |
| MARRAS Barbara               | Università di Cagliari, Dipartimento di Sanità Pubblica, Via Porcell 4, 09124 Cagliari, Italy   |
| MARRUCCI Alessandro          | Università di Cagliari, Dipartimento di Sanità Pubblica, Via Porcell 4, 09124 Cagliari, Italy   |
| MAZZELLA Nicolas             | Cemagref, 50 avenue de verdun, 33612 Cestas Cedex   |
| MIEGE Cécile                 | Cemagref, 3 bis quai Chauveau, 69336 Lyon cedex 09  |
| MONTERO Natalia              | AZTI-TECNALIA, Marine Research Division, Herrera kaia portualdea z/g, 20110 Pasaia, Spain   |
| MORIN Anne                   | INERIS, Parc Technologique ALATA, BP 2, 60550 Verneuil en Halatte   |

| Nom                   | Organisme   |
|-----------------------|---|
| MUNARON Dominique     | IFREMER ODE/LER, Avenue Jean Monnet, BP 171, 34203 Sète cedex                                 |
| SCHIAVONE Séverine    | Cemagref, 3 bis quai Chauveau, 69336 Lyon cedex 09  |
| SCHINTU Marco         | Università di Cagliari, Dipartimento di Sanità Pubblica, Via Porcell 4, 09124 Cagliari, Italy |
| SMEDES Foppe          | Masaryk University, Recetox Inst. Brno, Kamenice 126/3, 635 00 Brno, Czech Republic           |
|                       | Deltares, PO box 85467, 3508 AL Utrecht, The Netherlands                                      |
| STAUB Pierre-François | ONEMA, square Nadar, 94300 Vincennes  |
| TIXIER Céline         | IFREMER RBE/BE/CO, Rue de l'Ile d'Yeu, BP 21105, 44311 Nantes cedex 3                         |
| TRONCZYNSKI Jacek     | IFREMER RBE/BE/CO, Rue de l'Ile d'Yeu, BP 21105, 44311 Nantes cedex 3                         |
| UHER Emmanuelle       | Cemagref, 1 rue Pierre Gilles de Gennes, CS 10030, 92761 Antony Cedex                         |

**ANNEXE 7 : Conférences présentées au colloque final de restitution des résultats, à Nantes le 23 novembre 2011**

*(annexe 7 dans un document à part)*

## ANNEXE 7 : Conférences présentées au colloque final de restitution des résultats, à Nantes le 23 novembre 2011



### **General aspects: Objectives, design, field campaigns**

C. Miège, N. Mazzella, D. Munaron, C. Tixier, S. Lardy-Fontan, B. Lepot, S. Schiavone, C Berho, JP Ghestem, M Coquery



### **Final Workshop**

### **Passive Sampler Intercomparison Exercise**

**C. Miège, N. Mazzella, S. Schiavone, A. Dabrin, M. Coquery:** Cemagref - Lyon, Bordeaux

**C Berho, J-P Ghestem:** BRGM - Orleans

**J-L Gonzalez, D Munaron, C. Tixier:** Ifremer - La Seyne/Mer, Sète, Nantes

**B. Lalere, S. Lardy-Fontan:** LNE - Paris

**B. Lepot:** INERIS - Paris

**C. Gonzalez:** EMA - Ales



## Planning



- Year 1 (2009):
  - Constitution of an organisation committee
  - Configuration of the exercise
  - Prospection/searching for participants
  
- Year 2 (2010):
  - Realization of the 3 in situ campaigns
  - Centralisation of final results on the web site
  
- Year 3 (2011):
  - Data treatment
  - Valorisation and communication on the results (report to participants, conference at IPSW 2011, final workshop, final report for Aquaref, scientific papers)

N°4

Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## General objectives



The assessment of the potential role and efficiency of passive samplers for water pollutants measurements in surface and coastal water in the frame of the WFD:

- ↪ to evaluate the comparability and variability of measurements of selected priority substances with passive samplers
- ↪ to evaluate the suitability of these samplers implemented in different aquatic environments to sample selected substances
- ↪ to demonstrate the applicability of such tools to water basin managers and routine laboratories

N°3

Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## How to design the intercomparison exercise ? (1)



1/ PS not used in France by routine lab. for monitoring programs, (especially for continental waters)

⇒ necessity to limit to expert lab.

2/ Necessity to have enough data per tool/molecule/site for satisfying statistical data treatment (for evaluation of the TWAC and its uncertainty and comparison of various tools)

⇒ necessity to find foreign lab.

N°5

Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## How to design the intercomparison exercise ? (2)



3/ None detailed guideline per PS, each expert lab. has its own sampling and analytical strategy (exposure conditions, analytical treatment, quality control, PRC, calculation of TWAC, ...)

⇒ Choice to let expert lab. proceed as they are used to

4/ Some participants are very far away from the location of the in situ campaigns

⇒ They could either come and prepare their own PS before exposure or they send us the detailed procedure and let us prepare their own PS before exposure

N°6

Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## How to design the intercomparison exercise ? (3)



### 5/ Choice of the molecules:

- o Selection of priority molecules (WFD, OSPAR, good ecological status)
- o Metals / Hydrophilic Organics / Hydrophobic Organics
- o Selection of pesticide metabolites
- o Detected in the selected sites
- o Possible to be sampled by PS
- o Possible to be analysed by central lab.

### 6/ Choice of the tools:

- o Cover the most known tools: DGT, SPMD, POCIS
- o Let the possibility for other tools to be compared (chemcatcher, SR, MESCO, ...)

### 7/ Choice of the sites:

- o to test the influence of various physico-chemical field conditions for some tool/molecule/site ☞ marine and continental water sites
- o In relatively contaminated area to be sure to quantify the studied pollutants
- o Well known by organising lab.
- o Easy to access, protected from vandalism

N°7

Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## 24 expert laboratories participated

← 11 national and 13 international lab. (Czech republic,

Germany, Italy, Netherlands, Norway, Slovakia, Spain, Sweden, United Kingdom, United States)



|  |   |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• AZTI-Foundation (ES).</li> <li>• BRGM (FR).</li> <li>• Cefas (UK).</li> <li>• Cemagref (FR).</li> <li>• Deltares/TNO (NL).</li> <li>• Ecole des Mines d'Alès (FR).</li> <li>• EDF R&amp;D/LNHE (FR).</li> <li>• Environment Agency, National Laboratory Service (UK).</li> <li>• IFREMER (FR).</li> <li>• Labaqua (ES).</li> <li>• ALS Scandinavia AB (SW), LEESU (FR).</li> <li>• LPTC Bordeaux (FR).</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Marine Scotland - Science (UK).</li> <li>• NIVA (NO).</li> <li>• T. G. Masaryk Water Research Institute, Public Research Institution (CZ).</li> <li>• UFZ - Department of Ecological Chemistry, Helmholtz Centre for Environmental Research (DE).</li> <li>• Università di Cagliari (IT).</li> <li>• University of Rhode Island (USA).</li> <li>• Water Research Institute (SK)</li> </ul> |
|--|---|

N°8

Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## Various tools and exposure systems



- Exposure system (cage or support): Commercially available or home made
- PS and main characteristics:

| Substances | Tools and main characteristics  |
|------------|---|
| Metals     | <ul style="list-style-type: none"> <li>* DGT: binding agent (Chelex-100) with open pore or restrictive diffusive gels (thickness: 0.8 mm)</li> <li>* Chemcatcher (metals)</li> </ul>  |
| PAHs       | <ul style="list-style-type: none"> <li>* SPMD: standard, 460 cm<sup>2</sup></li> <li>* LDPE: from 390 to 490 cm<sup>2</sup></li> <li>* Chemcatcher (apolar), C18 : 15,9 and 17,4 cm<sup>2</sup></li> <li>* SR : 5, 160 et 600 cm<sup>2</sup></li> <li>* MESCO : LDPE membrane, silicone phase</li> <li>* CFIS (PDMS)</li> </ul> |
| Pesticides | <ul style="list-style-type: none"> <li>* POCIS: both pesticide and pharmaceutical configurations</li> <li>* Chemcatchers (polar), C18, SDB-XC and SDB-RPS: 15,9 cm<sup>2</sup></li> <li>* SR: 5 cm<sup>2</sup></li> <li>* MESCO: cellulose membrane, silicone phase</li> </ul>  |

SR: PDMS sheet

N°9

Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## Various sampling and analytical procedures



- Quality controls (those not set by the organizers):
  - Laboratory PS blank or not
  - Internal surrogates or not
  - Correction from field blanks or not
- To calculate TWAC :
  - Rs for organic chemicals: From literature or determined by the participant
  - Various models applied
- Analytical procedures:
  - Metals: ICP-MS or GF/AAS
  - Organic:
    - ◆ purification or not
    - ◆ GC-MS, GC/MS/MS or HPLC/MS/MS, HPLC/fluor
- PRC used or not

N°10

Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## Target substances



- Metals (8) : Cd\*‡, Ni\*, Pb\*‡, Zn<sup>Ⓟ</sup>, Cu<sup>Ⓟ</sup>, Mn, Co, Cr<sup>Ⓟ</sup>
- PAHs (16 EPA): naphthalene\*, acenaphtylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene‡, anthracene\*‡, fluoranthene\*‡, pyrene‡, benzo(a)anthracene‡, chrysene‡, benzo(b)fluoranthene\*, benzo(a)pyrene\*‡, benzo(k)fluoranthene\*, benzo(ghi)perylene\*‡, dibenzo(ah)anthracene, indeno(1,2,3-c,d)pyrene\*‡
- Pesticides (9) : acetochlor, alachlor\*, atrazine\* and metabolites (DEA / DIA), diuron\*, isoproturon\*, simazine\*, S-metolachlor

Priority molecules : WFD\*  
 OSPAR ‡  
 Good  
 ecological status Ⓟ

N°11

Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## Exposure durations



| Pesticides  | PAHs  | Metals   |
|---|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• POCIS</li> <li>• SBSE</li> <li>• Chemcatcher</li> <li>• SR</li> <li>• MESCO</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• SPMD</li> <li>• LDPE</li> <li>• Chemcatcher</li> <li>• SR (PDMS sheet)</li> <li>• MESCO</li> <li>• CFIS</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• DGT</li> <li>• Chemcatcher</li> </ul> |
| ← 14 days   | ← 21 days   | ← 7 days   |

N°12

Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

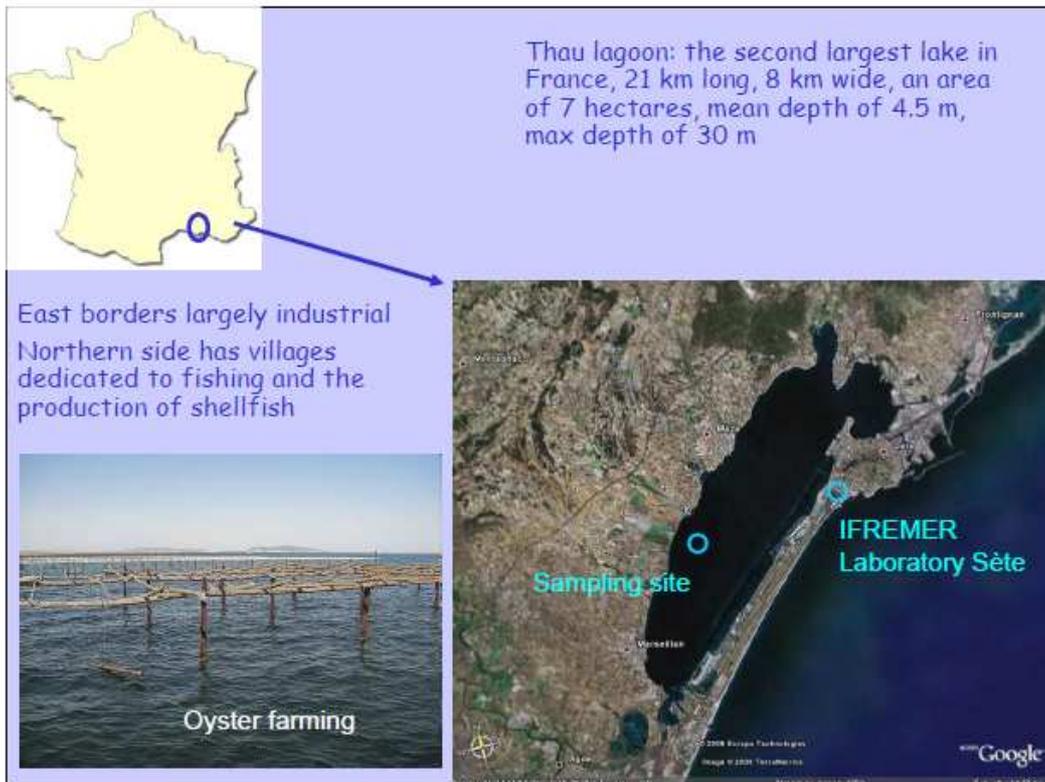
### 3 sampling sites

|                       |  |  |
|-----------------------|--|--|
| <b>Coastal waters</b> | <b>Thau (Hérault)</b><br>27th April-<br>18th May 2010<br>Pesticides,<br>PAHs and<br>metals |  |
| <b>River waters</b>   | <b>Beillant (Charente maritime)</b><br>27th May-<br>10th June 2010<br>Pesticides           |  |
|                       | <b>Ternay (Rhône)</b><br>17th June-<br>8th July 2010<br>PAHs and<br>metals                 |  |

## Thau site

(Hérault, France)

☞ PAH, Pesticides, Metals



## Thau site



- Lagoon waters : mean during exercise (usual annual ranges)
  - Temperature: 17.9°C (5-26°C )
  - Salinity: 37.6 PSU (34-39 )
  - Suspended solids: 0.89 mg/L
  - Flow velocity: 1.59 cm/s
  - Micropollutants concentrations in the dissolved phase:
    - ▶ Metals: > 500ng/L for Ni and Cu, ~60 ng/L for Co, < 20 ng/L for the others
    - ▶ pesticides and PAHs: < 3 ng/L
- Preparation of the PS before exposure in laboratory (at 5.5 miles from the exposure site, by boat)
- Description of the exposure area:
  - former site of oyster farming surrounded with shelf farming tables in action
  - A monitoring site of the French mussel watch program (IFREMER)

N°16

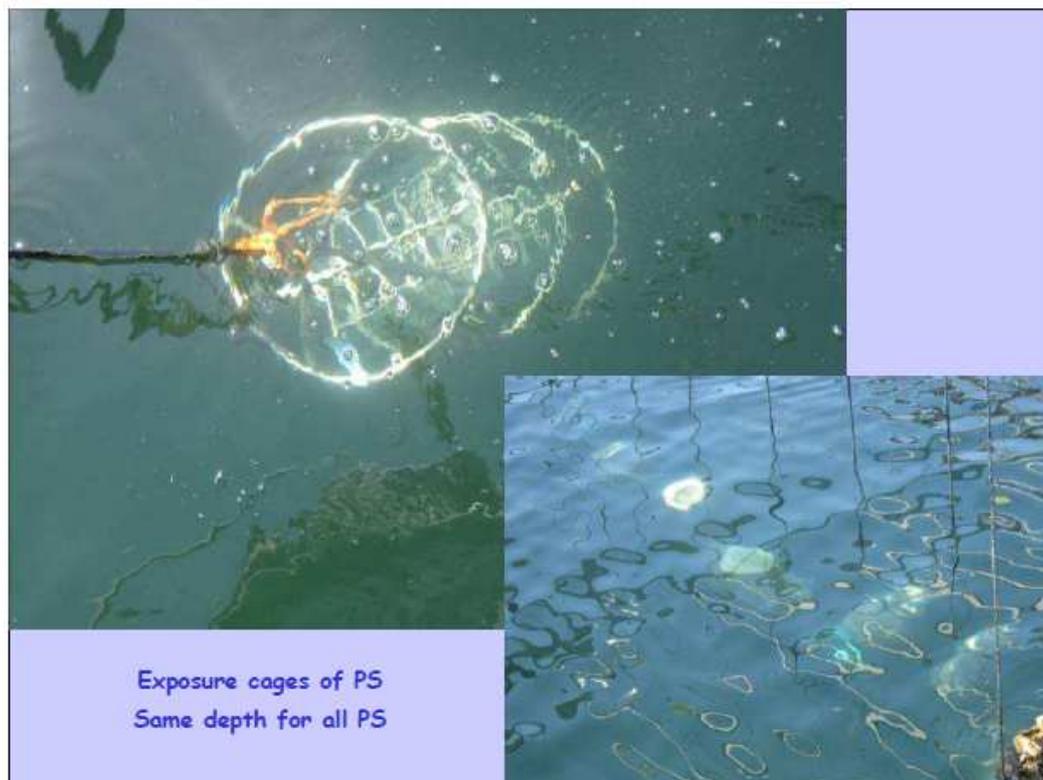
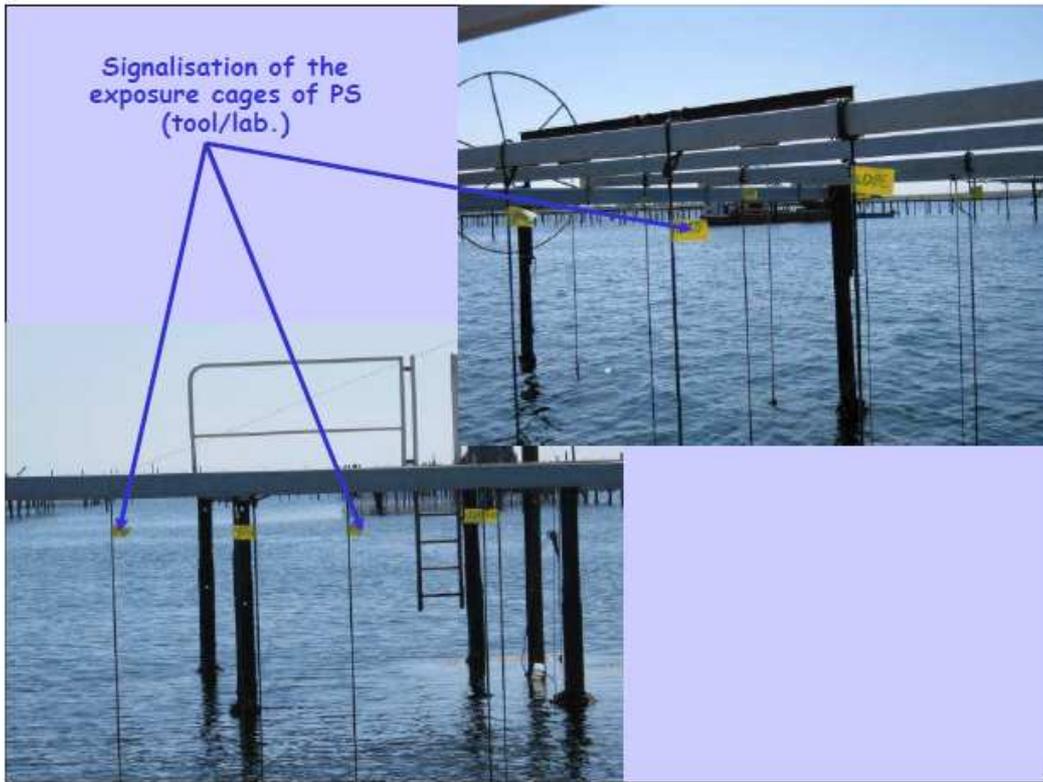
Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November



Former site of oyster farming



Rope to hang up the exposure cages of PS



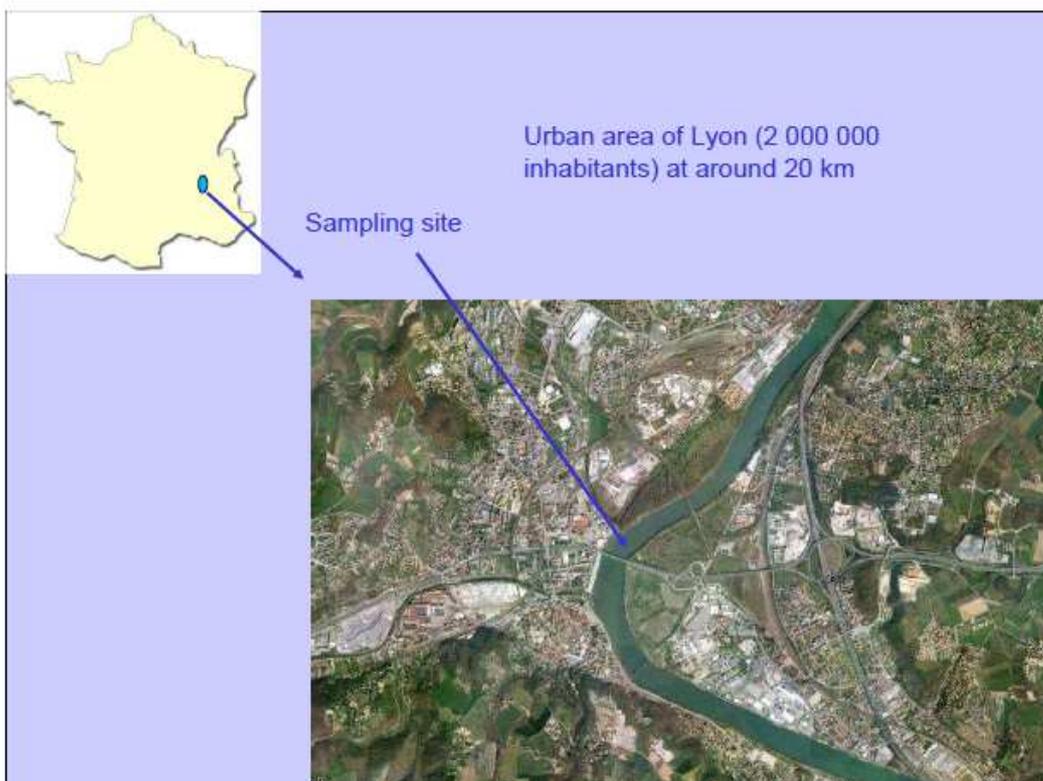


Preparation of the PS for exposure in laboratory  
(at 5.5 miles from the exposure site, by boat)



