



UNIL | Université de Lausanne

Unicentre

CH-1015 Lausanne

<http://serval.unil.ch>

Year : 2017

Investigation des sources de pollution dans les rivières

Evaluation d'une approche forensique basée sur l'échantillonnage passif pour le cas des polychlorobiphényles

Nicolas Estoppey

Nicolas Estoppey, 2017, Investigation des sources de pollution dans les rivières. Evaluation d'une approche forensique basée sur l'échantillonnage passif pour le cas des polychlorobiphényles.

Originally published at : Thesis, University of Lausanne

Posted at the University of Lausanne Open Archive <http://serval.unil.ch> Document URN :
urn:nbn:ch:serval-BIB_82E91F8574AC4

Droits d'auteur

L'Université de Lausanne attire expressément l'attention des utilisateurs sur le fait que tous les documents publiés dans l'Archive SERVAL sont protégés par le droit d'auteur, conformément à la loi fédérale sur le droit d'auteur et les droits voisins (LDA). A ce titre, il est indispensable d'obtenir le consentement préalable de l'auteur et/ou de l'éditeur avant toute utilisation d'une oeuvre ou d'une partie d'une oeuvre ne relevant pas d'une utilisation à des fins personnelles au sens de la LDA (art. 19, al. 1 lettre a). A défaut, tout contrevenant s'expose aux sanctions prévues par cette loi. Nous déclinons toute responsabilité en la matière.

Copyright

The University of Lausanne expressly draws the attention of users to the fact that all documents published in the SERVAL Archive are protected by copyright in accordance with federal law on copyright and similar rights (LDA). Accordingly it is indispensable to obtain prior consent from the author and/or publisher before any use of a work or part of a work for purposes other than personal use within the meaning of LDA (art. 19, para. 1 letter a). Failure to do so will expose offenders to the sanctions laid down by this law. We accept no liability in this respect.

UNIVERSITE DE LAUSANNE

Faculté de Droit, des Sciences Criminelles et de l'Administration Publique

Ecole des Sciences Criminelles

Investigation des sources de pollution dans les rivières

Evaluation d'une approche forensique basée sur l'échantillonnage passif pour le cas des polychlorobiphényles

Thèse de doctorat

Nicolas Estoppey

Directeurs de thèse :

Dr Luiz Felipe De Alencastro

Prof. Pierre Esseiva

LAUSANNE

2017

Unil

UNIL | Université de Lausanne
Ecole des sciences criminelles
bâtiment Batochime
CH-1015 Lausanne

IMPRIMATUR

A l'issue de la soutenance de thèse, le Jury autorise l'impression de la thèse de M. Nicolas Estoppey, candidat au doctorat en science forensique, intitulée

« Investigation des sources de pollution dans les rivières.

Evaluation d'une approche forensique basée sur l'échantillonnage passif pour le cas des polychlorobiphényles.»

Le Président du Jury



Professeur Olivier Ribaux

Lausanne, le 3 février 2017

UNIVERSITE DE LAUSANNE

Faculté de Droit, des Sciences Criminelles et de l'Administration Publique

Ecole des Sciences Criminelles

Investigation des sources de pollution dans les rivières

Evaluation d'une approche forensique basée sur l'échantillonnage passif pour le cas des polychlorobiphényles

Thèse de doctorat

Nicolas Estoppey

Directeurs de thèse :

Dr Luiz Felipe De Alencastro

Prof. Pierre Esseiva

LAUSANNE

2017

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Ecole des Sciences Criminelles (ESC) de l'Université de Lausanne (UNIL). Le jury de thèse était composé de Monsieur le Professeur Olivier RIBAU, directeur de l'Ecole des Sciences Criminelles, président du jury, de Monsieur le Professeur Pierre ESSEIVA, professeur à l'ESC, co-directeur de thèse, de Monsieur le Docteur Luiz Felipe DE ALENCASTRO, directeur du Laboratoire Central Environnemental (GR-CEL) de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), co-directeur de thèse, de Monsieur le Professeur Olivier DELEMONT, professeur à l'ESC, de Monsieur le Docteur Ian ALLAN, chercheur scientifique à l'Institut Norvégien de Recherche sur l'Eau (NIVA) et de Monsieur le Professeur Marc CHEVREUIL, directeur de recherche EPHE à l'Université Pierre et Marie Curie. Je remercie l'ensemble des membres du jury pour le temps qu'ils ont accordé à mon travail, pour leurs précieux conseils et leur disponibilité.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont soutenu dans ce travail de thèse, que ce soit par un soutien professionnel et/ou privé. Je désire remercier tout particulièrement :