## Ternay site (south of Lyon, Rhône, France)

☞ PAH and Metals



## Ternay site

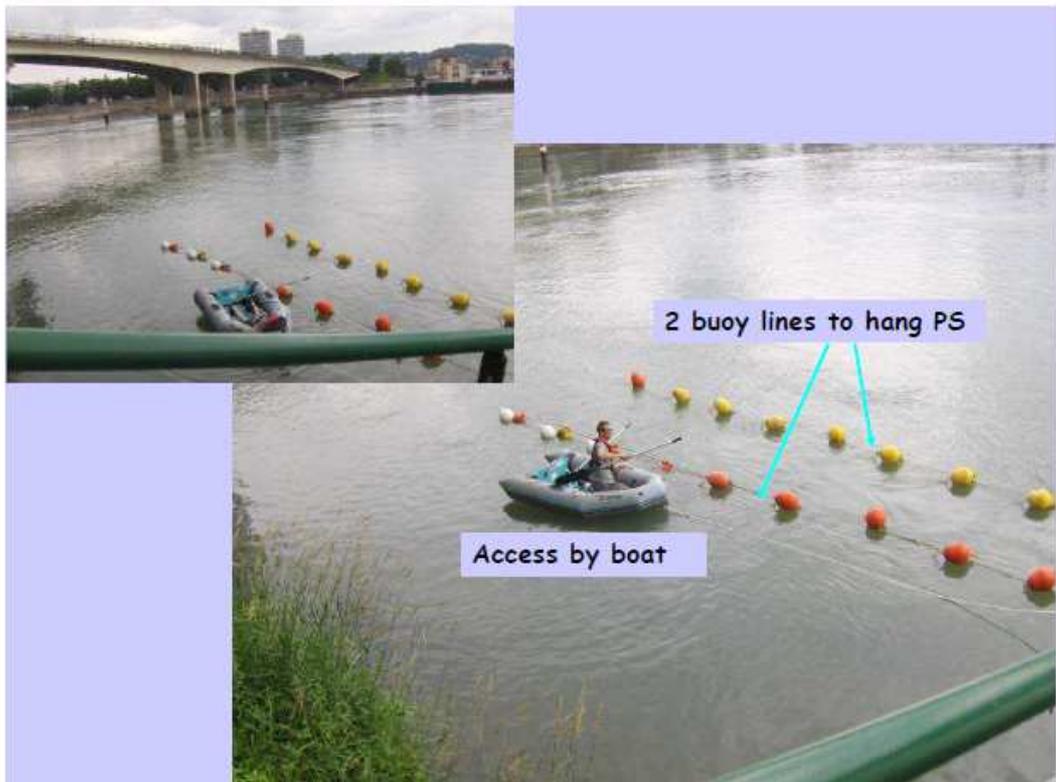


- Rhone river waters (mean  $\pm$  sd on the 3 weeks campaign)
  - Suspended solids:  $14,0 \pm 12,1$  mg/L (> Beillant > Thau)
  - Temperature:  $19,8 \pm 2,7$  °C
  - Flow velocity:  $0,217 \pm 0,078$  m/s (> Thau and Beillant)
  - Conductivity:  $389 \pm 28$   $\mu$ S/cm
  - Micropollutants mean concentrations in dissolved phase:  
(Metals: from 13 ng/L for Cd to 3.6  $\mu$ g/L for Mn; PAHs: < 5 ng/L)
- Preparation of the PS for exposure directly in situ, near the river Rhone (not in laboratory)
- Description of the sampling site:
  - An urban (2 000 000 inhabitants) and industrial area. The great Lyon is known for its chemical industry located between Lyon and the sampling site.
  - A Rhone river measurement station
  - PS located near the river bank

N°25

Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

---





Folding tables covered with aluminum foils



The exposure cages hung to the buoy lines

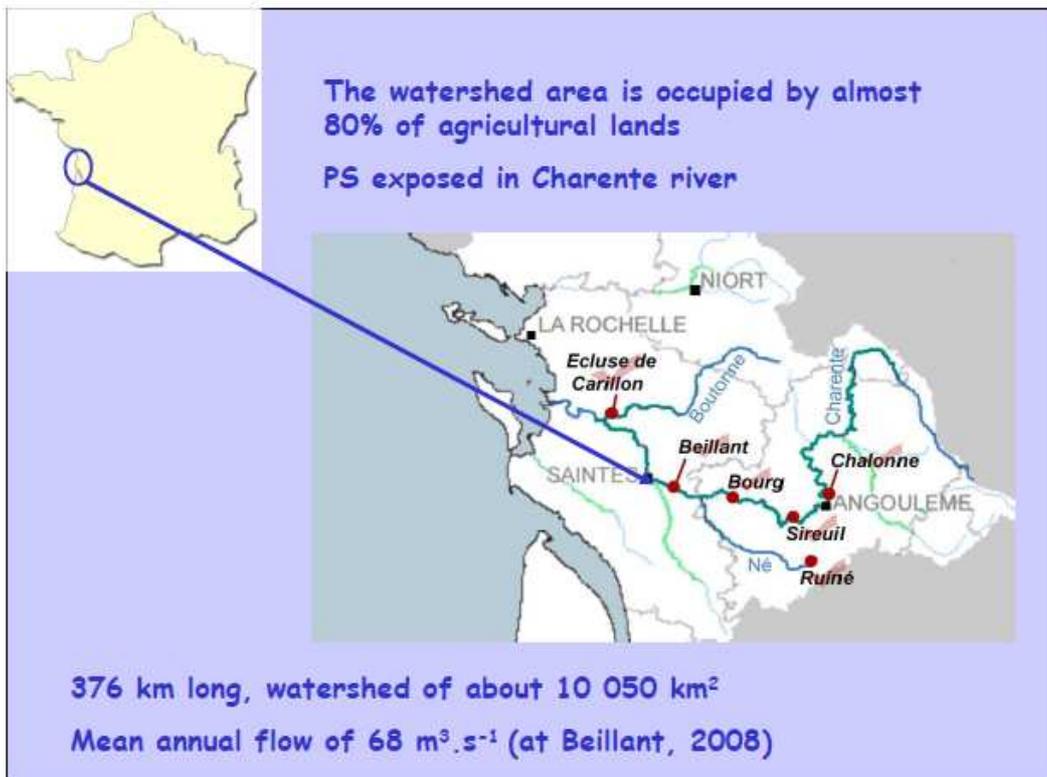


Exp. syst. for SR



## Beillant site (Charente maritime, France)

☞ Pesticides



## Beillant site

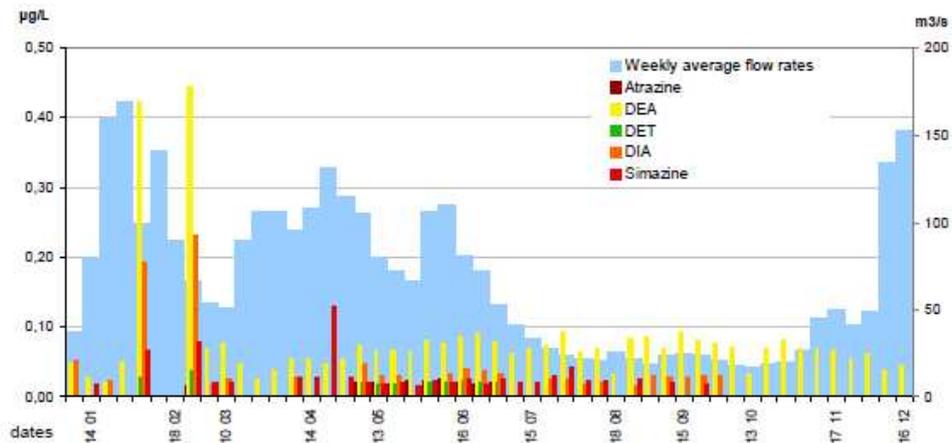


- Charente river waters (mean  $\pm$  sd on the 2 weeks campaign) :
  - Suspended solids:  $7 \pm 0.7$  mg/L
  - Temperature:  $19.4 \pm 1.1^\circ\text{C}$
  - Flow velocity: 0.01-0.02 m/s
  - Conductivity:  $539.8 \pm 10.8$   $\mu\text{Sm/cm}$
  - Pesticide mean concentrations in dissolved phase: 10 to 50 ng/L for DIA, MET, DEA, < LQ for others
- Preparation of the PS for exposure in laboratory (at 150 km from the exposure site)
- Description of the sampling site:
  - The watershed area is occupied by almost 80% of agricultural lands
  - A very well known site for Cemagref Bordeaux
  - PS located near the river bank

N°35

Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## Triazine concentrations (2008)

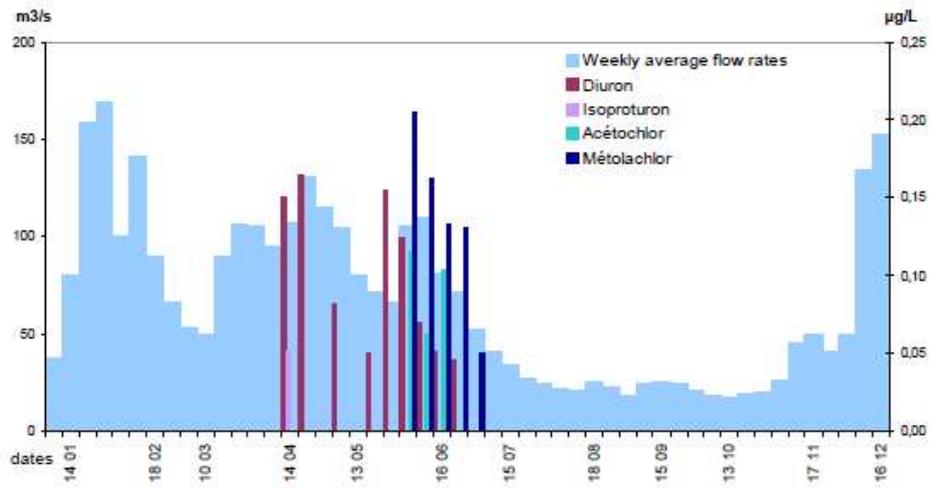


Background levels and low fluctuations of concentrations  
Metabolites (DEA and DIA) are generally more abundant than parent compounds

N°36

Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

# Phenylurea and chloroacetanilide concentrations (2008)



## Applications and detection typically during the spring

N°37

Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

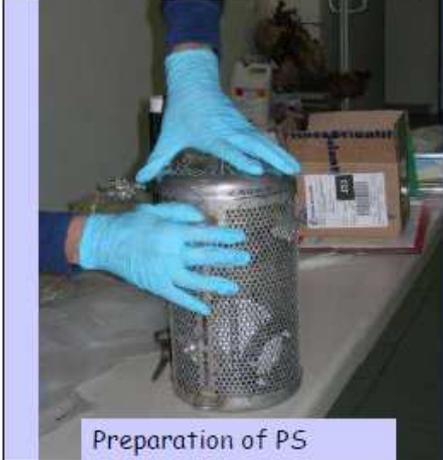


The Charente river at Beillant





The lab. at 150 km from the sampling site



Preparation of PS



Receipt of PS from participants



Access by boat...





## Other aspects:

- ☞ A web site
- ☞ Water monitoring
- ☞ Quality assurance

## A web site



- ☞ To register
- ☞ To collect results and information (sampling and analytical strategy) from participants

N°44

Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## 6 central lab. for water analysis



- BRGM (PAH at Ternay),
- Cemagref of Bordeaux (pesticides, physico-chemical parameters at Beillant),
- Cemagref of Lyon (metals, physico-chemical parameters at Ternay),
- EPOC-LPTC of Bordeaux (pesticides and PAHs at Thau site),
- IFREMER of Sète (physico-chemical parameters at Thau site),
- IFREMER of Nantes (LBCM) (metals at Thau site).

N°45

Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## Monitoring of the exposure water conditions



- Ionic composition
- pH, suspended matter, conductivity, salinity (for Thau), DOC, TOC, temperature, water velocity, pluviometry, discharge, dissolved oxygen (for Thau).
- Concentrations of the target compounds in the dissolved and total phases (spot sampling):

|                   | Beillant  | Ternay  | Thau   |
|-------------------|---|---|--|
| <b>Metals</b>     | /   | 50 mL<br>Direct analysis by ICP-MS<br>LQ from 0.01 for Cd to 0.5 for Zn                       | 500 mL<br>Danielson method (1982)<br>ICP-MS<br>LQ from 0.1 ng/L for Cd to 10 for Cu and Zn |
| <b>PAHs</b>       | /   | 5L samples<br>LLE (dichloromethane)<br>HPLC-Fluo<br>LQ: 0.4 ng/L except ACE and PHE at 2 ng/L | 2 L<br>SPE (C18)<br>GC-MS<br>LQ: 0.1 ng/L  |
| <b>Pesticides</b> | 50 mL samples<br>SPE (Oasis HLB)<br>HPLC-MS-MS<br>LQ from 10 to 20 ng/L | /   | 2L<br>SPE (Oasis HLB)<br>HPLC-MS-MS<br>LQ from 10 to 20 ng/L                               |

Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

---

## Quality controls and Quality assurance



- Each sampler exposed in triplicate
- 1 field blank per sampler and per site, participant are free to subtract or not this blank from their measurements
- A reference solution to evaluate the accuracy and precision of the instrumental analytical step
- Because of the design of the trial, implementation of QC based on reference PSs (spiked and then distributed to all participants) was not technically possible (too many different PSs studied).

N°47

Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November



- A questionnaire measuring satisfaction will be sent to you

N°48

Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

The authors thank the French National Agency for Water and Aquatic Environments (ONEMA) via AQUAREF for its financial support

N°49

*Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November*

*Thank you for your attention !!*

N°50

*Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November*

# QA/QC in the AQUAREF inter comparison exercise

S. Lardy-Fontan <sup>(7)</sup>, B. Lepot <sup>(8)</sup>, N. Mazzella <sup>(1)</sup>, D. Munaron <sup>(2)</sup>, C. Miège <sup>(3)</sup>, S. Schiavone <sup>(3)</sup>, C. Berho <sup>(4)</sup>, J-P. Ghestem <sup>(4)</sup>, C. Gonzalez <sup>(5)</sup>, J-L Gonzalez <sup>(6)</sup>, B. Lalere <sup>(7)</sup>, C. Tixier <sup>(9)</sup>, A. Togola <sup>(4)</sup>, M. Coquery <sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Cemagref, UR REBX, <sup>(2)</sup> Ifremer, LERLR, <sup>(3)</sup> Cemagref, UR MALY, 3 <sup>(4)</sup> BRGM, MMA, <sup>(5)</sup> Ecole des Mines d'Alès, <sup>(6)</sup> Ifremer, BE, <sup>(7)</sup> LNE, DMSI, <sup>(8)</sup> INERIS, <sup>(9)</sup> Ifremer, RBE-BE-LBCO

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

1

## Summary

1. Schedule from data-base conception to participant reporting
2. Position QA/QC in trial from basic concepts to final implemented strategy
3. Data-base overview
4. Statistical treatment
5. Reference solutions from conception to assignation of the final value
6. Presentation of results (QC solution A, field blank) and discussion
7. Conclusion and perspectives

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

2

# QA/QC in the AQUAREF inter comparison exercise

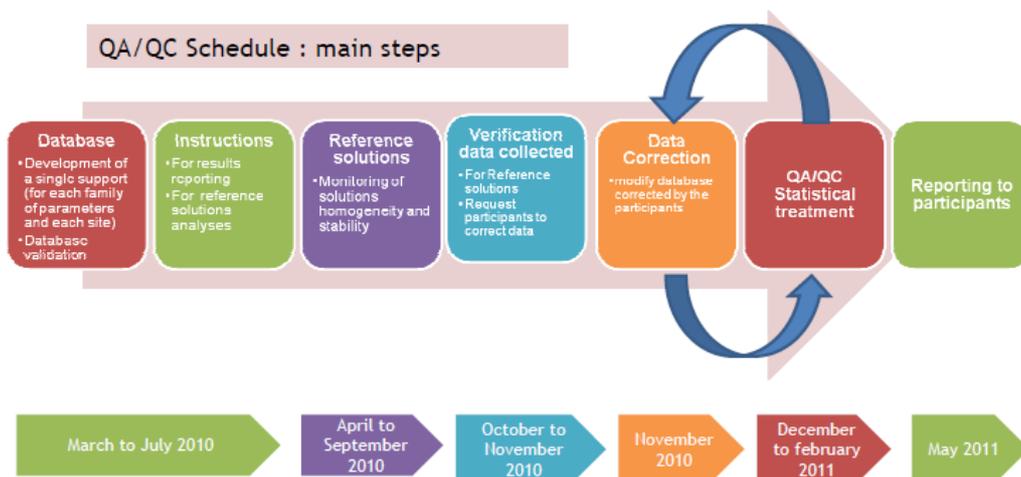
## Schedule From database conception to participant reporting

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

3

### General organization of the collaborative trial

 It is not a proficiency test



Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

4

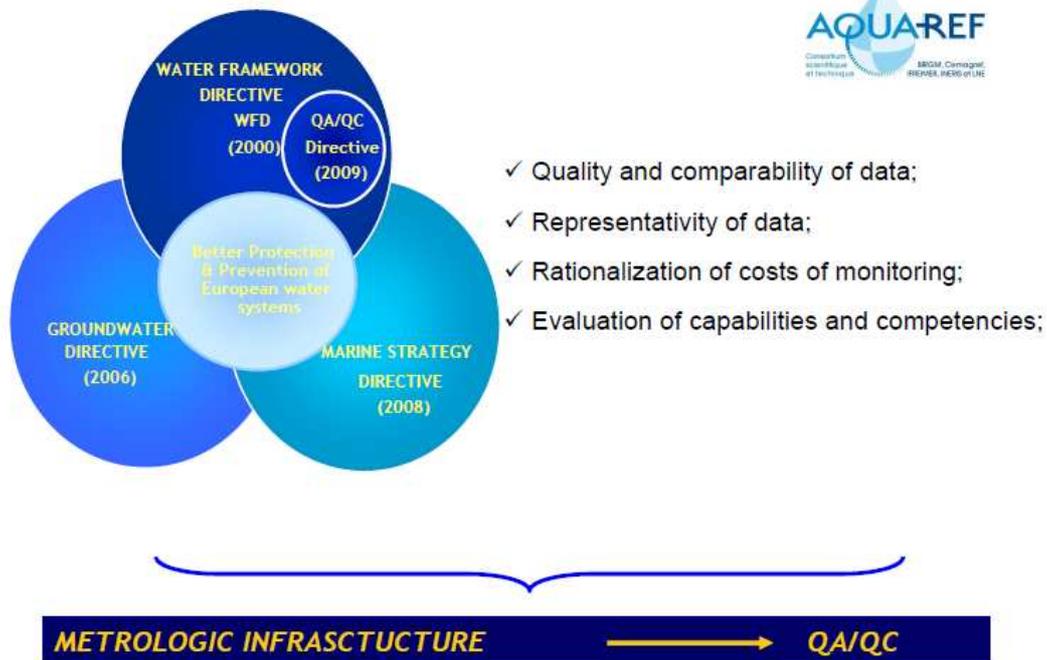
# QA/QC in the AQUAREF inter comparison exercise

## From basic concepts to the final implemented strategy

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

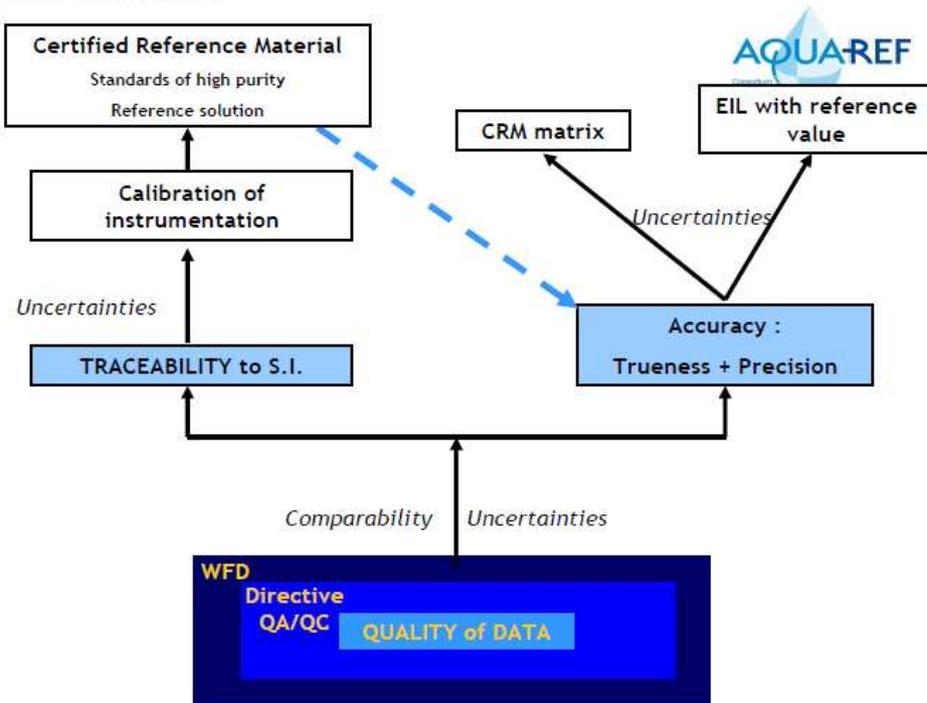
5

From basic concepts... (1)



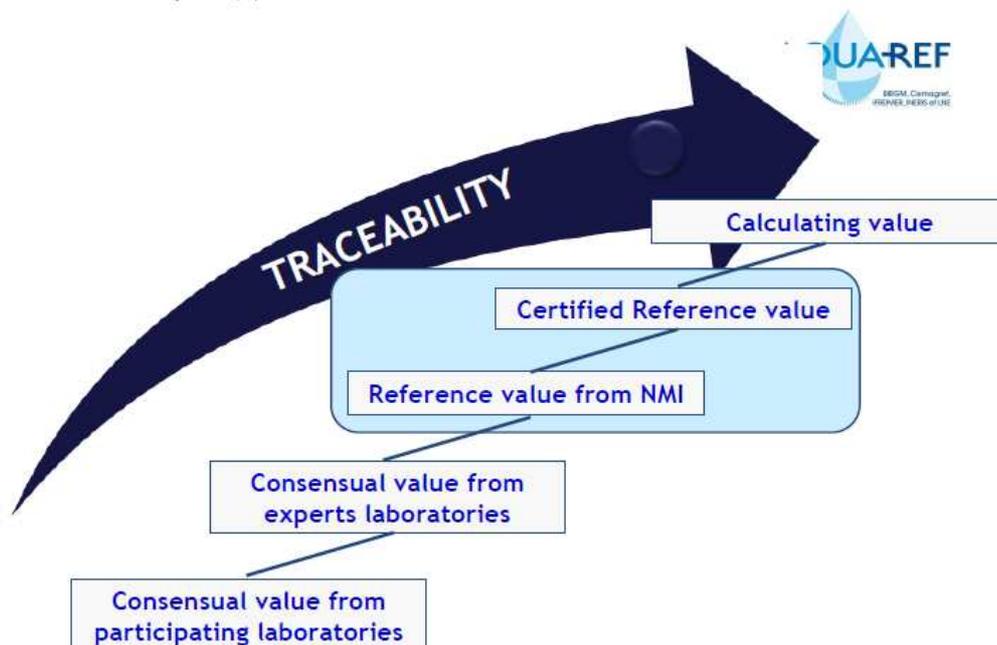
Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

From basic concepts... (2)



Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

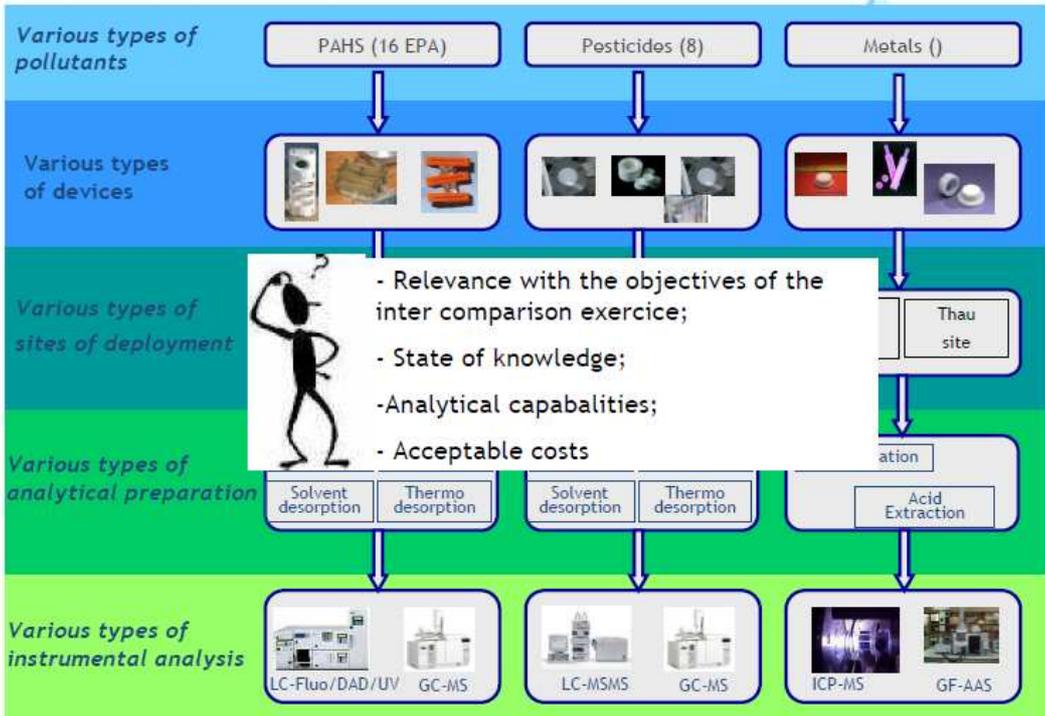
From basic concepts... (3)



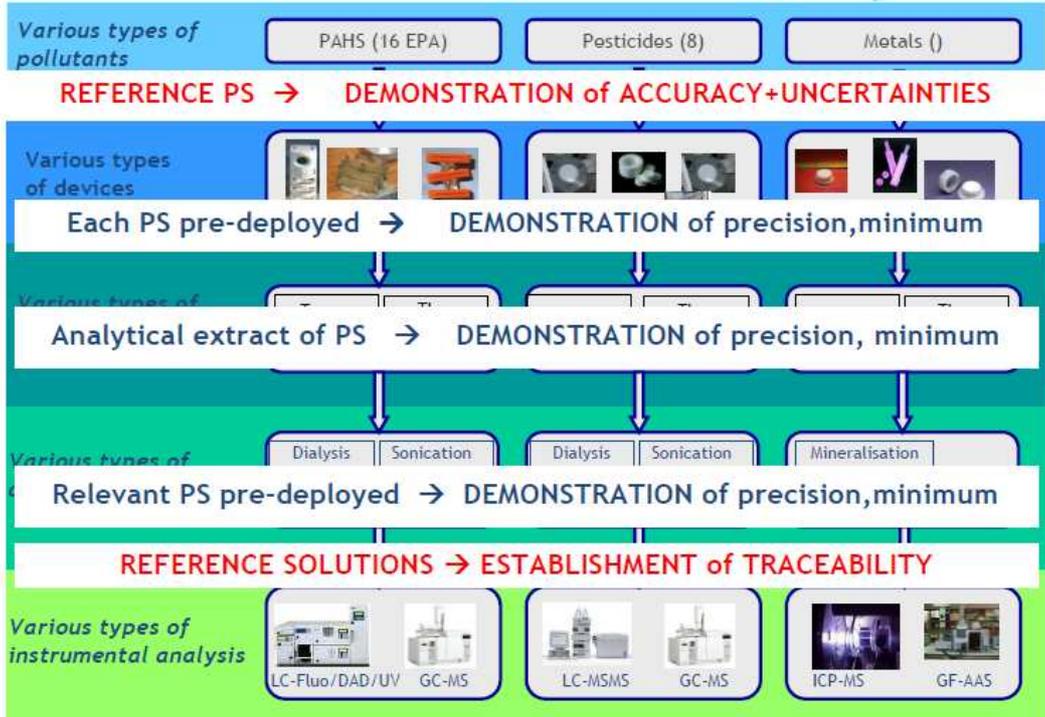
Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

From basic concepts ... (4)

**Measurement chains**



... To the final implemented QA/QC strategy (5)





## Data base Overview (1)

The screenshot shows the EIL (Essais Inter Laboratoires) website interface. At the top, there are logos for the French Republic and the AQUAREF consortium. The main header reads "EIL Essais Inter Laboratoires". Below this, there are navigation links for "Home", "Programmes", and "Help". The main content area features a section titled "INTERLABORATORY TRIAL PASSIVE SAMPLERS 2010". A yellow callout box highlights the URL [www.ineris.fr/eil/passivesamplers.php](http://www.ineris.fr/eil/passivesamplers.php). To the right, there is a "RESULTS REPORTING" section with a "TO ACCESS Login" form containing fields for "Password" and "Choose your list".

Personal login and password



13

## Data base Overview (2)

Transmission and validation Results

The screenshot shows the EIL website interface with a focus on data entry. A central "Welcome the questionnaire Passive samplers intercalibration" form is visible, with a "Meta data" label pointing to a table of data. Below this, there are two overlapping windows: "Results Form - Parameters / site" and "Values". A "Personal login and password" button is located at the bottom of the page.

Personal login and password



14

### Data base Overview (3)



Extraction database  
X File « DATA BRUT »

| Site / GC or sampler / unit                 | Parameter    | Personal Identification Participant | Value 1 | Value 2 | Value 3 | Value 4 | Metadata (40 colon for metadata) |
|---|--------------|-------------------------------------|---------|---------|---------|---------|----------------------------------|
| ETANG THAU - PAH - Solution A en µg/ml      | Acenaphthene | 10101                               | 2.15    | 2.08    | 2.1     | 2       |                                  |
| ETANG THAU - PAH - Solution A en µg/ml      | Acenaphthene | 10102                               | 2.15    | 2.08    | 2.1     | 2       |                                  |
| ETANG THAU - PAH - Solution A en µg/ml      | Acenaphthene | XXXXX                               |         |         |         |         |                                  |
| TERNAY - PAH - Solution A en µg/ml          | Acenaphthene | 10101                               | 2.15    | 2.08    | 2.1     | 2       |                                  |
| TERNAY - PAH - Solution A en µg/ml          | Acenaphthene | 10102                               | 2.15    | 2.08    | 2.1     | 2       |                                  |
| TERNAY - PAH - Solution A en µg/ml          | Acenaphthene | XXXXX                               |         |         |         |         |                                  |
| TERNAY - pesticides - Solution A en µg/ml   | Diuron       | 10101                               | 2.15    | 2.08    | 2.1     | 2       |                                  |
| TERNAY - pesticides - Solution A en µg/ml   | Diuron       | 10102                               | 2.15    | 2.08    | 2.1     | 2       |                                  |
| TERNAY - pesticides - Solution A en µg/ml   | Diuron       | XXXXX                               |         |         |         |         |                                  |
| BEILLANT - pesticides - Solution A en µg/ml | Simazine     | 10101                               | 2.15    | 2.08    | 2.1     | 2       |                                  |
| BEILLANT - pesticides - Solution A en µg/ml | Simazine     | 10102                               | 2.15    | 2.08    | 2.1     | 2       |                                  |
| BEILLANT - pesticides - Solution A en µg/ml | Simazine     | XXXXX                               |         |         |         |         |                                  |

15

### Data base Overview (4)



| Site / GC or sampler / unit        | Parameter    | Personal Identification Participant | Value 1 | Value 2 | Value 3 | Value 4 | Metadata (40 colon for metadata) |
|------------------------------------|--------------|-------------------------------------|---------|---------|---------|---------|----------------------------------|
| TERNAY - PAH - Solution A en µg/ml | Acenaphthene | 10101                               | 2.15    |         |         | 2       |                                  |
| TERNAY - PAH - Solution A en µg/ml | Acenaphthene | 10102                               |         |         |         | 2       |                                  |
| TERNAY - PAH - Solution A en µg/ml | Acenaphthene | XXXXX                               |         |         |         |         |                                  |

Each File, XLS « DATA BRUT »

Assigned value of solution A Robust Approach

| Paramètre en µg/ml     | robust mean | robust standard deviation | robust skewness | robust kurtosis | Standard deviation laboratory | Standard deviation laboratory | Proportionality at % | Reproducibility at % |
|------------------------|-------------|---------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------|
| Berlos_A_pyrene        | 2.364       | 0.958                     | 0.303           | 0.113           | 0.936                         | 4.0%                          | 39.9%                |                      |
| Berlos_B_pyrenanthrene | 2.270       | 0.725                     | 0.205           | 0.128           | 0.718                         | 5.3%                          | 32.2%                |                      |
| Berlos_C_pyrenanthrene | 2.354       | 0.813                     | 0.305           | 0.107           | 0.810                         | 6.2%                          | 27.8%                |                      |
| indMid_1_2_3_4_pyrene  | 2.256       | 1.190                     | 0.372           | 0.067           | 1.189                         | 4.0%                          | 53.3%                |                      |
| Acenaphthene           | 2.006       | 0.441                     | 0.134           | 0.040           | 0.441                         | 2.4%                          | 32.1%                |                      |
| Anthracene             | 1.954       | 0.412                     | 0.122           | 0.050           | 0.411                         | 2.5%                          | 21.2%                |                      |
| Berlos_g_h_pyrene      | 2.297       | 1.233                     | 0.374           | 0.112           | 1.232                         | 5.8%                          | 53.8%                |                      |
| Fluoranthene           | 2.002       | 0.380                     | 0.115           | 0.069           | 0.385                         | 4.5%                          | 19.7%                |                      |
| Fluorene               | 2.004       | 0.465                     | 0.136           | 0.072           | 0.461                         | 3.2%                          | 23.3%                |                      |
| Naphthalene            | 2.115       | 0.520                     | 0.199           | 0.061           | 0.519                         | 2.8%                          | 24.7%                |                      |

16

# QA/QC in the AQUAREF inter comparison exercise

## Statistical treatment

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

17

### Statistical treatment of QC A (1)

- According to the standards and guidelines
  - ISO 13528 (2005) « Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons »
  - ISO 5725-5 (1998) « Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 5 : Alternative methods for the determination of the precision of the standard measurement method »
- Different approaches to determine the assigned value
  - Known values from formulation
  - Certified reference values
  - Reference values
  - Consensus values from expert laboratories
  - Consensus values from participants



With this approach, the assigned value is the robust average of the results reported by all the participants: No exclusion of participants

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

## Statistical treatment of QC A (2)

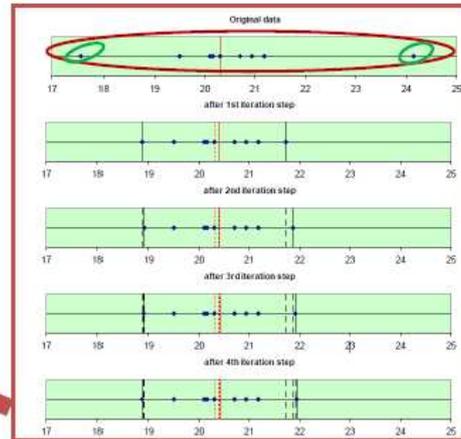
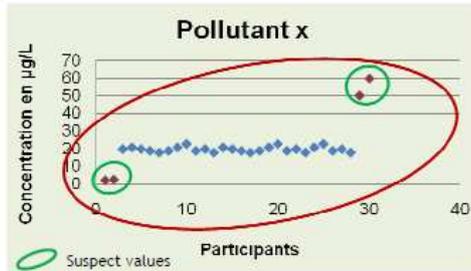
- Consensus values from participants



- Method implemented : Robust method



Calculate the assigned value and other statistical parameters from all data including those that might be deemed suspicious by an expert or a test for outliers. Data is processed to minimize the weight of suspect values, so that these do not significantly impact the result.



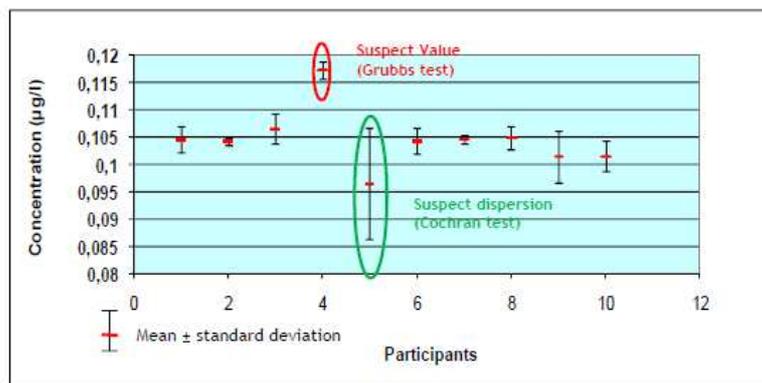
After x iteration  
For each parameter :  
✓ robust mean  
✓ robust standard deviation

## Statistical treatment of QC A (3)

- Research statistically different values



- Cochran test : is a test of the within-laboratory variability
- Grubbs test : is a test of between-laboratory variability



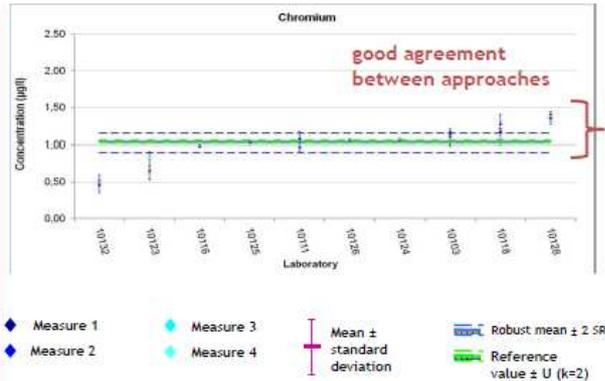
- Suspect values are studied to find correlation with
  - ✓ the implemented analytical strategies (metadata provided during the reporting)
  - ✓ the results of passive samplers measurements

## Statistical treatment of QC A (4)

- Comparison of the assigned value between :

|                        |   |   |
|------------------------|---|---|
| <b>Robust method</b>   | Based on consensus values from participants | Robust mean and Robust standard deviation |
| <b>Reference value</b> | Based on reference solution A               | Reference value and uncertainty (k=2)     |

- In order to identify :
  - ✓ a good agreement whatever the approach adopted
- Otherwise identify the possible reasons for non agreement
  - ✓ a common bias in the results of the laboratories,
  - ✓ biased participant method(s) or several biased laboratories



## Statistical treatment of QC A (5)

- This statistical treatment chosen for this trial was implemented

- ✓ Class of parameters and site

- ✓ PAH/Ternay
- ✓ PAH/EtangThau
- ✓ Pesticides/Beillant
- ✓ Pesticides/Ternay
- ✓ Metals/Ternay
- ✓ Metals/Etang Thau

Total for QC A  
 9 statistical treatments  
 were performed

- ✓ Class of parameters and all sites

- ✓ PAH/Ternay + Etang Thau
- ✓ Pesticides/Beillant + Ternay
- ✓ Metals/Ternay + Etang Thau

Last option was made possible because reference solution (sol A) was the same regardless of the site

# QA/QC in the AQUAREF inter comparison exercise

## Reference solutions: From conception to the assignation of the final value

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

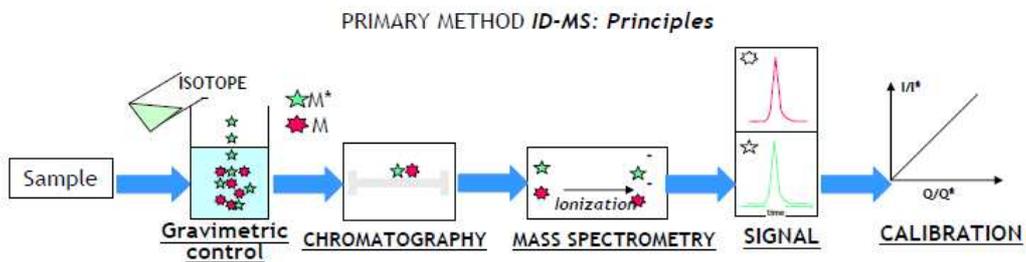
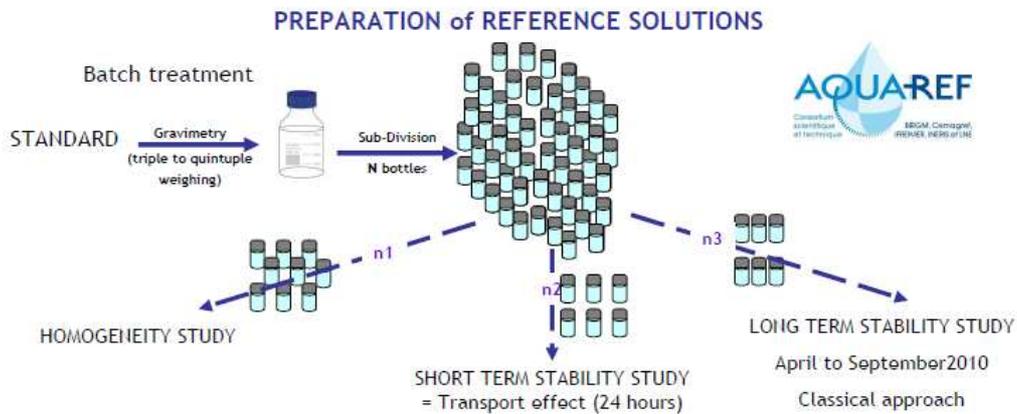
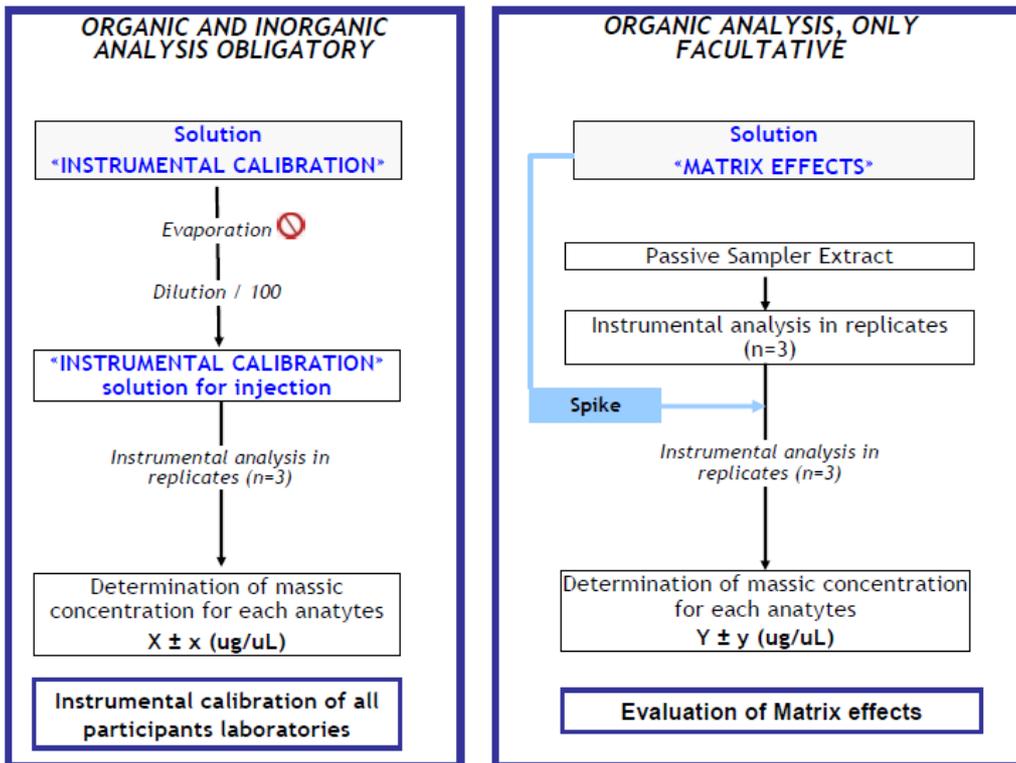
23

### Reference solutions: Summary

| TARGETS<br>EIL                   | PAHS (16 EPA)   | Pesticides (8)  | Metals (8)   |
|----------------------------------|---|---|--|
| TARGETS<br>REFERENCE<br>SOLUTION | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Benzo (a) Pyrene </li> <li>✓ Benzo (b) Fluoranthene </li> <li>✓ Benzo (g, h, i) Perylene </li> <li>✓ Benzo (k) Fluoranthene </li> <li>✓ Indeno (1,2,3-cd) Pyrene </li> <li>✓ Naphthalene </li> <li>✓ Fluoranthene </li> <li>✓ Anthracene </li> <li>✓ Fluorene</li> <li>✓ Acenaphthene</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Atrazine </li> <li>✓ Simazine </li> <li>✓ DEA</li> <li>✓ DIA</li> <li>✓ Diuron </li> <li>✓ Isoproturon </li> <li>✓ Alachlore </li> <li>✓ Acetochlore</li> <li>✓ Metolachlore</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Cadmium </li> <li>✓ Nickel </li> <li>✓ Lead </li> <li>✓ Zinc </li> <li>✓ Copper </li> <li>✓ Manganese</li> <li>✓ Cobalt</li> <li>✓ Chromium </li> </ul> |
| SOLVENT                          | Acetone   | Acetone   | Nitric Acid (2 %)  |
| MASSIC<br>CONC.                  | ≈ 2 µg / ml ind.  | ≈ 2 µg / ml ind.  | ≈ 1 µg / l ind.  |
| VOLUME                           | ≈ 1 ml  | ≈ 1 ml  | ≈ 100 ml   |

 WFD (33 Priority substances)

 Substances of the ecological status



Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, 1 November 23rd 2011

## METALS



| Element   | Reference Value<br>Massic concentration $\pm U$<br>(U expanded, k=2) |
|-----------|--|
| Cadmium   | 1.042 $\pm$ 0.012 $\mu\text{g/l}$                                    |
| Cobalt    | 1.005 $\pm$ 0.080 $\mu\text{g/l}$                                    |
| Chromium  | 1.040 $\pm$ 0.020 $\mu\text{g/l}$                                    |
| Copper    | 1.099 $\pm$ 0.044 $\mu\text{g/l}$                                    |
| Manganese | 1.002 $\pm$ 0.080 $\mu\text{g/l}$                                    |
| Nickel    | 1.035 $\pm$ 0.023 $\mu\text{g/l}$                                    |
| Lead      | 1.049 $\pm$ 0.015 $\mu\text{g/l}$                                    |
| Zinc      | 1.025 $\pm$ 0.071 $\mu\text{g/l}$                                    |

The study demonstrates :

- No inhomogeneity
- No instability

— — — ➔ Attribution of reference value with  $U < 10\%$

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

## PESTICIDES



|              | Reference Value<br>Massic concentration $\pm U$<br>(U expanded, k=2) |
|--------------|--|
| Alachlore    | 2.05 $\pm$ 0.09 $\mu\text{g/ml}$                                     |
| Acétochlore  | 1.97 $\pm$ 0.12 $\mu\text{g/ml}$                                     |
| DEA          | 1.89 $\pm$ 0.14 $\mu\text{g/ml}$                                     |
| DIA          | 2.04 $\pm$ 0.12 $\mu\text{g/ml}$                                     |
| Atrazine     | 1.99 $\pm$ 0.04 $\mu\text{g/ml}$                                     |
| Isoproturon  | 2.02 $\pm$ 0.08 $\mu\text{g/ml}$                                     |
| Diuron       | 2.03 $\pm$ 0.18 $\mu\text{g/ml}$                                     |
| Simazine     | 2.23 $\pm$ 0.1 $\mu\text{g/ml}$                                      |
| Métolachlore | 2.12 $\pm$ 0.14 $\mu\text{g/ml}$                                     |