Le Professeur Pierre ESSEIVA pour sa passion de la recherche qu'il a su me transmettre, sa confiance, sa franchise et ses multiples encouragements. Il m'a donné la liberté nécessaire pour explorer le domaine de la science forensique environnementale, tout en m'aidant à cadrer ma recherche.

Le Docteur Luiz Felipe DE ALENCASTRO pour l'accueil qu'il m'a fait dans son laboratoire, son expérience de la chimie analytique environnementale qu'il m'a partagée avec enthousiasme, son ouverture et son engagement dans le transfert des connaissances vers les pays défavorisés.

Le Professeur Olivier DELEMONT pour son enthousiasme, sa disponibilité et son optimisme. Sa porte était toujours grande ouverte et les discussions que nous avons pu avoir suite à mes « p'tites questions » ont toujours été très précieuses.

Le Docteur Etienne VERMEIRSEN pour l'aide inestimable qu'il m'a apportée à la compréhension de l'échantillonnage passif, à la réalisation des expériences pratiques et la valorisation des résultats. Toujours prêt à partager ses connaissances et expériences. Un exemple pour moi.

Dominique GRANDJEAN pour le temps qu'il a passé à m'expliquer les spécificités des appareils analytiques, à partager son expérience de l'analyse des matrices environnementales, à répondre à mes multiples questions.

Eric SAPIN pour toutes ses idées et astuces nécessaires à la construction du matériel déployé sur le terrain et pour sa participation à l'installation du système de canaux.

La Docteur Nathalie CHEVRE pour le temps qu'elle a consacré à m'expliquer les notions de d'écotoxicologie et pour les collaborations avec ses doctorants.

Les Docteurs Kees BOOIJ, Foppe SMEDES et Romain JACQUET, le Professeur Graham MILLS et tous les experts des capteurs passifs qui ont répondu à mes questions et avec lesquels j'ai eu un plaisir immense à partager sur le sujet par email et lors des congrès.

La Direction Générale de l'Environnement (DGE) du Canton de Vaud, le Service de Protection de l'environnement (SPE) du Canton du Valais, l'Office Fédérale de l'Environnement (OFEV) et le Centre de compétence suisse dans le domaine de l'écotoxicologie appliquée (Centre Ecotox Eawag-EPFL) pour le soutien financier et pour la confiance accordée à la technique de l'échantillonnage passif.

Adrien SCHOPFER et Julien OMLIN, les investigateurs de l'extrême avec qui j'ai une immense joie à aller sur le terrain (par tous les temps !) pour bricoler, tester, recommencer, améliorer, manger, rigoler, prendre l'apéro. Merci pour leur dynamisme et leurs amitiés. Que de beaux souvenirs !

Julie GRELOT, Camille FONG, Robin UDRISARD, Christophe BOREL, Daniel BERDAT et Clément LEVASSEUR de s'être jetés à l'eau et d'avoir partagé avec moi l'envie d'améliorer les connaissances sur les capteurs passifs et l'état de la pollution dans les eaux de surfaces suisses (et vietnamiennes).

Le Docteur Patrick FOLLY et Jorg MATHIEU de l'office fédéral d'armement (Armasuisse) pour leur intérêt dans les capteurs passifs, le superbe projet qu'ils m'ont proposé en 2016 et la flexibilité dont ils ont fait preuve pour que je puisse finir la rédaction de la thèse. Merci aussi à Erika WUEST et à la Docteur Elena GASCON DIEZ pour leur aide et leur soutien lors de cette année.