The study demonstrates :

- No inhomogeneity
- No instability

— — — ➔ Attribution of reference value with  $U < 10\%$

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

## PAHs

|                          | Reference Value<br>Massic concentration $\pm$ U<br>(U expanded, k=2) |
|--------------------------|--|
| Naphthalene              | 1.96 $\pm$ 0.12 $\mu\text{g/ml}$                                     |
| Fluoranthene             | 1.97 $\pm$ 0.12 $\mu\text{g/ml}$                                     |
| Benzo (b) Fluoranthene   | 1.99 $\pm$ 0.12 $\mu\text{g/ml}$                                     |
| Benzo (k) Fluoranthene   | 1.93 $\pm$ 0.16 $\mu\text{g/ml}$                                     |
| Benzo (a) Pyrene         | 1.87 $\pm$ 0.12 $\mu\text{g/ml}$                                     |
| Indeno (1,2,3-cd) Pyrene | 1.73 $\pm$ 0.36 $\mu\text{g/ml}$                                     |
| Benzo (g, h, i) Perylene | 1.88 $\pm$ 0.32 $\mu\text{g/ml}$                                     |
| Acenaphthene             | 1.94 $\pm$ 0.12 $\mu\text{g/ml}$                                     |
| Anthracene               | 1.93 $\pm$ 0.48 $\mu\text{g/ml}$                                     |
| Fluorene                 | 1.93 $\pm$ 0.08 $\mu\text{g/ml}$                                     |



The study demonstrates :

- No inhomogeneity
- No instability

— — — ➔ Attribution of reference value with U < 10%, except for Anthracene, Benzo(ghi)perylene, Indeno(1,2,3-cd)pyrene

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011



# QA/QC in the AQUAREF inter comparison exercise

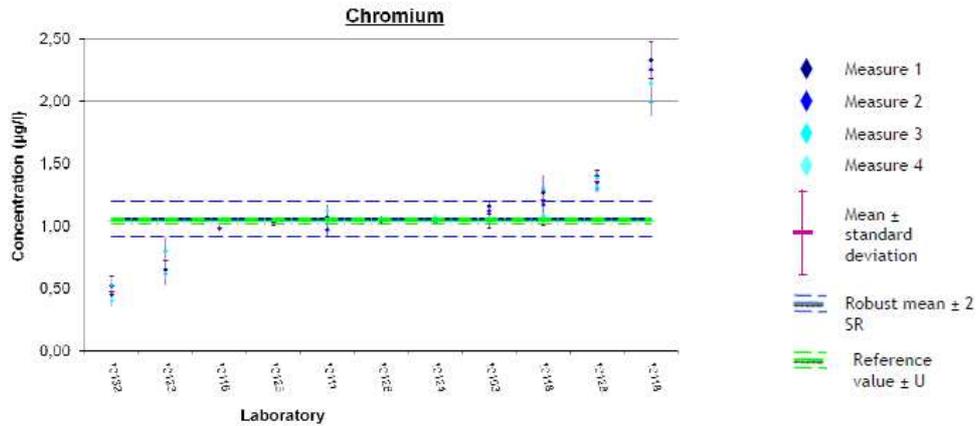
## Presentation of results, discussions

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

30

LABORATORY QUALITY CONTROL : REFERENCE SOLUTIONS FOR VERIFICATION OF INSTRUMENT CALIBRATION (1)

METALS



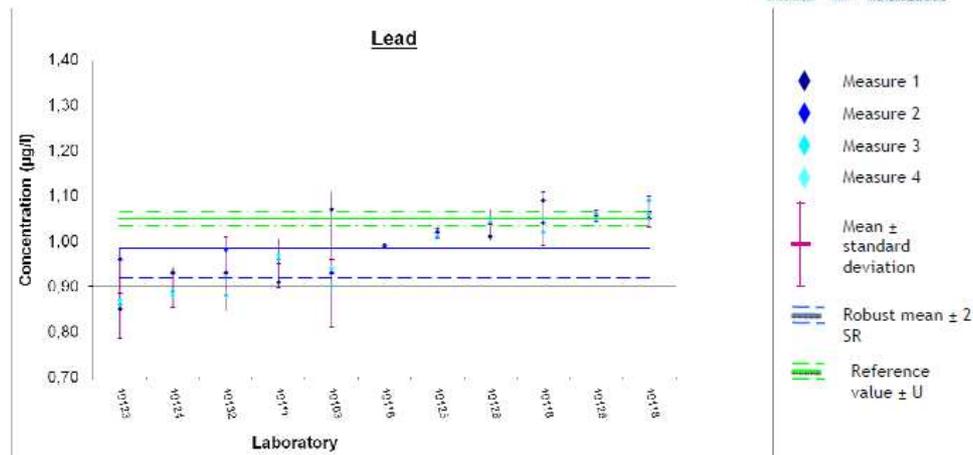
- Robust mean  $\approx$  reference value
- Accuracy : precision + trueness of measurements the general population

→ Mastery of participants

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

LABORATORY QUALITY CONTROL : REFERENCE SOLUTIONS FOR VERIFICATION OF INSTRUMENT CALIBRATION (2)

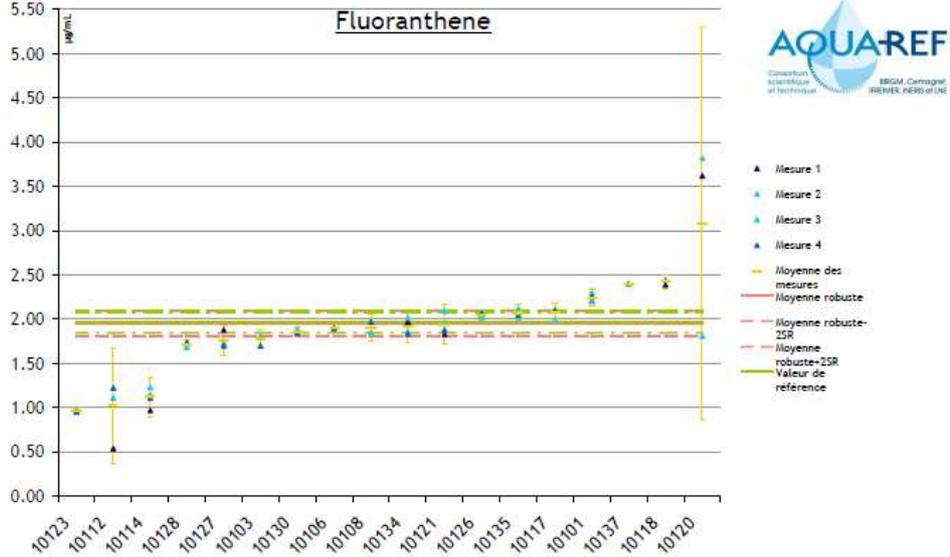
METALS



- No overlap between robust mean and reference value
- Lack of accuracy especially trueness : reference value needed in this case

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

PAHs



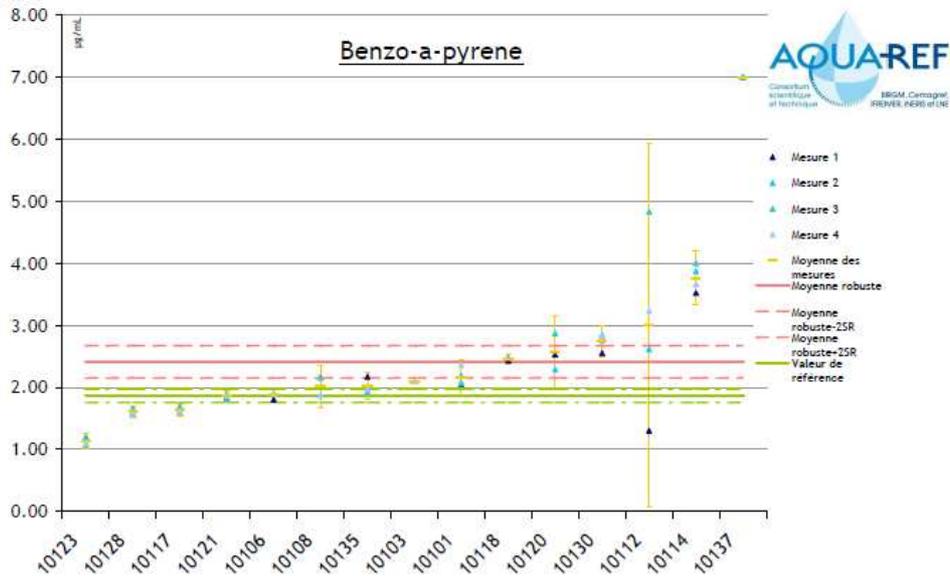
➤ Robust mean  $\approx$  reference value

➤ Accuracy : precision + trueness of measurements the general population

➔ Mastery of participants

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

PAHs

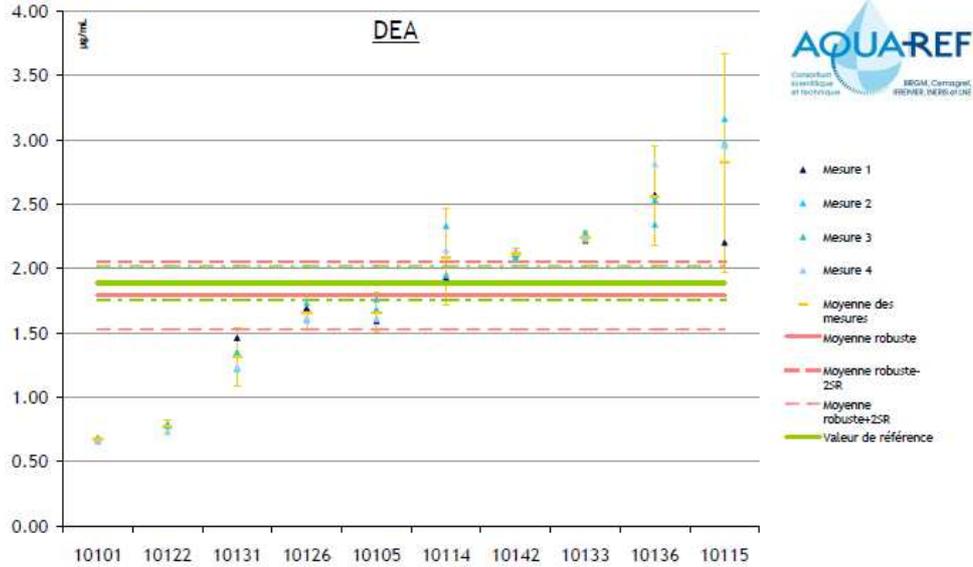


➤ No overlap between robust mean and reference value

➤ Lack of accuracy especially trueness : interest of reference value in such exercise

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

## PESTICIDES

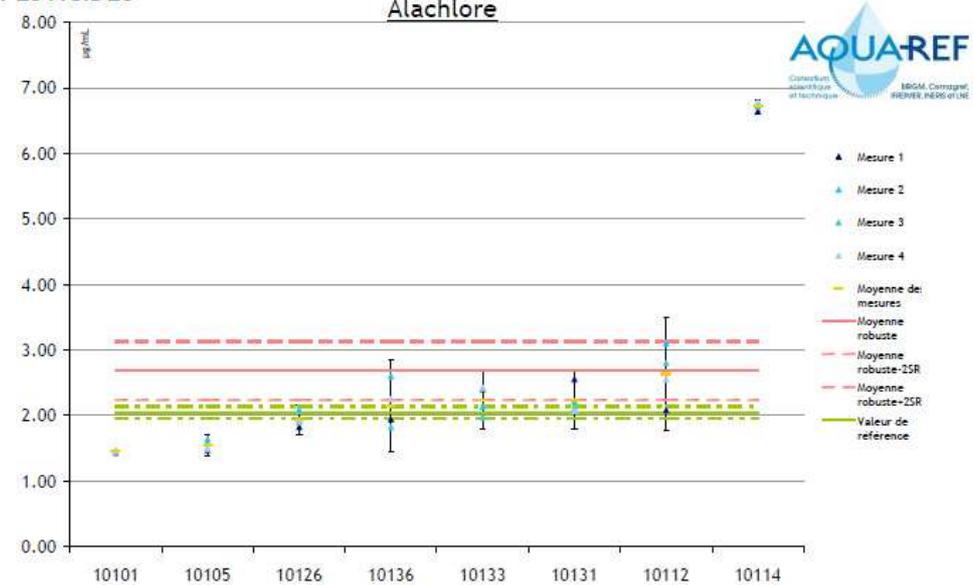


➤ Robust mean ≈ reference value

➤ Accuracy : precision + trueness of measurements the general population

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011 Mastery of participants

## PESTICIDES

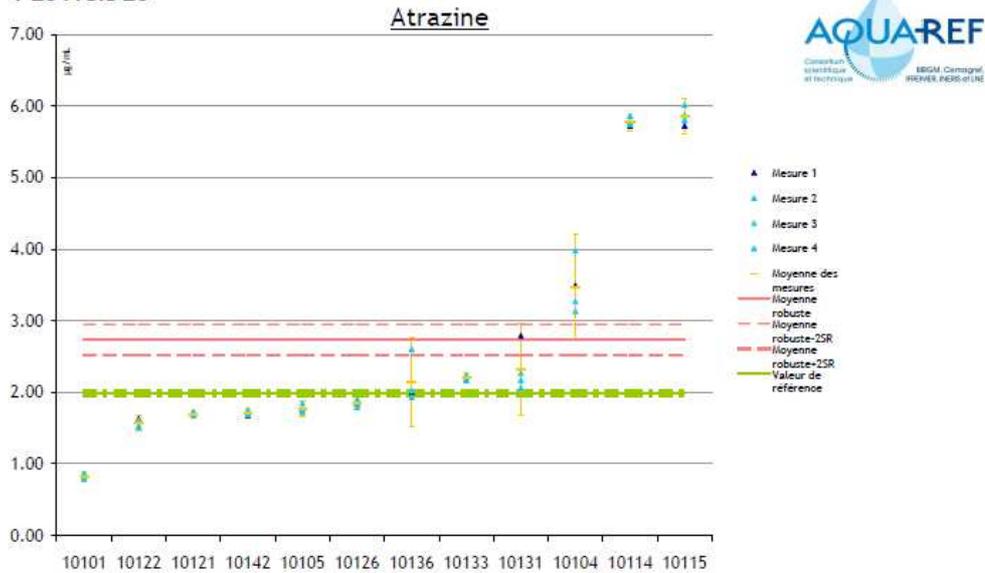


➤ No overlap between robust mean and reference value

➤ Lack of accuracy : interest of reference value in such exercise

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

## PESTICIDES



- No overlap between robust mean and reference value
- Lack of accuracy especially trueness : interest of reference value in such exercise

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

## FIELD QUALITY CONTROL : BLANK MEASUREMENTS (1/8 )

### METALS:



-Field blanks for metals display significant contamination depending on the element:

| TERNAY participants  |        | Field Blank |         |
|----------------------|--------|-------------|---------|
| Parameter ng/sampler | Mean   | Min         | Max     |
| Cadmium              | 1.86   | 0.02        | 20.80   |
| Chromium             | 3.62   | 0.80        | 9.10    |
| Cobalt               | 0.92   | 0.02        | 6.34    |
| Copper               | 6.31   | 1.06        | 26.00   |
| Manganese            | 3.94   | 0.09        | 8.80    |
| Nickel               | 9.42   | 0.51        | 65.00   |
| Lead                 | 3.63   | 0.05        | 33.97   |
| Zinc                 | 271.40 | 27.37       | 1300.00 |

| THAU participants    |        | Field Blank |         |
|----------------------|--------|-------------|---------|
| Parameter ng/sampler | Mean   | Min         | Max     |
| Cadmium              | 0.76   | 0.03        | 3.35    |
| Chromium             | 3.94   | 0.14        | 18.70   |
| Cobalt               | 0.28   | 0.02        | 0.06    |
| Copper               | 4.86   | 1.06        | 7.76    |
| Manganese            | 2.67   | 0.95        | 4.56    |
| Nickel               | 6.23   | 0.82        | 26.00   |
| Lead                 | 1.72   | 0.03        | 4.17    |
| Zinc                 | 788.49 | 18.00       | 3400.00 |



Discussed in the dedicated session p.m

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

FIELD QUALITY CONTROL : BLANK MEASUREMENTS (2/8 )



PESTICIDES:

-No field blanks positive except for one compound in one PS and in one site

→ Consistent with the physico-chemical properties of the selected molecules

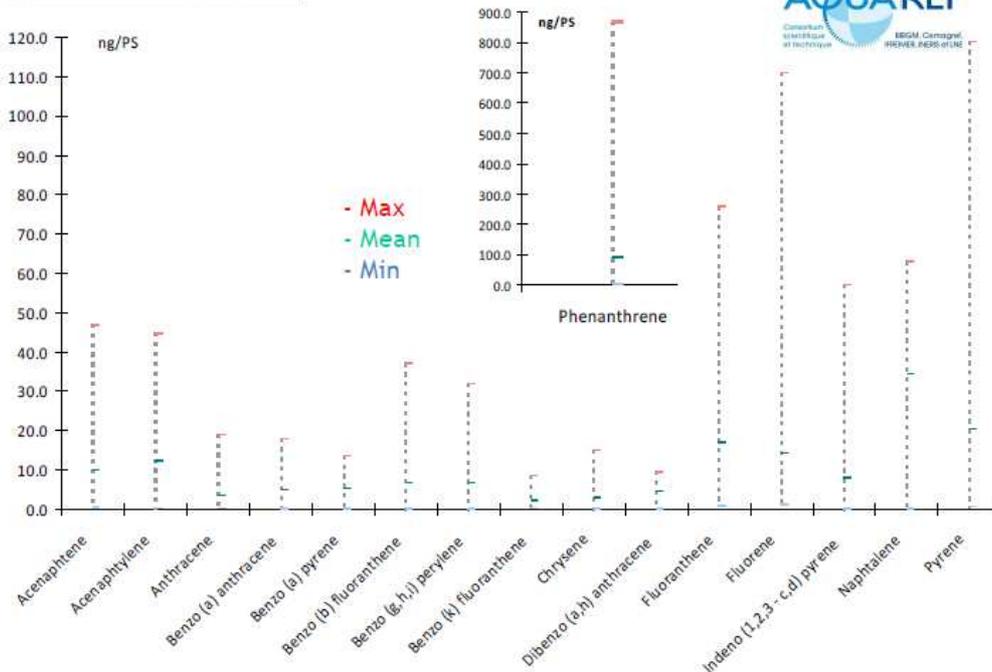


Focus on PAHs

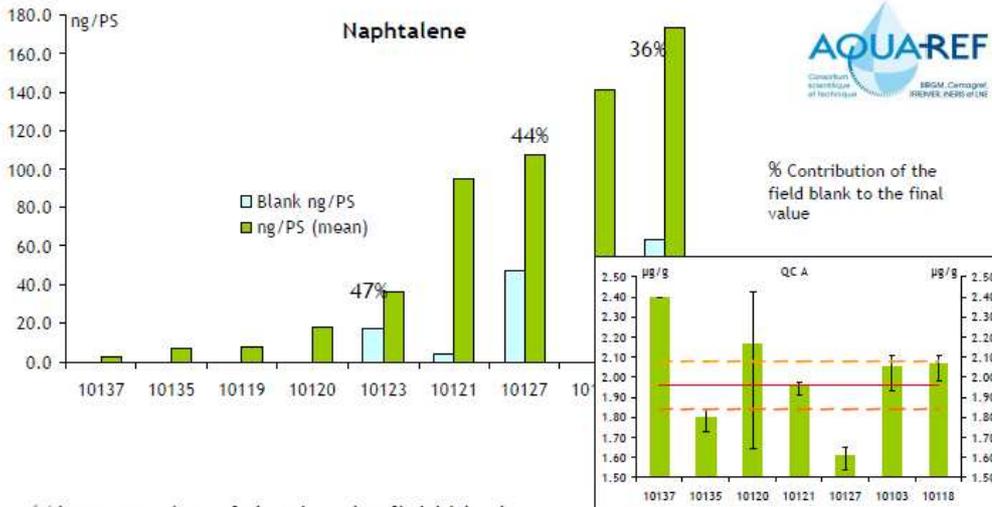
Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

FIELD QUALITY CONTROL : BLANK MEASUREMENTS (3/8 )

Case study1: PAH Ternay



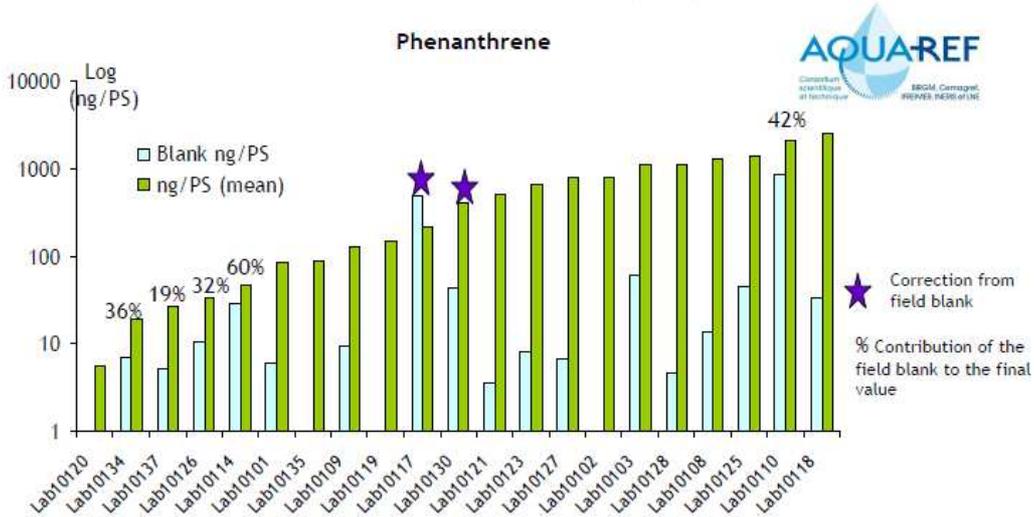
**FIELD QUALITY CONTROL : BLANK MEASUREMENTS (4/8 )**



- ✓ No correction of the data by field blanks
- ✓ Field blanks close to 50% of deployed PS
- ✓ No correlation with the type of PS, the type of extraction technique nor type of instrumental analysis, the quantification approach
- ✓ No clear correlation with the QC A results

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

**FIELD QUALITY CONTROL : BLANK MEASUREMENTS (5/8 )**

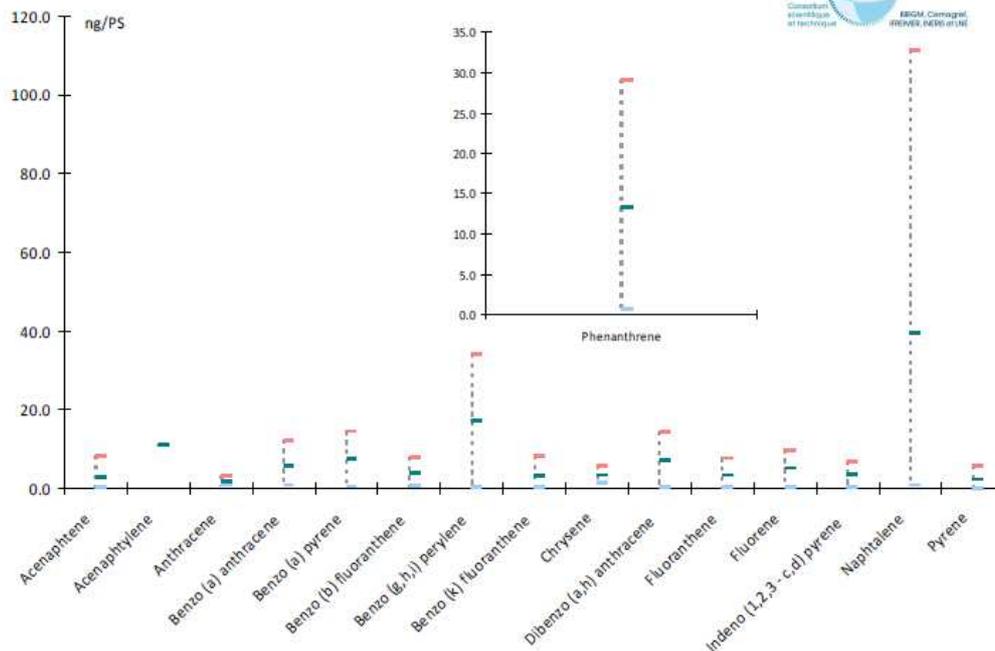


- ✓ No correction of the data by field blanks, except 2 labs.
- ✓ Field blanks close to 60% of deployed PS
- ✓ No correlation with the type of PS, the type of extraction technique nor type of instrumental analysis, the quantification approach

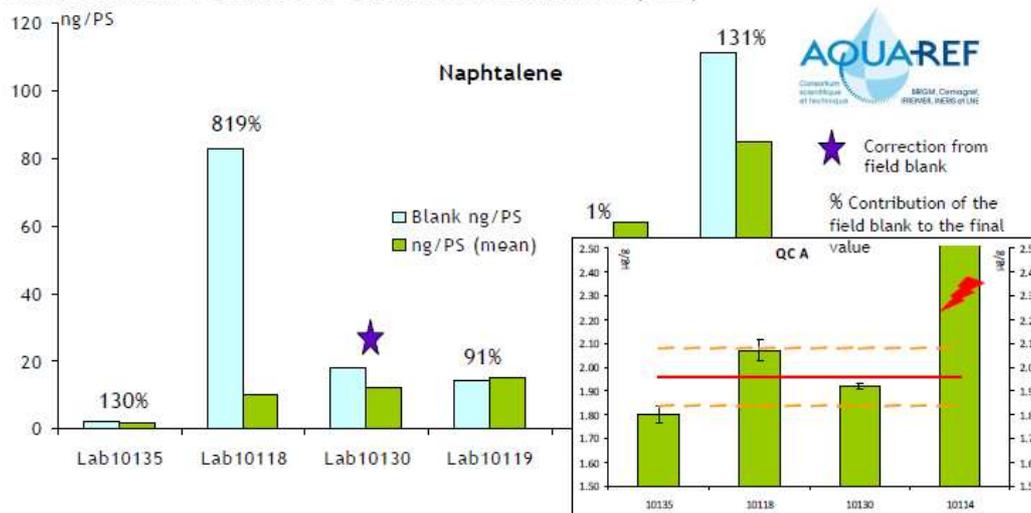
Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

## FIELD QUALITY CONTROL : BLANK MEASUREMENTS (6/8 )

### Case study 2: PAH Thau



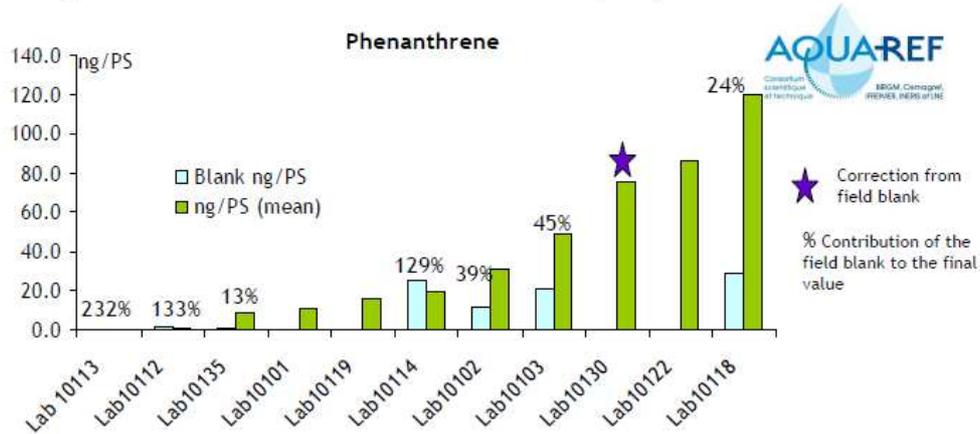
## FIELD QUALITY CONTROL : BLANK MEASUREMENTS (7/8 )



- ✓ No correction of the data by field blanks, except 1 lab.
- ✓ Field blanks close to 50% of deployed PS
- ✓ No correlation with the type of PS, the type of extraction technique nor type of instrumental analysis, the quantification approach
- ✓ No clear correlation with the QC A results

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

## FIELD QUALITY CONTROL : BLANK MEASUREMENTS (8/8 )



- ✓ No correction of the data by field blanks
- ✓ Field blanks > deployed PS
- ✓ No correlation with the type of PS, the type of extraction technique nor type of instrumental analysis or the quantification approach

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011



# QA/QC in the AQUAREF inter comparison exercise

## Conclusion and Perspectives

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

46

## Laboratory QC

- ✓ Results on reference solution (sol A) in accordance (in term of dispersion) with results of analytical intercomparison exercise in routine laboratories
- ✓ Systematic integration of control solution in analytical intercomparison exercise led to better evaluation of participants on results of these QC
- ✓ Interest of the reference value by comparison to the consensual value



## Field QC

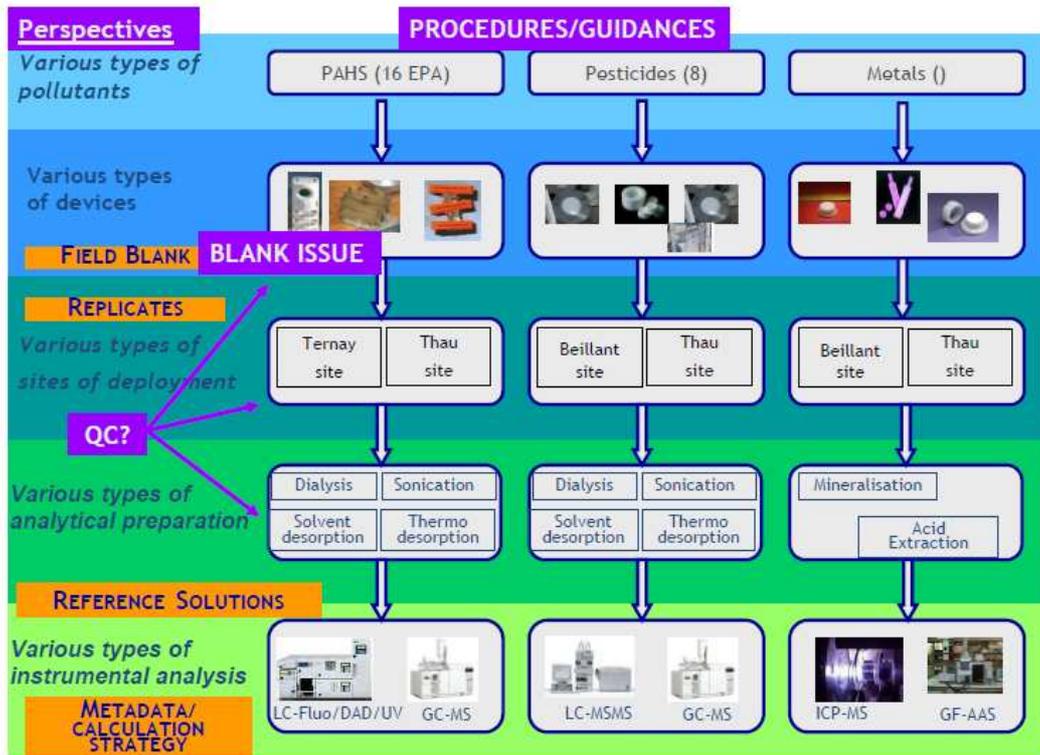
- ✓ Have to be taken into consideration
- ✓ Many issues not yet answered
  
- ✓ Importance of :
  - QA / QC (field and laboratory) with reference value
  - Replicat during deployment
  - Procedure (deployment and analysis)

Final Workshop - Passive Sampler Intercomparison Exercise, November 23rd 2011

47

- ✓ Importance of :
  - QA / QC (field and laboratory) with reference value
  - Replicat during deployment
  - Procedure (deployment and analysis)
  
- ✓ ISO 5667- Part 23: “Guidance on passive sampling in surface waters” published in February 2011
  - some aspects are to be completed light of these results
  - a procedure (deployment and analysis) for each type of passive sampler





## Final Workshop

### Passive Sampler Intercomparison Exercise

**C. Miège, N. Mazzella, S. Schiavone, A. Dabrin, M. Coquery:** Cemagref - Lyon, Bordeaux

**C Berho, J-P Ghestem:** BRGM - Orleans

**J-L Gonzalez, D Munaron, C. Tixier:** Ifremer - La Seyne/Mer, Sète, Nantes

**B. Lalere, S. Lardy-Fontan:** LNE - Paris

**B. Lepot:** INERIS - Paris

**C. Gonzalez:** EMA - Ales



1

## Results for Metals

A. Dabrin, J-P. Ghestem, J-L. Gonzalez, M. Coquery

2

## ▶ 10 expert laboratories



- 5 French and 5 other European countries laboratories (Italy, Spain, United Kingdom, Sweden, Norway)

- Various strategies :

- Standard commercial or home-made passive samplers (PSs) : DGT open pores, DGT restrictive pores, Chemcatcher
- With home-made exposure systems
- Analytical treatment
- Using diffusion coefficients/uptake rates from literature

3

## ▶ Passive samplers and exposure durations



### 8 metals

- Cadmium\*
- Chromium\*
- Lead\*
- Nickel\*
- Manganese
- Zinc\*
- Copper\*
- Cobalt

### devices

- DGT (Diffusive Gradient in Thin films)  
Open pores  
Restrictive pores  
Chelex-100
- Chemcatcher  
Empore chelating disk



← 7 days

*\*Priority substances (WFD)*

**\*Substances of the ecological status**

- Tools were exposed in triplicates and field blanks (brought to the field but not exposed in waters) were used

4

## ▶ Sampling sites

- 2 contrasted environments



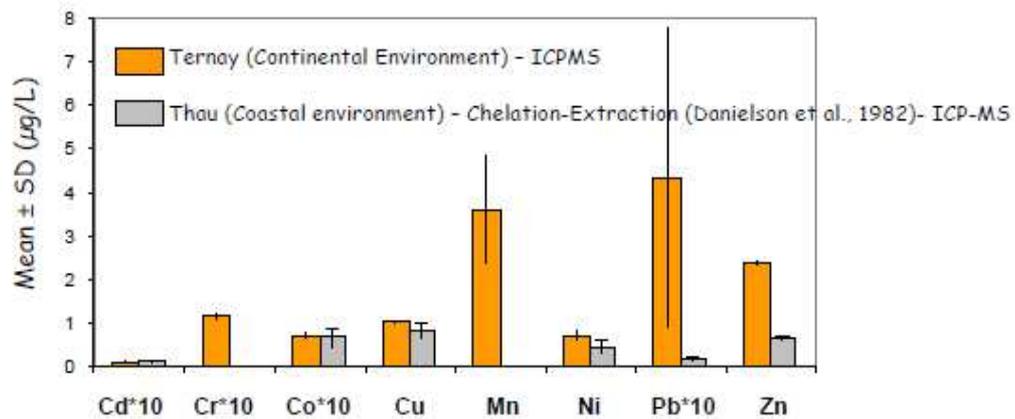
|                                       |   |  |
|---------------------------------------|---|--|
| <p><b>Coastal environment</b></p>     | <p><b>Thau Lagoon (Hérault)</b><br/>27 April-5 May 2010</p> |  <p><b>Former site of oyster farming</b></p> |
| <p><b>Continental environment</b></p> | <p><b>Rhône River Ternay site</b><br/>17-24 June 2010</p>   |    |

5

## ▶ Spot sampling concentrations



3 spot sampling :  
Start, during and at the end of the PSs deployment



6

## Comparison of passive sampling concentrations from various tools and laboratories



|                        | Ternay            | Thau | Nb results/ nb tools (%) |      |
|------------------------|-------------------|------|--------------------------|------|
| Number of participants | 10                | 6    |                          |      |
| Number of Tools        | 13                | 7    |                          |      |
| Metals                 | Number of results |      | Ternay                   | Thau |
| Cd                     | 12                | 7    | 92                       | 100  |
| Ni                     | 13                | 7    | 100                      | 100  |
| Pb                     | 12                | 6    | 92                       | 86   |
| Cu                     | 13                | 7    | 100                      | 100  |
| Cr                     | 11                | 7    | 85                       | 100  |
| Zn                     | 10                | 5    | 77                       | 71   |
| Co                     | 8                 | 6    | 62                       | 86   |
| Mn                     | 11                | 7    | 85                       | 100  |

- Two times more results were obtained for the exercise at Ternay site than Thau
- Tools were lost or some laboratories did not give results for some metals
- Percentage of results compared with the number of tools :
  - Ternay : from 62 to 100 %
  - Thau : from 71 to 100%

7

## Statistical data treatment and methodology



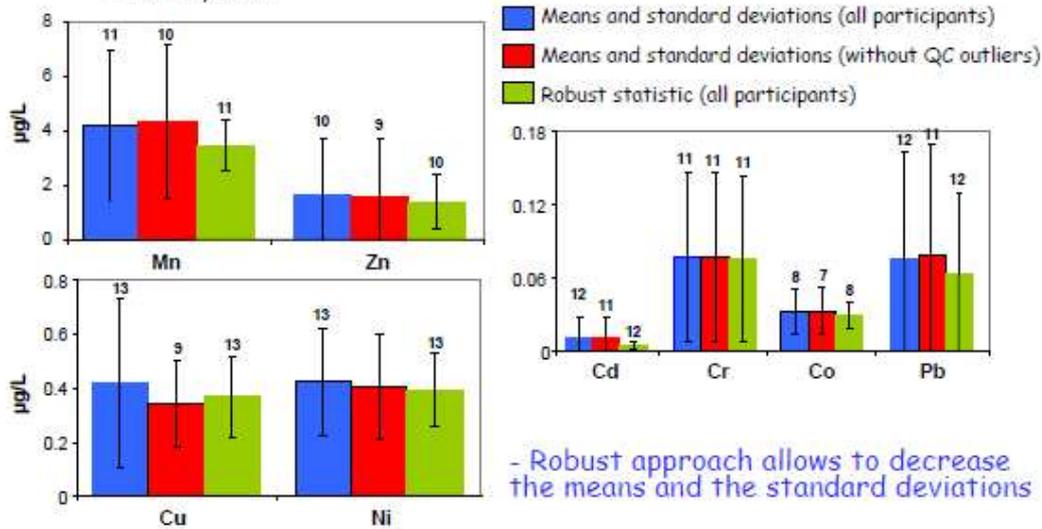
- Arithmetic means and reproducibility standard deviations  $S_R$  (ISO 5725-2)
- Robust statistics: ISO 5725-5
  - No exclusion from laboratories with outliers results
  - Data was processed to minimize the weight of suspect values
- Comparison of:
  - Arithmetic means and  $S_R$  with data of all lab.
  - Arithmetic means and  $S_R$  after elimination of QC outliers
  - Robust means ( $x^*$ ) and  $S_R$  with data of all lab.

8

## Water concentrations ( $\mu\text{g/L}$ ) for metals - passive samplers



• Ternay site:



9

## Data dispersion of passive samplers



| Metals | Passive sampler data                                |       |    |   |       |   | LQ Water $\mu\text{g/L}$                | SWIFT-WFD proficiency Testing Exercise (2006) |       |    |
|--------|---|-------|----|---|-------|---|---|---|-------|----|
|        | Ternay  |       |    | Thau  |       |   |   | Robust mean                                   | RSD % | n  |
|        | Robust mean $x^* \pm \text{SD}$ ( $\mu\text{g/L}$ ) | RSD % | n  | Robust mean $x^* \pm \text{SD}$ ( $\mu\text{g/L}$ ) | RSD % | n | $x^* \pm \text{SD}$ ( $\mu\text{g/L}$ ) |   |       |    |
| Cd     | $0.005 \pm 0.003$                                   | 58    | 12 | $0.027 \pm 0.025$                                   | 92    | 7 | 0.010                                   | $0.09 \pm 0.08$                               | 89    | 27 |
| Cr     | $0.076 \pm 0.070$                                   | 93    | 11 | $0.036 \pm 0.029$                                   | 80    | 7 | 0.050                                   | $1.73 \pm 1.57$                               | 91    | 36 |
| Cu     | $0.367 \pm 0.153$                                   | 42    | 13 | $0.233 \pm 0.1089$                                  | 47    | 7 | 0.050                                   | $4.15 \pm 1.66$                               | 40    | 42 |
| Mn     | $3.47 \pm 0.99$                                     | 28    | 11 | $7.48 \pm 2.646$                                    | 35    | 7 | 0.100                                   | $154 \pm 17$                                  | 11    | 47 |
| Ni     | $0.392 \pm 0.139$                                   | 35    | 13 | $0.261 \pm 0.1265$                                  | 48    | 7 | 0.050                                   | $1.85 \pm 1.40$                               | 75    | 32 |
| Pb     | $0.063 \pm 0.070$                                   | 112   | 12 | $0.021 \pm 0.012$                                   | 58    | 6 | 0.010                                   | $1.20 \pm 0.83$                               | 69    | 31 |
| Zn     | $1.40 \pm 1.10$                                     | 79    | 10 | $3.15 \pm 3.13$                                     | 99    | 5 | 0.500                                   | $12.3 \pm 2.8$                                | 23    | 39 |

- Comparison with a classical proficiency testing exercise (analytical) :

- Higher dispersion of PSs data for Pb, Zn, Mn
- Similar dispersion of PSs for Cd, Cr, Cu
- Lower dispersion for Ni

- However, much lower concentrations determined by passive samplers

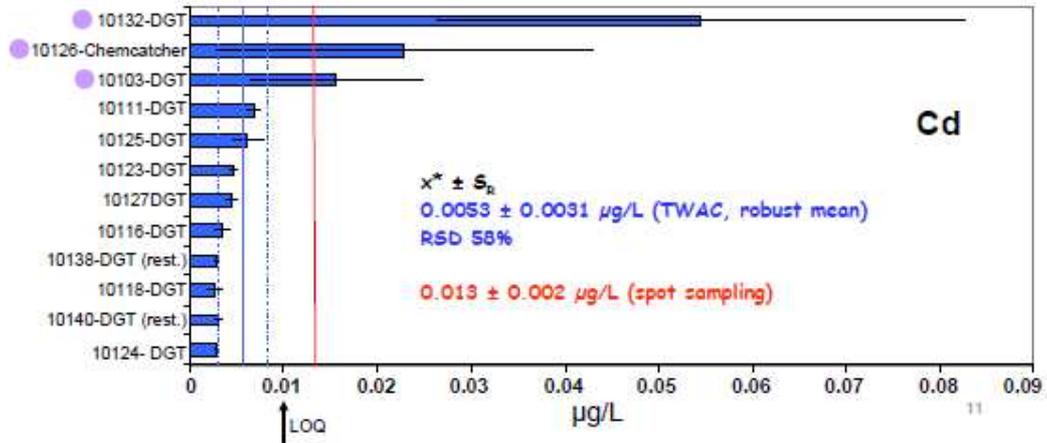
- Moreover, reproducibility for PS includes both analytical and sampling steps  
 Since analytical variability was low in this exercise (from 8 to 25%, from 4 to 44%), the dispersion was mainly due to PS step

► Comparison of passive sampling results from various tool and lab



- For Ternay site:

| Aberrant values |  |
|-----------------|--|
| QC              | ● (Cochran test) within-laboratory variability |
|                 | ● (Grubbs test) between-laboratory variability |
| PSs DATA        | ● (Cochran test) within-laboratory variability |
|                 | ● (Grubbs test) between-laboratory variability |

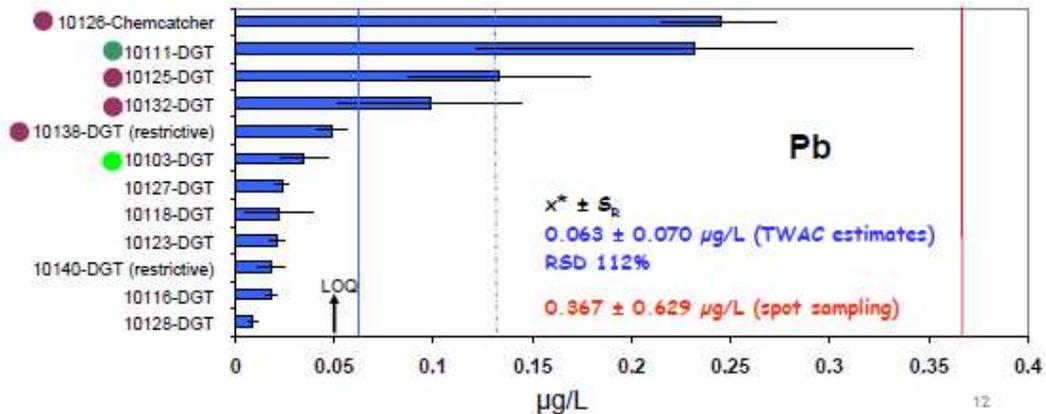


► Comparison of passive sampling results from various tool and lab



- For Ternay site:

| Aberrant values |  |
|-----------------|--|
| QC              | ● (Cochran test) within-laboratory variability |
|                 | ● (Grubbs test) between-laboratory variability |
| PSs DATA        | ● (Cochran test) within-laboratory variability |
|                 | ● (Grubbs test) between-laboratory variability |