Toute l'équipe du GR-CEL de l'EPFL pour les beaux moments partagés au laboratoire, à la cafétéria autour de mots fléchés, dans des refuges de montagne autour d'une fondue, le long du Doubs,...

Les amis et collègue de l'ESC pour le plaisir de se lever le matin et d'aller au bureau, d'échanger sur les recherches et les vies de chacun. Les soirées, sorties, weekends, tournois de foot resteront de magnifiques souvenirs (un peu moins pour mes genoux) et ont permis à déconnecter de la thèse. Un immense merci en particulier aux vieux de la vielle : Julian, Marie, David et Diego qui ont toujours été là pour me soutenir, m'encourager et rigoler.

La famille, ici, en France et à Madagascar, pour leur humour et leur amour qui m'a fait tant de bien durant toutes années de thèse et particulièrement dans les moments de baisse de motivation.

Mes parents, Franca et François, mon frère, Daniel, et sa chérie, Doris, qui ont toujours cru en moi, m'ont encouragé avec amour et sont même intervenus d'urgence, tard le soir à la Venoge, lors des crues pour sauver le matériel déployé.

Mon épouse, Antsa, qui m'a aimé quel que soit mon degré de motivation et de fatigue et qui n'a jamais hésité à me rejoindre à l'université ou sur le terrain pour m'aider dans ce que j'avais à faire.

Je suis aussi reconnaissant de tous les Clins-Dieu que j'ai reçus lors de ces années de recherche.

«Nous réalisons que ce que nous accomplissons n'est qu'une goutte d'eau dans l'océan.

Mais si cette goutte n'existait pas dans l'océan, elle manquerait.»

Mère Teresa

Liste des travaux associés à la thèse

Articles

Estoppey, N., Schopfer, A., Omlin, J., Esseiva, P., Vermeirssen, E.L.M., Delémont, O., De Alencastro, L.F., 2014. *Effect of water velocity on the uptake of polychlorinated biphenyls (PCBs) by silicone rubber (SR) and low-density polyethylene (LDPE) passive samplers: An assessment of the efficiency of performance reference compounds (PRCs) in river-like flow conditions*. Science of The Total Environment 499, 319-326.

Estoppey, N., Omlin, J., Schopfer, A., Esseiva, P., Vermeirssen, E.L.M., Delémont, O., De Alencastro, L.F., 2015. *Low density polyethylene (LDPE) passive samplers for the investigation of polychlorinated biphenyl (PCB) point sources in rivers*. Chemosphere 118, 268-276.

Estoppey, N., Schopfer, A., Esseiva, P., Delémont, O., De Alencastro, L.F., 2016a. *Investigation of PCB sources in rivers using passive sampling*. NORMAN Bulletin 5, 9-11.

Estoppey, N., Schopfer, A., Fong, C., Delémont, O., De Alencastro, L.F., Esseiva, P., 2016b. *An in-situ assessment of low-density polyethylene and silicone rubber passive samplers using methods with and without performance reference compounds in the context of investigation of polychlorinated biphenyl sources in rivers*. Science of The Total Environment 572, 794-803.

Présentations orales

Estoppey N., Omlin J., Esseiva P., Delémont O. and De Alencastro L.F., *Investigation of pollution sources in rivers using passive sampling: a discussion based on in-situ experiments on PCBs*. 6th International Passive Sampling Workshop and Symposium (IPSW 2013), Bordeaux, France, 2013.

Estoppey N., *Introduction générale sur les capteurs passifs et utilisation de ceux-ci pour la recherche de sources de pollution*, Workshop – Echantillonnage passif pour la surveillance des eaux de surface, Lausanne, Suisse, 2015.

Estoppey N., Esseiva P., De Alencastro F., *Investigation des sources potentielles de PCB dans la Venoge et étude approfondie de deux rejets majeurs*, Congrès – Les PCB dans l'environnement et principalement dans les eaux, Office Fédéral de l'Environnement (OFEV), Berne, Suisse, 2015.

Autres Articles

Schopfer, A., Estoppey, N., Omlin, J., Udrisard, R., Esseiva, P., De Alencastro, L.F., 2014. *The use of passive samplers to reveal industrial and agricultural pollution trends in swiss rivers*. Chimia 68, 778-782.

Carpinteiro, I., Schopfer, A., Estoppey, N., Fong, C., Grandjean, D., De Alencastro, L.F., 2016. *Evaluation of performance reference compounds (PRCs) to monitor emerging polar contaminants by polar organic chemical integrative samplers (POCIS) in rivers*. Analytical and Bioanalytical Chemistry 408, 1067-1078.

Liste des abréviations

A	Surface du capteur
C_0	Concentration initiale (de PRCs) dans le capteur
CPE	Concentration prévisible
C_{PRC}	Concentration restante de PRCs après échantillonnage
CQ (C ou A)	Critère de qualité (chronique ou aigu)
C_S	Concentration dans le capteur
$C_{S,corrigée}$	Concentration dans le capteur corrigée par la « méthode sans PRCs »
C_W	Concentration aqueuse
D (D_W , D_b , D_S)	Coefficient de diffusion (dans la couche limite, dans le biofouling, dans la phase réceptrice)
DCE	Directive cadre sur l'eau
dI-PCBs	PCBs type dioxine
ECNI	Capture d'électron en ionisation négative
EI	Impact électronique
FN	Faux négatif
FP	Faux positif
GC	Chromatographie gazeuse
GC-ECD	Chromatographie gazeuse couplée à la capture électronique
GC-MS (/MS)	Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (en tandem)
iPCBs	PCBs indicateurs (PCBs 28, 52, 101, 138, 153 et 180)
k_e	Constante de vitesse d'élimination
K_{OW}	Coefficient de partition entre l'octanol et l'eau
K_{SW}	Coefficient de partition entre la phase répétitrice et l'eau
LDPE	Polyéthylène de faible densité
LEaux	Loi fédérale sur la protection des eaux
LOQ	Limite de quantification
MESCO	Membrane-Enclosed Sorptive Coating

MW	Masse moléculaire
m_s	Masse du capteur
N_0	Masse de l'analyte dans le capteur au temps zéro (avant déploiement)
NQE (-MA ou -CMA)	Norme de qualité environnementale (en moyenne annuelle ou en concentration maximale admissible)
NLS	Moindres carrés non-linéaires
N_s	Masse de l'analyte dans le capteur
OEaux	Ordonnance sur la protection des eaux
PBDEs	Polybromodiphénylethers
PCBs	Polychlorobiphényles
POPs	Polluants organiques persistants
PRCs	Composés de référence et de performance
PRC- R_s	Taux d'échantillonnage déterminé à partir des PRCs
R_s	Taux d'échantillonnage
SBSE	Extraction par sorption sur barreau magnétique
SIM	Mode de détection d'ions sélectionnés
SPE	Extraction sur phase solide
SPME	Micro extraction en phase solide
SR	Caoutchouc de silicone
STEP	Station d'épuration
t	Temps d'échantillonnage
TEF	Facteur d'équivalence toxique
TEQ	Quantité équivalente toxique
TGD-EQS	Technical Guidance Document for Deriving Environmental Quality Standards
TWA	Moyenne pondérée dans le temps (time-weighted average)
VN	Vrai négatif
VP	Vrai positif
WBL	Couche limite
δ (δ_w , δ_b , δ_s)	Epaisseur de la phase (couche limite, biofouling, phase réceptrice)

Table des matières

INTRODUCTION	1
PARTIE THEORIQUE – section « pollution »	7
1 Pollution de l'eau par les substances chimiques	9
1.1 Emissions des polluants dans les eaux	9
1.2 Risques des micropolluants	14
1.3 Cadre légal	18
2 Polluants sélectionnés	23
2.1 PCBs	23
2.1.1 Structure, propriétés et commercialisation	23
2.1.2 Contamination de l'environnement	25
2.1.3 Toxicité	26
2.1.4 Réglementation	28
2.2 PBDEs	29
2.2.1 Structure, propriétés et commercialisation	29
2.2.2 Contamination de l'environnement	31
2.2.3 Toxicité	32
2.2.4 Réglementation	33
PARTIE THEORIQUE – section « détection »	35
3 Analyse des micropolluants dans l'eau	37
3.1 Echantillonnage	37
3.2 Extraction et purification	41
3.3 Analyse instrumentale	42
3.4 Contrôle qualité	43
4 Echantillonnage passif	45
4.1 Echanges entre eau et capteurs	45
4.2 Sélection du capteur	52
4.2.1 Taux d'échantillonnage	53
4.2.2 Durée de la phase linéaire	54
4.2.3 Aspects pratiques	54