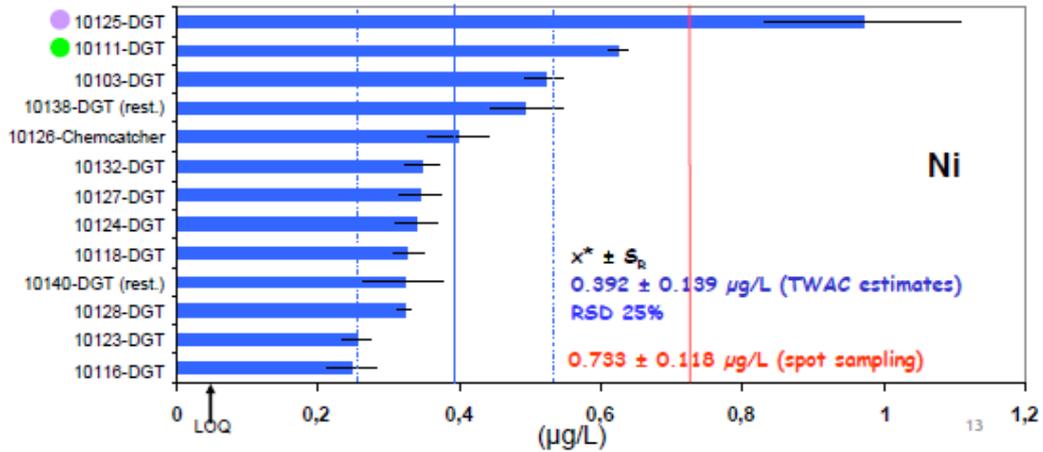
► Comparison of passive sampling results from various tool and lab



• For Ternay site:

Aberrant values

|          |  |
|----------|--|
| QC       | ● (Cochran test) within-laboratory variability |
|          | ● (Grubbs test) between-laboratory variability |
| PSs DATA | ● (Cochran test) within-laboratory variability |
|          | ● (Grubbs test) between-laboratory variability |



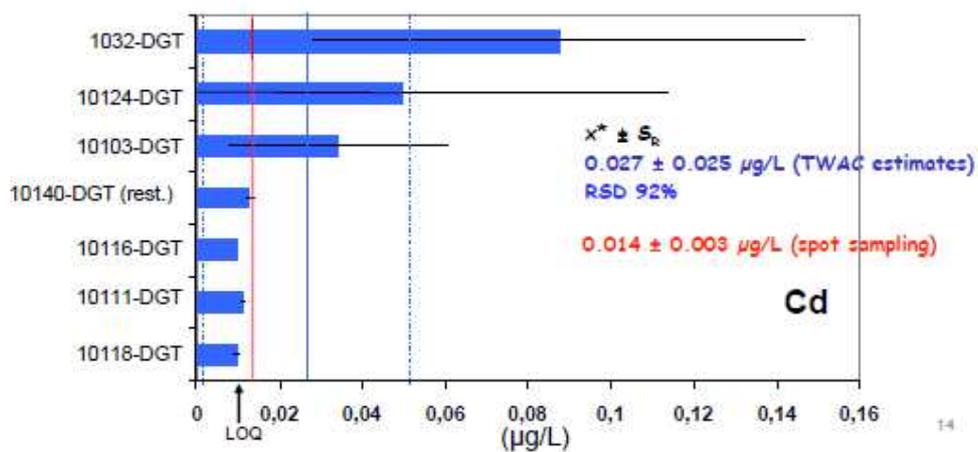
► Comparison of passive sampling results from various tool and lab



• For Thau site:

Aberrant values

|          |  |
|----------|--|
| QC       | ● (Cochran test) within-laboratory variability |
|          | ● (Grubbs test) between-laboratory variability |
| PSs DATA | ● (Cochran test) within-laboratory variability |
|          | ● (Grubbs test) between-laboratory variability |

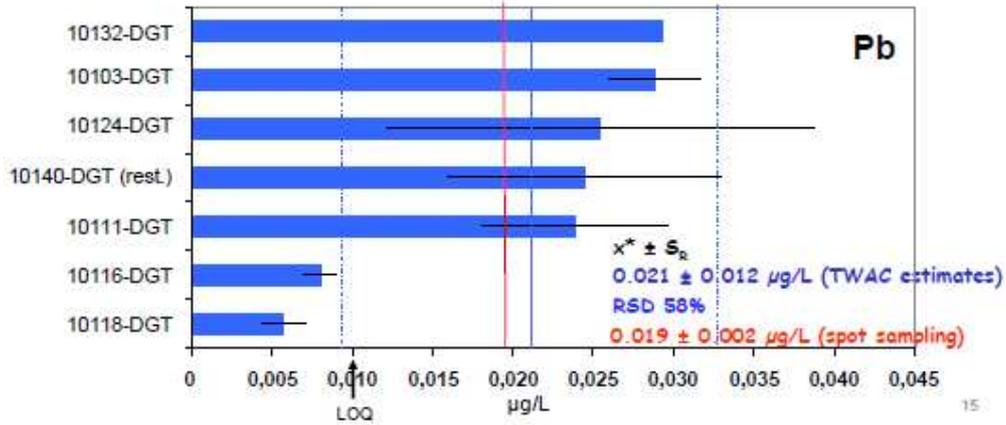


► Comparison of passive sampling results from various tool and lab



- For Thau site:

| Aberrant values |  |
|-----------------|--|
| QC              | ● (Cochran test) within-laboratory variability |
|                 | ● (Grubbs test) between-laboratory variability |
| PSs DATA        | ● (Cochran test) within-laboratory variability |
|                 | ● (Grubbs test) between-laboratory variability |

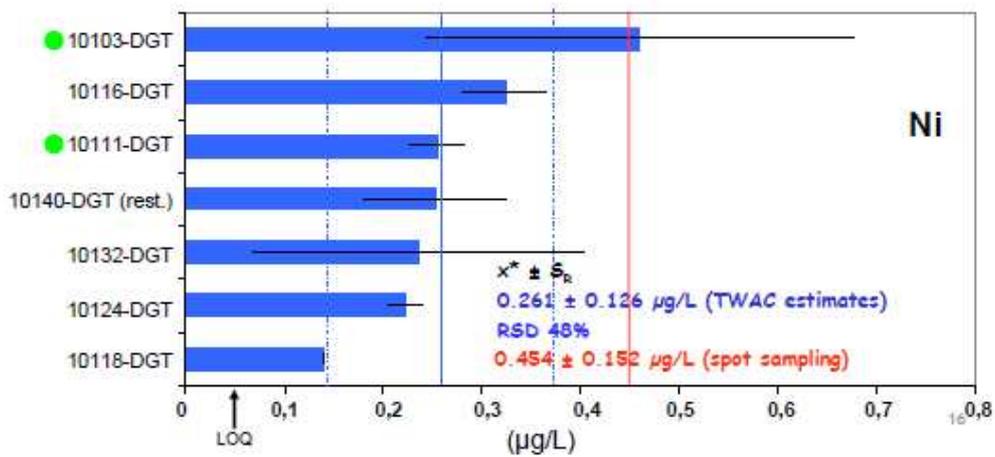


► Comparison of passive sampling results from various tool and lab

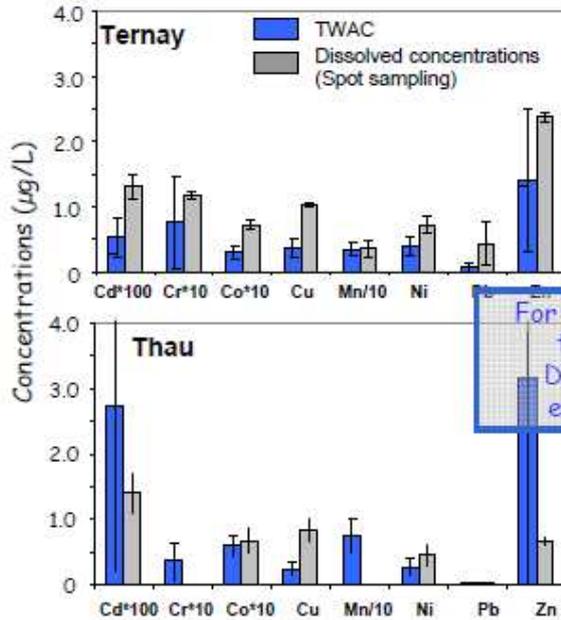


- For Thau site:

| Aberrant values |  |
|-----------------|--|
| QC              | ● (Cochran test) within-laboratory variability |
|                 | ● (Grubbs test) between-laboratory variability |
| PSs DATA        | ● (Cochran test) within-laboratory variability |
|                 | ● (Grubbs test) between-laboratory variability |



► Comparison of TWAC and spot sampling (Dissolved concentrations)



- 100 % of total dissolved Mn was sampled by PSs
- Only 35% of Cu was sampled by PSs

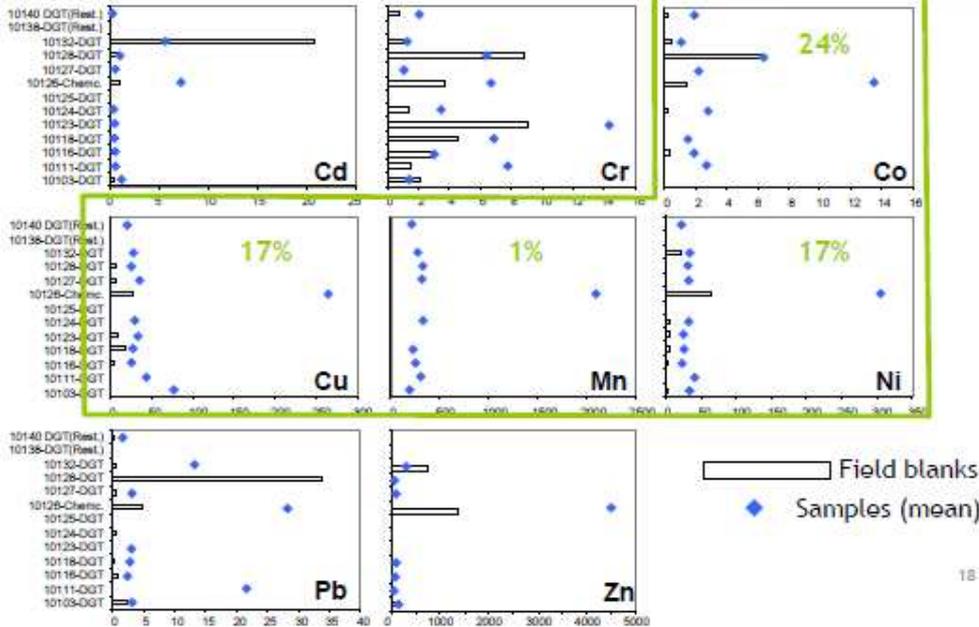
For metals, PSs only « see » a part of total dissolved concentrations, Depends on the metal and on the environmental conditions (DOM)

17

► Field blanks for metals (ng/tool)



Ternay : 2 lab. subtracted field blanks

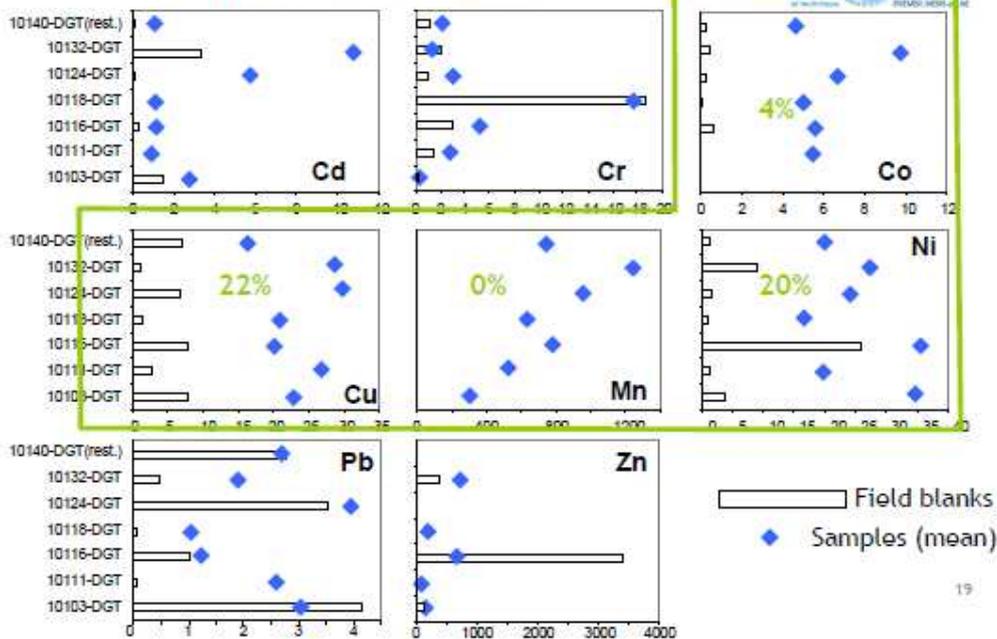


Field blanks  
◆ Samples (mean)

18

## Field blanks for metals (ng/tool)

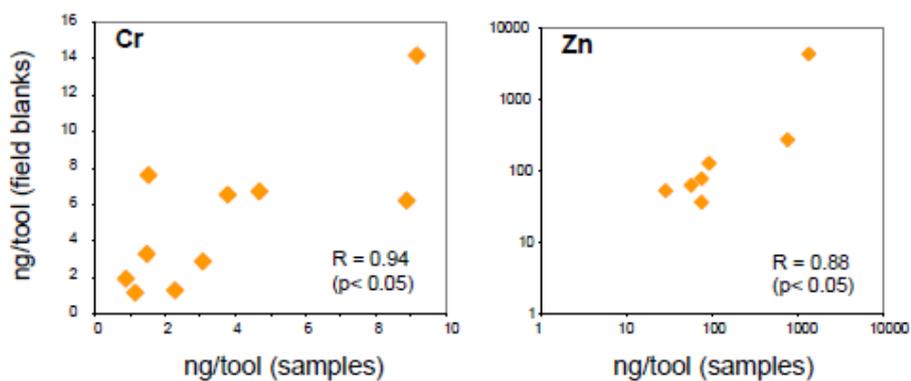
Thau : 1 lab. subtracted field blanks



19

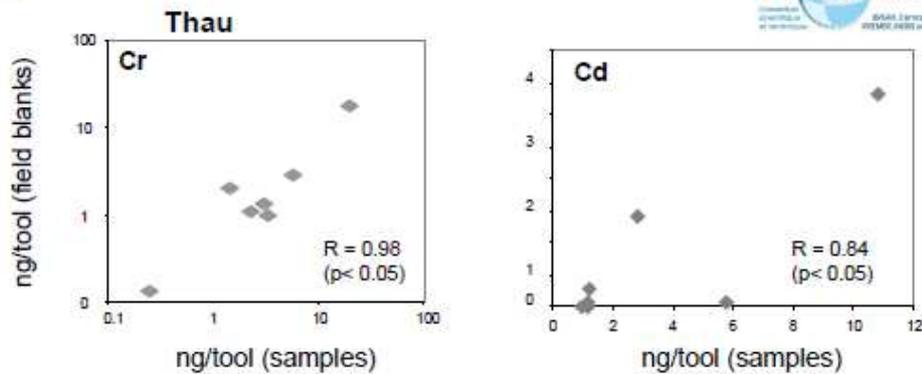
## Field blanks for metals

Ternay



20

## Field blanks for metals



- Field blanks are partly responsible for PSs TWAC variability in these exercises:

Cr, Zn : Ternay  
Cr, Cd : Thau

- In other cases, field blanks are high but there is no relationship
- For all metals, there is a need to better determine contamination origin : by discriminating field blanks and lab-blanks

21

## Conclusions and perspectives



- Estimation of water concentrations by passive sampling for metals shows low and satisfying variability, considering various lab, strategies and tools.
- RSD are comparable to analytical interlab. Exercise (SWIFT)
- Since analytical interlab. variability was low in this exercise (from 8 to 44%), the variability was mainly due to PS step
- PSs allow to measure low concentrations
- PSs allow to facilitate the measurement of some metals in saline matrix
- After this exercise, difficult to conclude for use a better tool since only one chemcatcher and two DGT with restrictive pores were used
- For metals, PSs only see a part of total dissolved concentrations, and depends on the metal and the environment
- Contamination of field blanks (in particular for Cr, Cd, Zn, Pb) is partly responsible for DGT TWAC variability

22

## ► Conclusions and perspectives



- Need to discriminate sources of PS uncertainties for each lab (including steps of assembly, deployment, dismantling, elution, ...)
  - by obtaining lab-blanks for each laboratory and to compare with field blanks
  
- Need to compare more precisely Chemcatcher, DGT open and restrictive pores
  
- Considering WFD:
  - A need of detailed protocols for non expert lab. (to better control blanks)
  - A need to clarify the fraction which is sampled by these tools in contrasted environment and during contrasted conditions

23

## ► Thanks to the participant lab



- ALS Scandinavia AB (SW)
- AZTI-Foundation (ES)
- BRGM (FR)
- Cefas (UK)
- Cemagref (FR)
- EDF R&D/LNHE (FR)
- IFREMER (FR),
- NIVA (NO)
- Università di Cagliari (IT)

24

▶ Thanks to central lab for water analysis



- IFREMER (metals and physico-chemical parameters in Thau site)
- Cemagref of Lyon (metals and physicochemical parameters at Ternay site)
- Ineris for data treatment

25



Thank you for your attention

26

## Final Workshop

### Passive Sampler Intercomparison Exercise

**C. Miège, N. Mazzella, S. Schiavone, A. Dabrin, M. Coquery:** Cemagref - Lyon, Bordeaux

**C Berho, J-P Ghestem:** BRGM - Orleans

**J-L Gonzalez, D Munaron, C. Tixier:** Ifremer - La Seyne/Mer, Sète, Nantes

**B. Lalere, S. Lardy-Fontan:** LNE - Paris

**B. Lepot:** INERIS - Paris

**C. Gonzalez:** EMA - Ales



Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## Results for polar pesticides

N. Mazzella, D. Munaron, C. Berho

Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## 11 expert laboratories



- 6 French and 5 European labs (Germany, Netherlands, UK, Slovakia, Sweden)
- Various strategies:
  - With standard commercial or home-made passive sampler (POCIS, Chemcatchers, ...),
  - With standard commercial or home-made exposure system,
  - Using Rs from literature or calibrated,
  - Using some PRCs

Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## Passive samplers and exposure durations



| 9 Pesticides/metabolites  | Devices  |  |
|---|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• acetochlor</li> <li>•alachlor *</li> <li>• atrazine * + DEA / DIA</li> <li>• diuron *</li> <li>• isoproturon *</li> <li>• metolachlor</li> <li>• simazine *</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 9 POCIS (DIA-<i>d5</i> as PRC for 2 participants only, mainly HLB receiving phase)</li> <li>• 4 SBSE, Silicone rod/sheet and MESCO</li> <li>• 5 Chemcatchers (SDB and C<sub>18</sub>)</li> </ul> <p>→ 14 days</p> |    |

\* priority substances (WFD)

Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

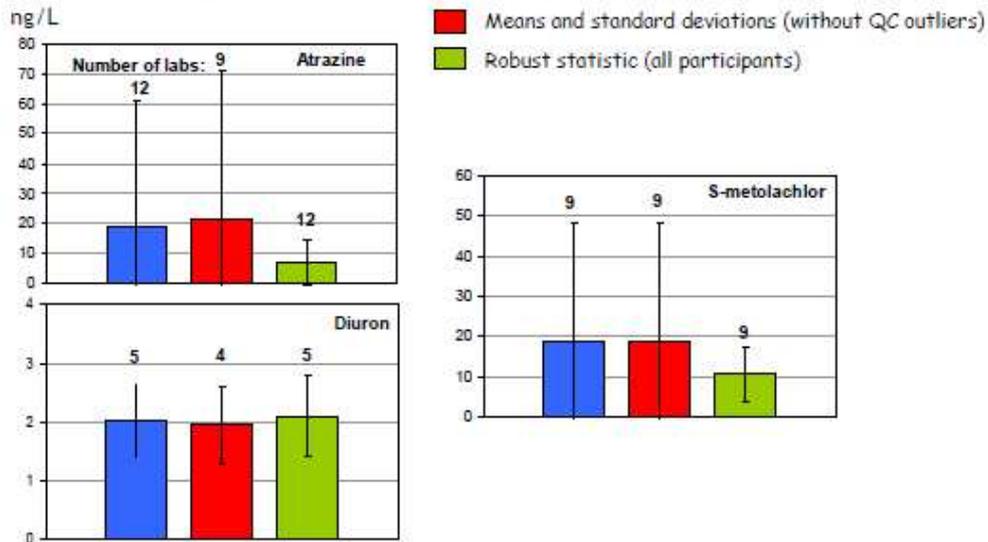
## Sampling sites and planning

|                              |  |  |
|------------------------------|--|--|
| <p><b>Coastal waters</b></p> | <p><b>Thau Lagoon (Hérault)</b><br/>27th April-18th May</p>            |  |
| <p><b>River waters</b></p>   | <p><b>Beillant site (Charente maritime)</b><br/>27th May-10th June</p> |  |

Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## Water concentration estimates (ng/L) and data treatment methodology

- For Beillant site:



Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## Comparison of pesticides water concentration (ng/L) from various tools and lab.



| Compounds           | Number of quantified results |      | Results/Participants ratio |      |
|---------------------|------------------------------|------|----------------------------|------|
|                     | Beillant                     | Thau | Beillant                   | Thau |
| Acetochlor          | 5                            | 1    | 28%                        | 8%   |
| Alachlor            | 2                            | 1    | 11%                        | 8%   |
| Atrazine            | 12                           | 4    | 67%                        | 33%  |
| Deethylatrazine     | 7                            | 2    | 39%                        | 17%  |
| Deisopropylatrazine | 7                            | 1    | 39%                        | 8%   |
| Diuron              | 5                            | 5    | 28%                        | 42%  |
| Isoproturon         | 3                            | 2    | 17%                        | 17%  |
| Metalochlor         | 9                            | 3    | 50%                        | 25%  |
| Simazine            | 7                            | 3    | 39%                        | 25%  |

- Very low concentrations for Thau (sub ng/L except diuron with 2.4 ng/L)
- Very few results for Thau, only diuron data will be presented for this site

Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## Comparison of pesticides water concentration (ng/L) from various tools and lab.