4.3	Effet des conditions environnementales	56
4.3.1	Vitesse de l'eau.....	56
4.3.2	Biofilm.....	57
4.3.3	Température	57
4.3.4	Prise en compte des facteurs environnementaux.....	58
4.4	Calibration en laboratoire.....	60
4.4.1	Taux d'échantillonnage (R_s).....	60
4.4.2	Détermination de K_{SW}	63
4.5	Détermination des R_s in-situ	64
4.5.1	Généralités	64
4.5.2	Détermination des constantes de vitesses basées sur les PRCs.....	65
4.5.3	Utilisation des modèles de R_s	66
4.5.4	Dopage des capteurs en PRCs	68
PARTIE THEORIQUE – section « identification ».....		71
5	Processus d'identification de sources	73
5.1	Définition de la source.....	74
5.2	Sélection des caractéristiques.....	76
5.2.1	Condition d'unicité	76
5.2.2	Condition de constance	78
5.3	Méthodes d'inférence statistiques et valeur du lien.....	81
6	CHAPITRE CENTRAL.....	85
6.1	Problématique.....	87
6.2	But général.....	88
6.3	Approche expérimentale	89
6.3.1	Choix des polluants « modèles »	89
6.3.2	Définition de la trace et de la source.....	90
6.3.3	Choix de la matrice environnementale et de la méthode d'échantillonnage.....	93
6.3.4	Caractéristiques pour la comparaison trace-empreinte.....	96
6.4	Objectifs.....	102
6.5	Hypothèses de travail	104

7	PARTIE EXPERIMENTALE – Expériences réalisées.....	105
7.1	Matériel	107
7.1.1	Standards et solutions de travail	107
7.1.2	Matériel pour la conception des capteurs	108
7.2	Méthode générale - LDPE et SR.....	110
7.2.1	Préparation des capteurs.....	110
7.2.2	Chargement des capteurs avec des PRCs.....	111
7.2.3	Déploiement.....	111
7.2.4	Extraction des polluants.....	113
7.2.5	Purification des extraits	114
7.2.6	Analyse GC-MS(MS).....	115
7.3	Méthode générale - MESCO.....	117
7.3.1	Préparation des capteurs.....	117
7.3.2	Déploiement.....	117
7.3.3	Extraction des polluants.....	117
7.3.4	Analyse instrumentale	118
7.4	Méthode générale – échantillonnage actif.....	119
7.5	Expériences réalisées pour la vérification des hypothèses.....	120
7.5.1	Expériences initiales	121
7.5.2	Expériences réalisées dans un système de canaux.....	122
7.5.3	Expérience réalisée à de multiples sites dans une rivière et des rejets	124
7.5.4	Participation à un inter-laboratoire	125
	PARTIE EXPERIMENTALE – section « détection»	127
8	Hypothèse 1 : L’approche possède des critères analytiques et physiques suffisants pour réaliser une analyse (semi-)quantitative des PCBs présents dans l’eau de rivière	129
8.1	Description de l’hypothèse 1	129
8.2	Vérification de l’hypothèse 1 pour les capteurs LDPE et SR	131
8.2.1	Sensibilité	131
8.2.2	Caractère intégratif.....	137
8.2.3	Répétabilité	142
8.2.4	Flexibilité	144
8.2.5	Résistance	145
8.3	Vérification de l’hypothèse 1 pour le capteur MESCO	148