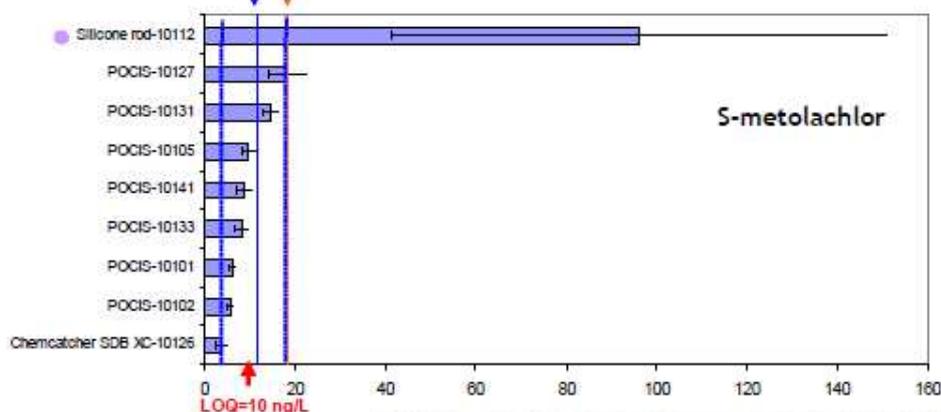
- For Beillant site:

$$\bar{x} \pm S_R$$

10.6 ± 6.7 ng/L (TWAC estimates)

| Aberrant values |                      |
|-----------------|----------------------|
| QC              | Z score > 3          |
|                 | Dispersion (Cochran) |
|                 | Mean (Grubbs)        |
| DATA            | Dispersion (Cochran) |
|                 | Mean (Grubbs)        |

18.3 ± 4.2 ng/L (spot sampling, raw water)

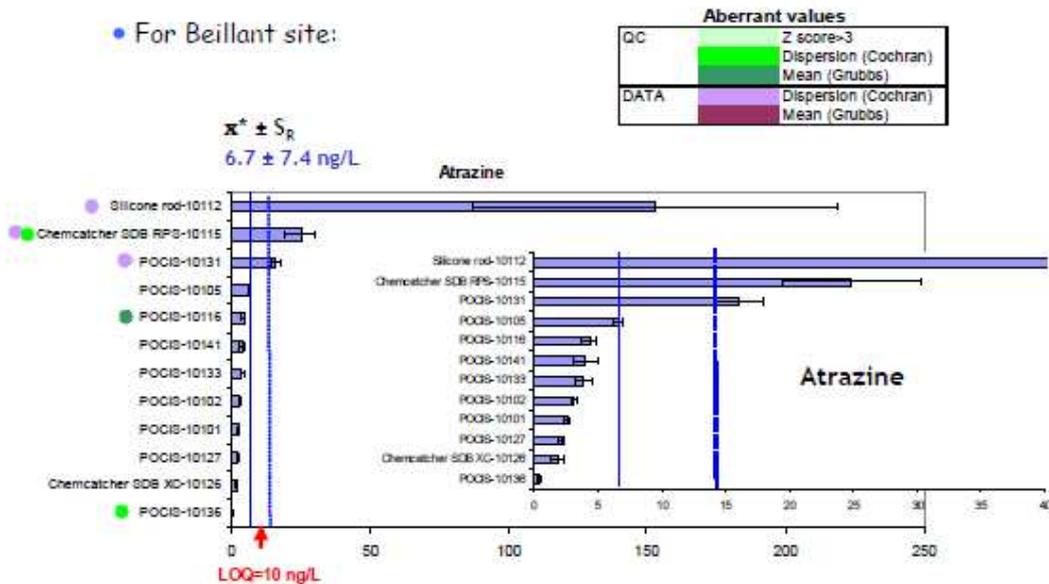


Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## Comparison of pesticides water concentration (ng/L) from various tools and lab.



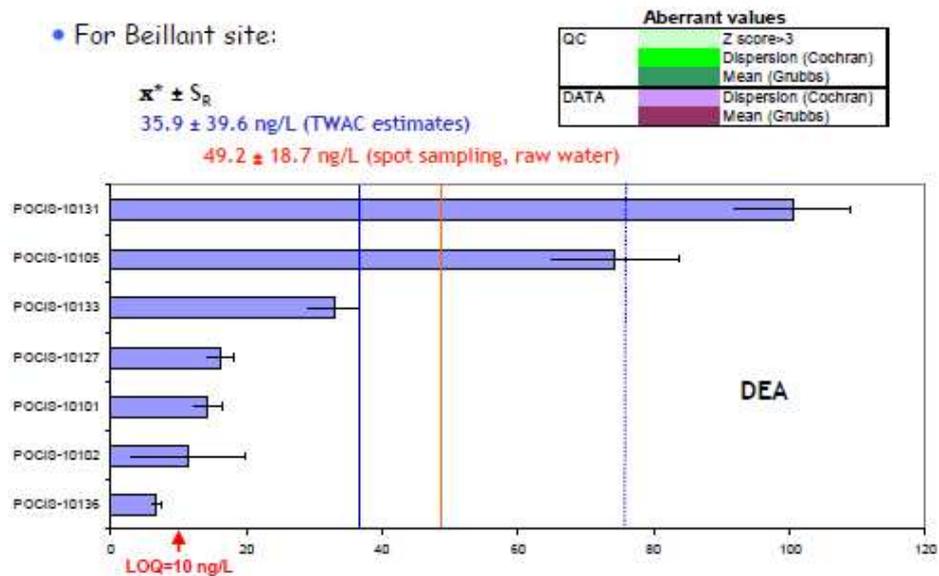
- For Beillant site:



## Comparison of pesticides water concentration (ng/L) from various tools and lab.



- For Beillant site:



## Comparison of pesticides water concentration (ng/L) from various tools and lab.

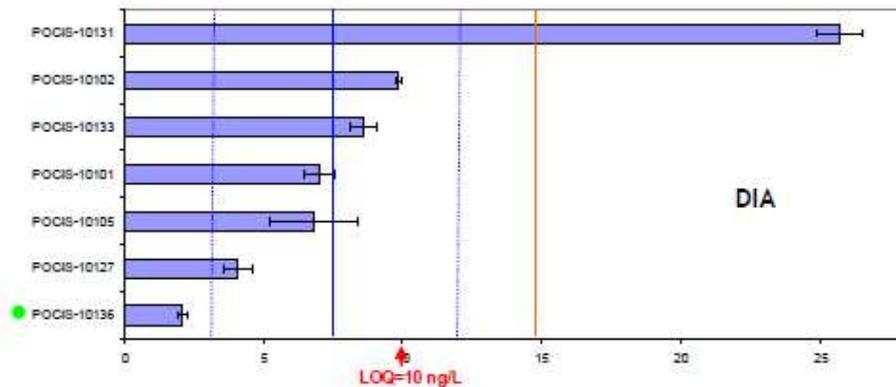


- For Beillant site:

| Aberrant values |                      |
|-----------------|----------------------|
| QC              | Z score > 3          |
|                 | Dispersion (Cochran) |
|                 | Mean (Grubbs)        |
| DATA            | Dispersion (Cochran) |
|                 | Mean (Grubbs)        |

$$\bar{x} \pm S_R$$

7.5 ± 4.5 ng/L (TWAC estimates) 14.8 ± 4.7 ng/L (spot sampling, raw water)



Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## Comparison of pesticides water concentration (ng/L) from various tools and lab.

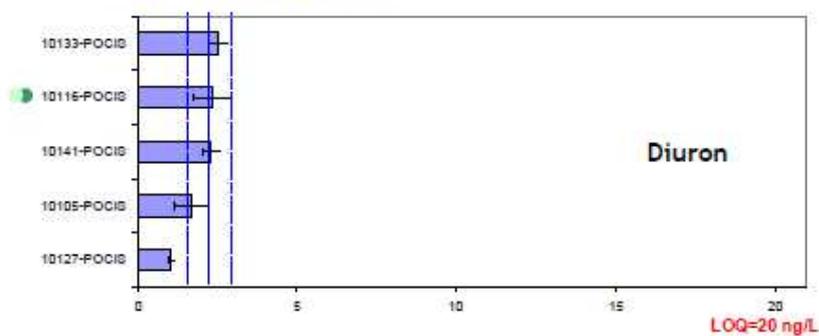


- For Beillant site:

| Aberrant values |                      |
|-----------------|----------------------|
| QC              | Z score > 3          |
|                 | Dispersion (Cochran) |
|                 | Mean (Grubbs)        |
| DATA            | Dispersion (Cochran) |
|                 | Mean (Grubbs)        |

$$\bar{x} \pm S_R$$

2.1 ± 0.7 ng/L (TWAC estimates)



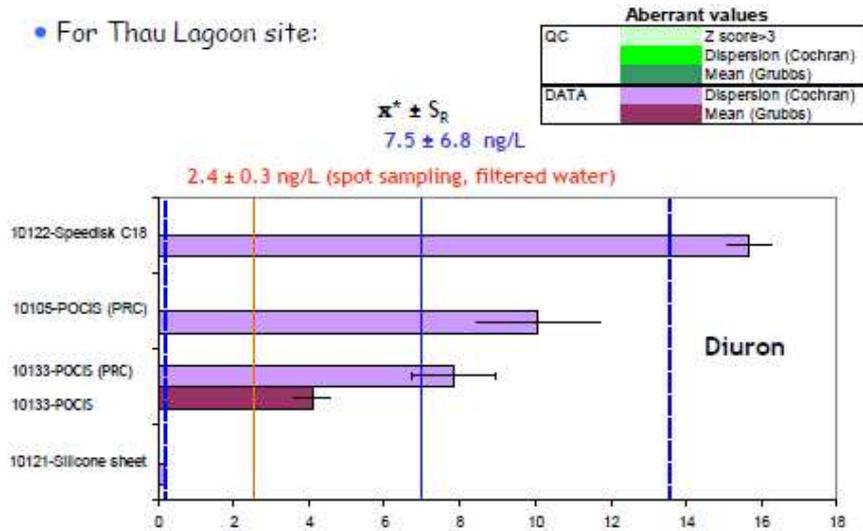
- Less results, but lower data dispersion
- Quite low concentrations, especially regarding to « spot sampling » LOQs

Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## Comparison of pesticides water concentration (ng/L) from various tools and lab.



- For Thou Lagoon site:



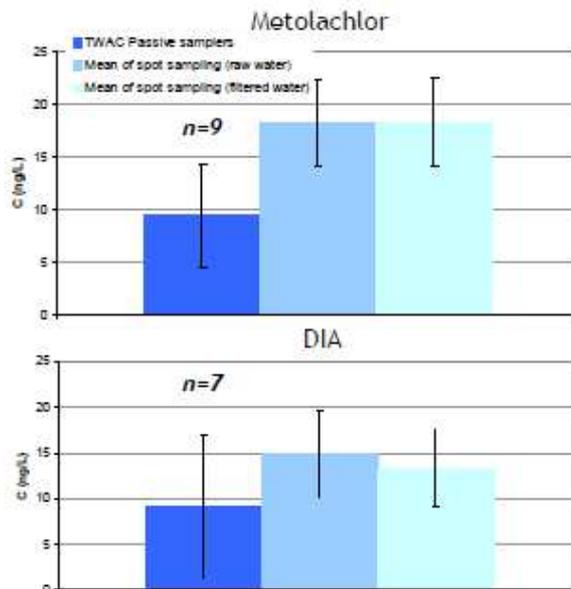
- Very few data... but two labs used the same PRC (DIA-d5)

Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## Comparison of pesticides water concentration (ng/L) from various tools and lab.



- For Beillant site



No significant differences between PS TWACs and spot sampling data (both filtered and raw waters)

However, relatively higher data dispersion (e.g. DIA)

Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## Data dispersion for passive samplers



- For Beillant site

| Parameters  | Passive sampler data                     |                                   | SWIFT-WFD Proficiency Testing Exercise (natural water) |                                   |
|-------------|--|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
|             | Robust mean<br>$\bar{x} \pm 1$ SD (ng/L) | Robust reproducibility<br>(% RSD) | Robust mean<br>$\bar{x} \pm 1$ SD (ng/L)               | Robust reproducibility<br>(% RSD) |
| Alachlor    | 1.8 ± 1.6                                | 84                                | 144 ± 52   | 36                                |
| Atrazine    | 6.7 ± 7.5                                | 111                               | 131 ± 32   | 24                                |
| Diuron      | 2.1 ± 0.8                                | 36                                | 152 ± 72   | 47                                |
| Isoproturon | 0.4 ± 0.1                                | 36                                | 133 ± 44   | 33                                |
| Simazine    | 6.6 ± 5.7                                | 87                                | 136 ± 33   | 24                                |

- Comparison with a classical proficiency testing: higher dispersion of PS data for some analytes

However, a few results for some analytes (e.g. n=2 for alachlor) and very lower concentrations

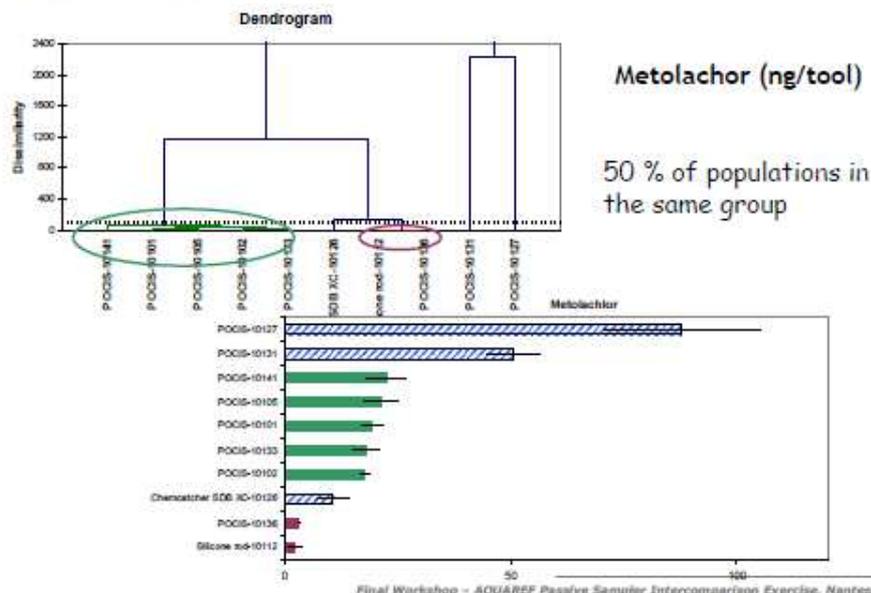
Moreover, reproducibility for PS includes both analytical and sampling steps

Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## Comparison of data in ng/tool and ng/L



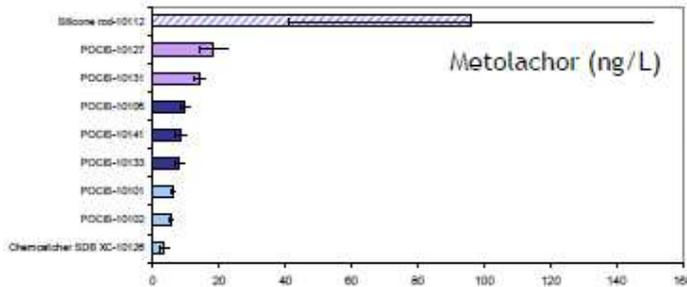
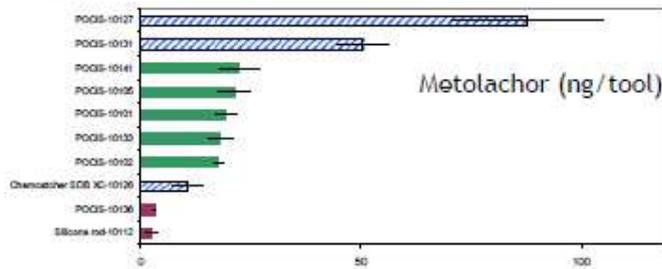
- For Beillant site



## Comparison of data in ng/tool and ng/L



- For Beillant site



Comparable population size (9 vs 10 populations), but higher number of/smaller groups for ng/L results...

No direct correspondance between data

- Higher dispersion?

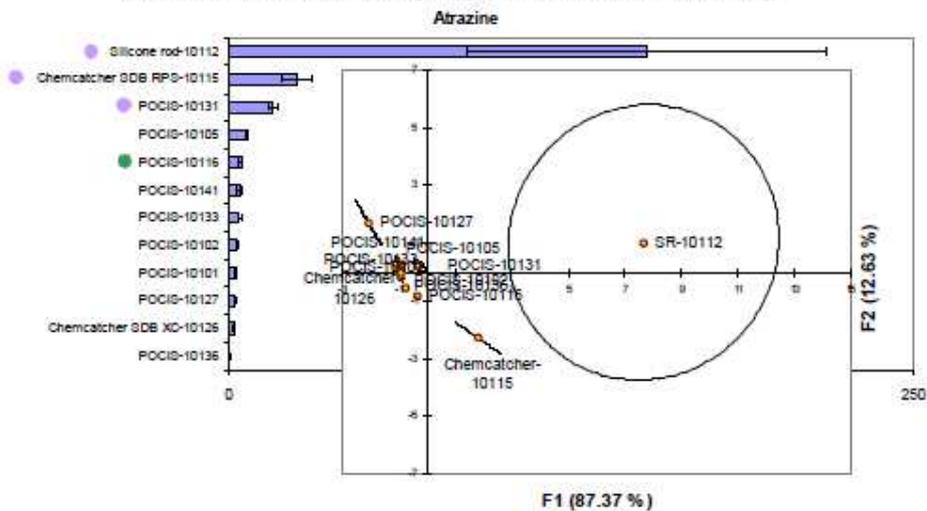
Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## Comparison of data in ng/tool and ng/L



- For Beillant site

Factorial Discriminant Analysis (atrazine and S-metolachlor)



Outliers (10112, 10115 and 10131) will not be further considered...

Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

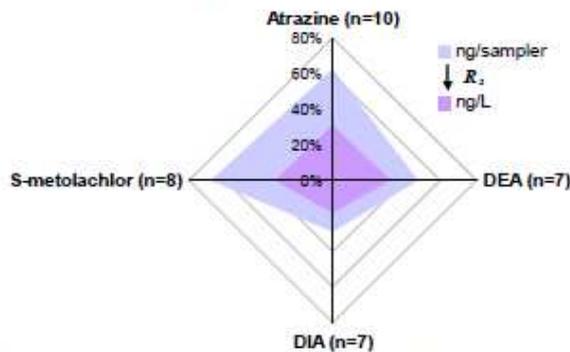
## Comparison of data in ng/tool and ng/L



- For Beillant site

Number of significantly comparable populations:

Kruskal-Wallis and Conover-Iman ( $p=0.05$ ) procedures with outlier exclusion, and then similar samplers (POCIS/chemcatchers)



- Comparable populations decrease with calculations of TWACs...
- Need of harmonization of  $R_s$  for a same type of device?

Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## Conclusions



### Passive sampling of polar pesticides

- Achievement of ultra-trace levels and TWAC estimates
- POCIS and Chemcatchers (polar configuration) are more suitable
- Quite high data dispersion for some chemicals (e.g. atrazine and simazine), especially in comparison with classical methods...

However:

- PS techniques combine both analysis and sampling steps
- very low concentration levels (not reached with classical methods)
- contribution of the various calibration data to the whole dispersion

### Considering WFD requirements and recommendations

- Investigative monitoring, screening, mapping and determination of trends:
  - Data dispersion may be reduced with harmonization of  $R_s$  data
  - More than dispersion, uncertainties must be evaluated
- Surveillance/operational monitoring: good agreement between TWACs and mean concentrations from spot sampling (both raw and filtered waters) for 3 analytes
  - Comparison with more pesticides (and higher  $\log K_{ow}$  values) is compulsory

Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## ***Thanks to the participant lab.***



- ALS Scandinavia AB (SW),
- AZTI-Foundation (ES),
- BRGM (FR),
- Cefas (UK),
- Cemagref (FR),
- Deltares/TNO (NL),
- Ecole des Mines d'Alès (FR),
- EDF R&D/LNHE (FR),
- Environment Agency, National Laboratory Service (UK),
- IFREMER (FR),
- Labaqua (ES),
- LEESU (FR),
- LPTC Bordeaux (FR),
- Marine Scotland - Science (UK),
- NIVA (NO),
- T. G. Masaryk Water Research Institute, Public Research Institution (CZ),
- UFZ - Department of Ecological Chemistry, Helmholtz Centre for Environmental Research (DE),
- Università di Cagliari (IT),
- University of Rhode Island (USA),
- Water Research Institute (SK)

---

*Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November*

## ***Thanks to the central lab. for water analysis***



- Cemagref of Bordeaux (pesticides, physico-chemical parameters in Beillant site)
- ISM-LPTC of Bordeaux (pesticides and PAHs in Thau site)
- IFREMER of Sète (physico-chemical parameters in Thau site)

*And also Ineris for data treatment*

---

*Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November*

*Thanks for your attention !!*

## Final Workshop

### Passive Sampler Intercomparison Exercise

**C. Miège, N. Mazzella, S. Schiavone, A. Dabrin, M. Coquery:** Cemagref - Lyon, Bordeaux

**C Berho, J-P Ghestem:** BRGM - Orleans

**J-L Gonzalez, D Munaron, C. Tixier:** Ifremer - La Seyne/Mer, Sète, Nantes

**B. Lalere, S. Lardy-Fontan:** LNE - Paris

**B. Lepot:** INERIS - Paris

**C. Gonzalez:** EMA - Ales



Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November



## Results for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

C. Tixier, C. Miège, S. Schiavone, C Berho

Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## ▶ 18 EXPERT LABORATORIES



- ✓ 6 French laboratories and 12 foreign laboratories  
(Czech Republic, Germany, Italy, Netherlands, Norway, Slovakia, Spain, Sweden, United Kingdom, USA)

### ✓ Various strategies

- Passive sampler
  - Standard **commercial or home-made** passive samplers  
(SPMD, Chemcatcher, LDPE or silicone membranes, ...)
  - Standard commercial or home-made exposure system
- Analytical Procedure
  - **Purification** of the extracts
  - HPLC/fluor, GC/MS or GC/MS/MS
- Data treatment
  - Correction for **field blank** or not
  - Use of **PRCs** or not
  - Use of **Rs** values from literature or calibrated
  - Use of various **calculation** models for TWAC

Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## ▶ SAMPLING SITES and PLANNING



|                       |  |  |
|-----------------------|--|--|
| <b>Coastal waters</b> | <b>Thau</b><br>(Hérault)<br>27th April<br>18th May |  |
| <b>River waters</b>   | <b>Ternay</b><br>(Rhône)<br>17th June<br>8th July  |  |

Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## ▶ PAHs and PASSIVE SAMPLERS



### 16 PAHs

- \* Naphthalene
- Acenaphthylene
- Acenaphthene
- Fluorene
- ‡ Phenanthrene
- \*‡ Anthracene
- \*‡ Fluoranthene
- ‡ Pyrene
- ‡ Benz[*a*]anthracene
- ‡ Chrysene
- \* Benzo[*b*]fluoranthene
- \*‡ Benzo[*a*]pyrene
- \* Benzo[*k*]fluoranthene
- \*‡ Benzo[*g,h,i*]perylene
- Dibenz[*a,h*]anthracene
- \*‡ Indeno[*1,2,3-cd*]pyrene

\* Priority substances (WFD)

‡ Priority substances (OSPAR)

| PS Devices                   | Ternay   | Thau |
|------------------------------|----------|------|
| SPMD                         | 11       | 5    |
| LDPE sheets                  | 5        | 3    |
| Silicone R sheets            | 3        | 2    |
| Chemcatchers<br>(2 versions) | 3        | 1    |
| MESCO                        | 1        | 1    |
| Silicone rod                 | 1 (lost) | 1    |
| CFIS (SBSE)                  | 1        | 0    |

← 21 exposure days

Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## ▶ PAH WATER CONCENTRATION (ng/L)

Various tools and laboratories

|                                 | Nb of quantified results |      | Results/Participants (%) |      | Spot sampling (ng/L) |             |
|---------------------------------|--------------------------|------|--------------------------|------|----------------------|-------------|
|                                 | Ternay                   | Thau | Ternay                   | Thau | Ternay               | Thau        |
| Naphthalene                     | 8                        | 2    | 32                       | 15   | 3.0 ± 1.7            | 1.3 ± 0.6   |
| Acenaphthylene                  | 14                       | 5    | 56                       | 38   | 6.3                  | 0.4 ± 0.2   |
| Acenaphthene                    | 18                       | 6    | 72                       | 46   | 4.8 ± 4.5            | 0.1 ± 0.0   |
| Fluorene                        | 21                       | 8    | 84                       | 62   | 2.3 ± 2.6            | 0.2 ± 0.1   |
| Phenanthrene                    | 22                       | 10   | 88                       | 77   | 2.9 ± 0.2            | 0.7 ± 0.1   |
| Anthracene                      | 21                       | 8    | 84                       | 62   | 1.2                  | -           |
| Fluoranthene                    | 22                       | 12   | 88                       | 92   | 6.5 ± 1.4            | 0.3 ± 0.1   |
| Pyrene                          | 22                       | 11   | 88                       | 85   | 1.5 ± 1.0            | 0.2 ± 0.0   |
| Benz[ <i>a</i> ]anthracene      | 21                       | 9    | 84                       | 69   | 0.4                  | 0.1 ± 0.0   |
| Chrysene                        | 21                       | 10   | 84                       | 77   | 0.4                  | 0.2 ± 0.0   |
| Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthene   | 20                       | 8    | 80                       | 62   | < 0.4                | 0.1 (SBFLs) |
| Benzo[ <i>a</i> ]pyrene         | 19                       | 7    | 76                       | 54   | < 0.4                | < 0.1       |
| Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthene   | 19                       | 8    | 76                       | 62   | < 0.4                | -           |
| Indeno[ <i>1,2,3-cd</i> ]pyrene | 14                       | 7    | 58                       | 54   | < 0.4                | < 0.1       |
| Dibenz[ <i>a,h</i> ]anthracene  | 11                       | 3    | 44                       | 23   | < 0.4                | < 0.1       |
| Benzo[ <i>g,h,i</i> ]perylene   | 15                       | 6    | 60                       | 46   | < 0.4                | < 0.1       |

✓ More than 60 % of quantified results for 10 to 12 PAHs

Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## ▶ PAH WATER CONCENTRATION (ng/L)

### Various tools and laboratories

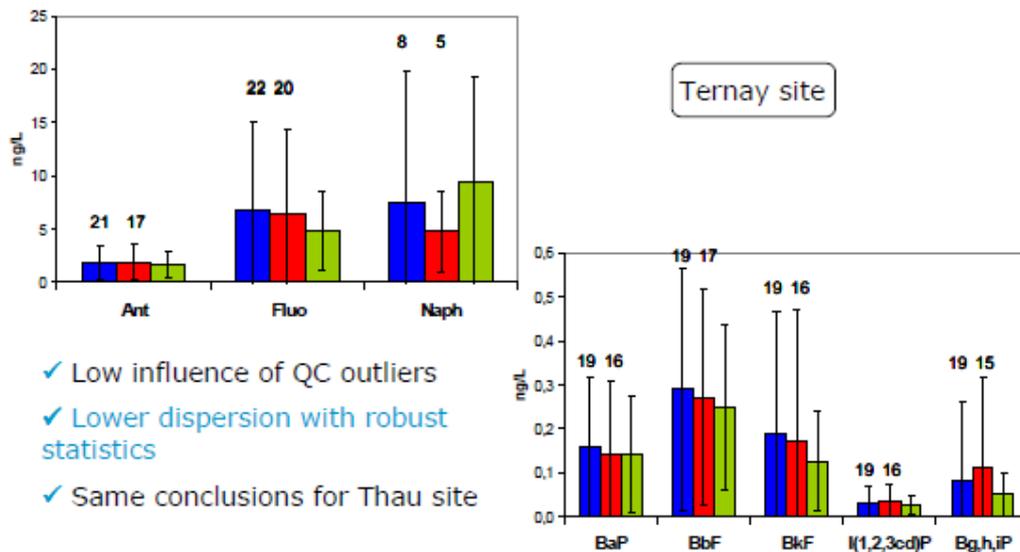
|                        | Nb of quantified results |        | Results/Participants (%) |      | Spot sampling (ng/L) |            |
|------------------------|--------------------------|--------|--------------------------|------|----------------------|------------|
|                        | Ternay                   | Thau   | Ternay                   | Thau | Ternay               | Thau       |
| Naphthalene            | 8 (3)                    | 2      | 32                       | 15   | 3.0 ± 1.7            | 1.3 ± 0.6  |
| Acenaphthylene         | 14 (2)                   | 5 (2)  | 56                       | 38   | 6.3                  | 0.4 ± 0.2  |
| Acenaphthene           | 18 (1)                   | 6 (1)  | 72                       | 46   | 4.8 ± 4.5            | 0.1 ± 0.0  |
| Fluorene               | 21 (2)                   | 8 (3)  | 84                       | 62   | 2.3 ± 2.6            | 0.2 ± 0.1  |
| Phenanthrene           | 22 (3)                   | 10 (4) | 88                       | 77   | 2.9 ± 0.2            | 0.7 ± 0.1  |
| Anthracene             | 21                       | 8 (4)  | 84                       | 62   | 1.2                  | -          |
| Fluoranthene           | 22                       | 12 (2) | 88                       | 92   | 6.5 ± 1.4            | 0.3 ± 0.1  |
| Pyrene                 | 22                       | 11 (1) | 88                       | 85   | 1.5 ± 1.0            | 0.2 ± 0.0  |
| Benzo[a]anthracene     | 21                       | 9 (4)  | 84                       | 69   | 0.4                  | 0.1 ± 0.0  |
| Chrysene               | 21                       | 10 (5) | 84                       | 77   | 0.4                  | 0.2 ± 0.0  |
| Benzo[b]fluoranthene   | 20 (2)                   | 8      | 80                       | 62   | < 0.4                | 0.1 (SBLs) |
| Benzo[a]pyrene         | 19 (1)                   | 7 (1)  | 76                       | 54   | < 0.4                | < 0.1      |
| Benzo[k]fluoranthene   | 19                       | 8 (2)  | 76                       | 62   | < 0.4                | -          |
| Indeno[1,2,3-cd]pyrene | 14 (2)                   | 7 (2)  | 58                       | 54   | < 0.4                | < 0.1      |
| Dibenz[a,h]anthracene  | 11 (3)                   | 3 (1)  | 44                       | 23   | < 0.4                | < 0.1      |
| Benzo[g,h,i]perylene   | 15 (5)                   | 6 (2)  | 60                       | 46   | < 0.4                | < 0.1      |

- ✓ More than 60 % of quantified results for 10 to 12 PAHs
- ✓ Thau: few data and some results close to field blank
- ✓ Lower LOQs with passive sampling / spot sampling

Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## ▶ PAH WATER CONCENTRATION (TWAC, ng/L)

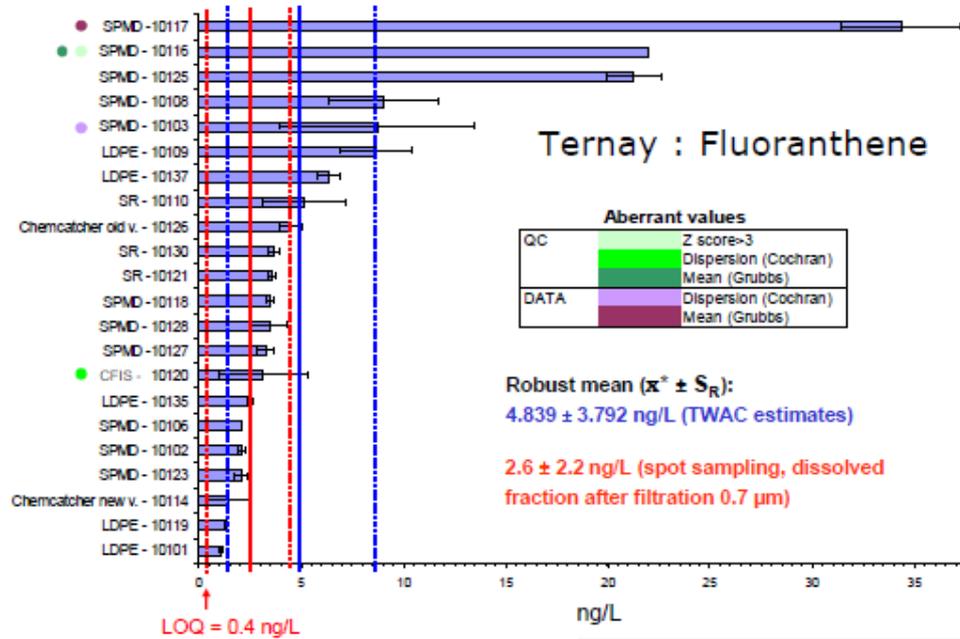
- Means and sd (all participants)
- Means and sd (Robust statistic, all participants)
- Means and sd (without QC outliers)



- ✓ Low influence of QC outliers
- ✓ Lower dispersion with robust statistics
- ✓ Same conclusions for Thau site

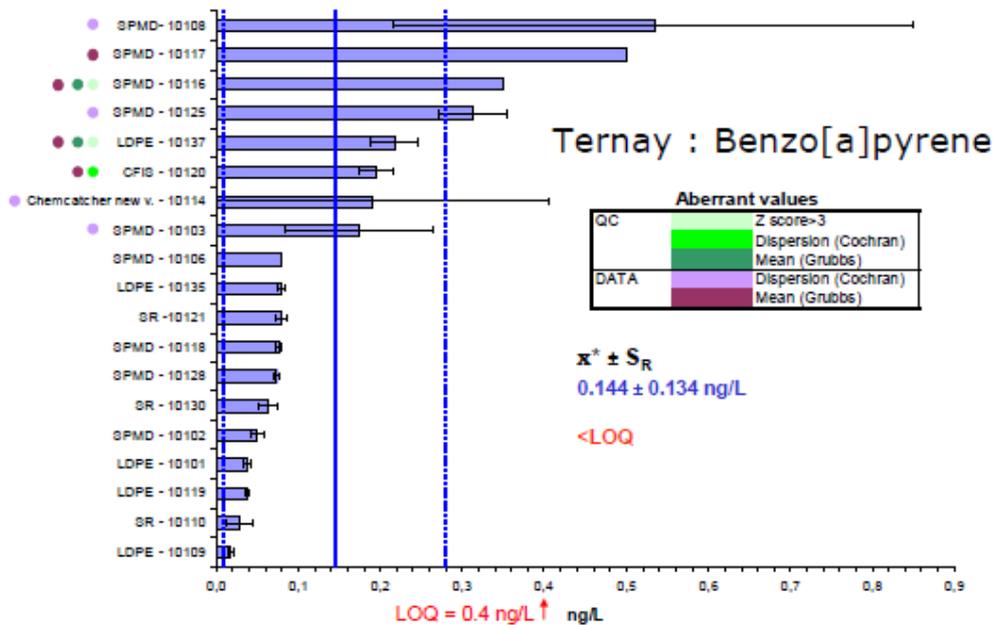
Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

► PAH WATER CONCENTRATION (ng/L)  
Various tools and laboratories



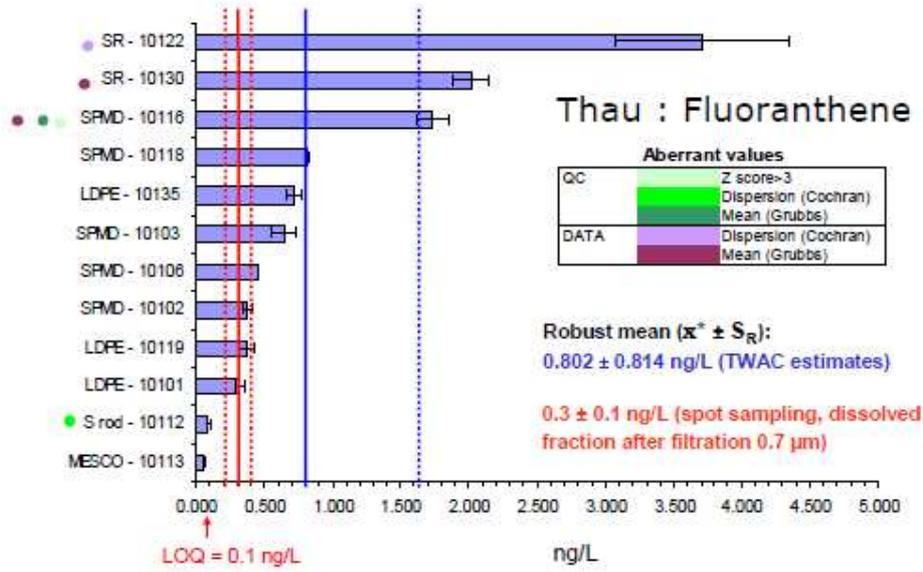
Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

► PAH WATER CONCENTRATION (ng/L)  
Various tools and laboratories



Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

► PAH WATER CONCENTRATION (ng/L)  
Various tools and laboratories

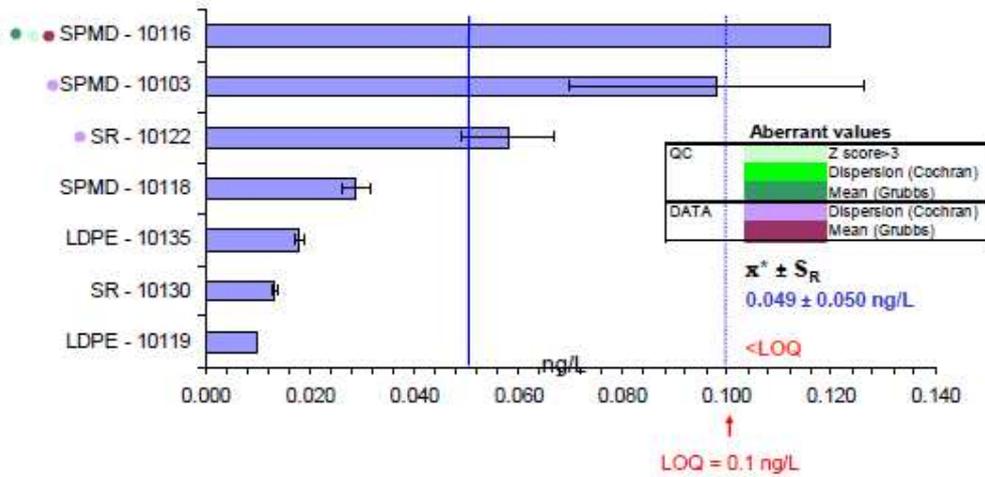


Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

► PAH WATER CONCENTRATION (ng/L)  
Various tools and laboratories



Thau : Benzo[a]pyrene



Final Workshop - AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## ▶ REPRODUCIBILITY

### Passive sampling – Spot sampling

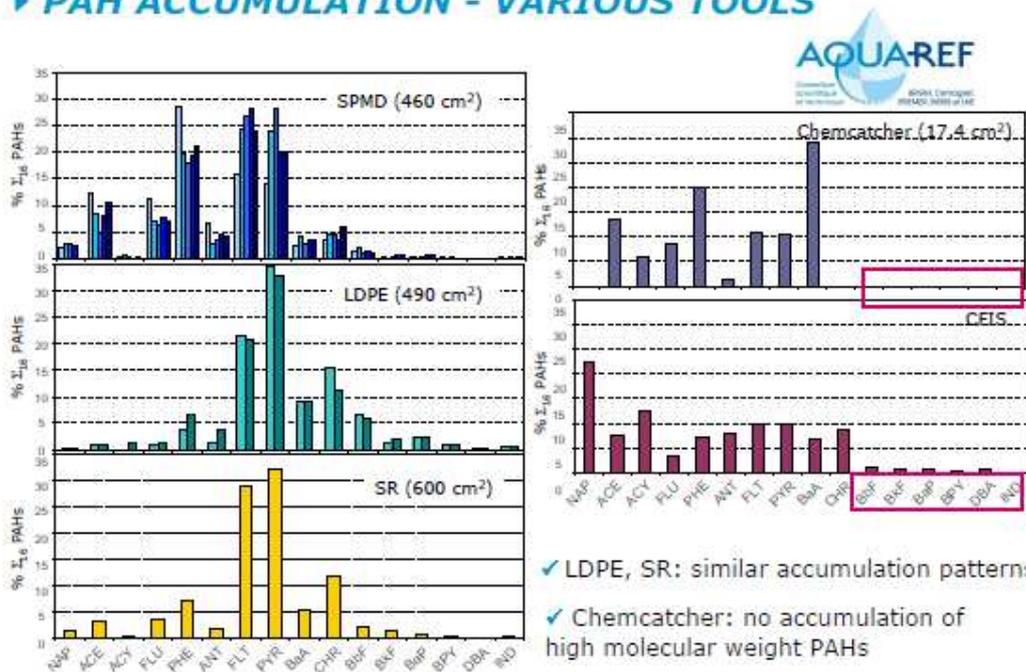
|                       | Ternay passive sampler data            |                                   | AGLAE Proficiency Testing Exercise<br>(Spiked surface water, 20-40 ng/L) |
|-----------------------|--|-----------------------------------|--|
|                       | Robust mean<br>$\bar{X} \pm sd$ (ng/L) | Robust reproducibility<br>(RSD %) | Robust reproducibility<br>(RSD %)  |
| Naphthalene           | 9.49 ± 9.84                            | 81                                | 26   |
| Acenaphthylene        | 1.60 ± 2.07                            | 130                               | -  |
| Acenaphthene          | 6.61 ± 5.54                            | 84                                | 18   |
| Fluorene              | 4.91 ± 4.52                            | 93                                | 15   |
| Phenanthrene          | 5.76 ± 4.50                            | 80                                | 14   |
| Anthracene            | 1.59 ± 1.27                            | 81                                | 16   |
| Fluoranthene          | 4.84 ± 3.65                            | 78                                | 14   |
| Pyrene                | 4.80 ± 2.96                            | 63                                | 12   |
| Benz[a]anthracene     | 0.81 ± 0.73                            | 94                                | 11   |
| Chrysene              | 1.07 ± 0.93                            | 88                                | 11   |
| Benzo[b]fluoranthene  | 0.25 ± 0.19                            | 77                                | 13   |
| Benzo[a]pyrene        | 0.14 ± 0.13                            | 93                                | 16   |
| Benzo[k]fluoranthene  | 0.13 ± 0.11                            | 91                                | 10   |
| Indenopyrene          | 0.03 ± 0.02                            | 85                                | 18   |
| Dibenz[a,h]anthracene | 0.01 ± 0.01                            | 88                                | 16   |
| Benzo[g,h,i]perylene  | 0.05 ± 0.05                            | 100                               | 22   |

✓ Lower reproducibility with passive sampling:

- Much lower concentration levels
- Sampling and Analytical steps + Calculations

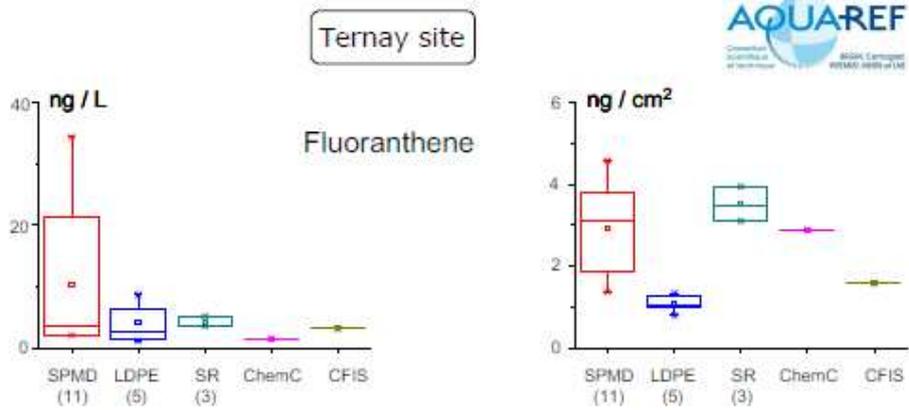
Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## ▶ PAH ACCUMULATION - VARIOUS TOOLS



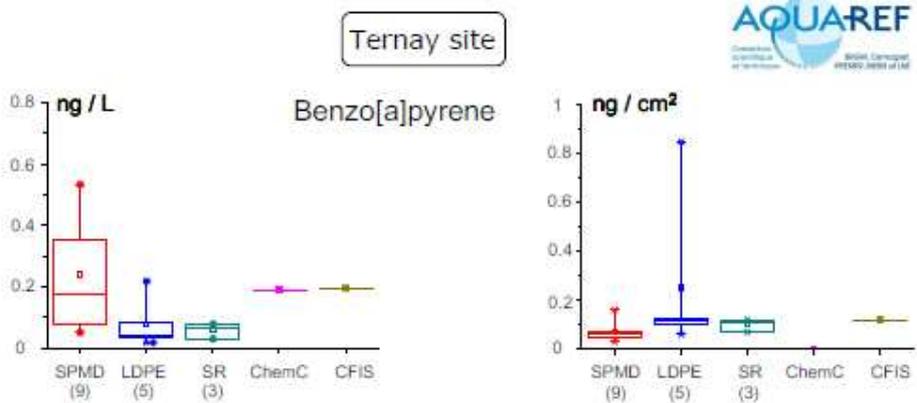
Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

► PAH CONCENTRATION in ng/L and ng/cm<sup>2</sup>



Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

► PAH CONCENTRATION in ng/L and ng/cm<sup>2</sup>



- ✓ Lower dispersion of the data expressed in ng/cm<sup>2</sup> for each sampler
- ✓ Dispersion of the data expressed in ng/L mainly due to the use of various calculation models

Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## ▶ CONCLUSIONS



✓ **Satisfying variability** in the determination of PAH water concentrations by passive sampling (and expert lab.)

- Various lab., strategies and tools
- variability: Sampling + Analytical procedure + Calculation method

✓ **Sampling:** • Various tools: various sampled fractions?

⇒ Need to better characterize these fractions

- Lower LOQs by using SPMD, LDPE or SR membranes

✓ **Analytical variability:** to be improved

PAH QC reference solution: reproducibility RDS = 20-54%

✓ **Need for harmonized calculation methods:**

- Field blank (correction or not)
- PRCs data
- Calculation models and parameters used for Rs and TWAC determination

*Dispersion of the data expressed in ng/L mainly due to the use of various calculation models*

Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## Thanks to the participant laboratories



- ALS Scandinavia AB (SW),
- BRGM (FR),
- Cefas (UK),
- Cemagref (FR),
- Deltares/TNO (NL),
- Ecole des Mines d'Alès (FR),
- EDF R&D/LNHE (FR),
- Environment Agency, National Laboratory Service (UK),
- IFREMER (FR),
- Labaqua (ES),
- LEESU (FR),
- Marine Scotland - Science (UK),
- NIVA (NO),
- T. G. Masaryk Water Research Institute, Public Research Institution (CZ),
- UFZ - Department of Ecological Chemistry, Helmholtz Centre for Environmental Research (DE),
- Università di Cagliari (IT),
- University of Rhode Island (USA),
- Water Research Institute (SK)

Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November

## Thanks to the central laboratories for water analyses

- Cemagref of Lyon (Ternay site: physico-chemical parameters)
- ISM-LPTC of Bordeaux (Thau site: PAHs)
- BRGM (Ternay site: PAHs)
- IFREMER of Sète (Thau site: physico-chemical parameters)
- Ineris for data treatment

---

*Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November*

**Thank you for your attention !**

---

*Final Workshop – AQUAREF Passive Sampler Intercomparison Exercise, Nantes, 23rd November*