9	Hypothèse 2: L'approche permet de tenir compte des différences de conditions environnementales qui peuvent exister entre les sites d'échantillonnage	149
9.1	Description de l'hypothèse 2	149
9.2	Vérification de la sous-hypothèse 2.1 (impact de la vitesse).....	152
9.3	Vérification de la sous-hypothèse 2.2 (méthode sans PRCs).....	155
9.3.1	Etude de l'absorption en fonction de la vitesse dans le système de canaux.....	155
9.3.2	Evaluation de la « méthode sans PRCs » dans la rivière.....	159
9.4	Vérification de la sous-hypothèse 2.3 (méthode avec PRCs).....	163
9.4.1	Evaluation dans le système de canaux – choix de la méthode pour exploiter les PRCs	163
9.4.2	Evaluation en rivière de la « méthode avec PRCs » – via les concentrations TWA	168
9.4.3	Evaluation en rivière de la « méthode avec PRCs » – via les PRC-R _s	172
10	Hypothèse 3: Les estimations de la concentration aqueuse obtenues par échantillonnage passif (concentrations TWA) sont suffisamment proche de la réalité pour répondre aux besoins de l'investigation de sources de pollution	177
10.1	Description de l'hypothèse 3	177
10.2	Vérification de l'hypothèse 3	179
10.2.1	Evaluation de la détermination de N _s	179
10.2.2	Evaluation de la « méthode avec PRCs » pour remonter aux concentrations TWA	180
10.2.3	Comparaison des concentrations TWA avec les concentrations aqueuses déterminées par échantillonnage actif.....	181
10.2.4	Comparaisons des concentrations TWA obtenues avec différents types de capteurs	183
	PARTIE EXPERIMENTALE – section « identification »	187
	Expériences préliminaires.....	189
11	Hypothèse 4: L'approche permet de mettre en évidence dans la rivière une augmentation de charge et une différence de profil de PCBs provoquée par une source de pollution	193
11.1	Description de l'hypothèse 4	193
11.2	Vérification de la sous-hypothèse 4.1 (augmentation de charge à proximité de la source) ..	196
11.3	Vérification de la sous-hypothèse 4.2 (profils des congénères à proximité de la source) ..	200

12	Hypothèse 5 : L'approche permet de localiser la source (ou le groupe de sources) à l'origine de l'augmentation de charge et/ou de la différence de profil des PCBs.....	205
12.1	Description de l'hypothèse 5	205
12.2	Vérification de la sous-hypothèse 5.1 (augmentations de charges pour la localisation)	207
12.3	Vérification de la sous-hypothèse 5.2 (profils des congénères pour la localisation)	216
13	Hypothèse 6 : L'approche permet d'imputer une différence de charge et/ou de profil de PCBs à une source de pollution.....	229
13.1	Description de l'hypothèse 6	229
13.2	Vérification de la sous-hypothèse 6.1 (bilan de masses).....	231
13.3	Vérification de la sous-hypothèse 6.2 (variabilité des profils).....	236
13.4	Vérification de la sous-hypothèse 6.3 (concordance des profils)	239
	DISCUSSION GENERALE	243
A.	Synthèse.....	243
A.1	Aspects liés à la détection	243
A.2	Aspects liés à l'identification	250
A.3	Recommandations	258
B.	Perspectives de recherche	260
B.1	Optimisation de l'approche pour les sources de PCBs.....	260
B.2	Extension de l'approche à d'autres polluants hydrophobes	267
B.3	Extension de l'approche aux polluants polaires	273
	CONCLUSION	277
	Bibliographie.....	281
	Annexes	

INTRODUCTION

Alors que l'humain a toujours été préoccupé par les crimes contre la personne, ce n'est que récemment qu'il a pris conscience que les rejets inconsidérés de déchets commettent des dégâts parfois irrémédiables sur l'environnement. Il réalise notamment depuis peu que l'apport d'eau n'est pas infini, que seule des eaux de surfaces en bon état peuvent remplir les fonctions importantes qui lui incombent (habitats pour la faune et la flore, eau potable pour l'humain) et que l'eau doit donc être considérée comme un héritage à protéger et à défendre (EC, 2010; EU, 2000; Kunz et al., 2016; Merkouris, 2010; Mudge, 2009b). Ainsi, c'est au cours des dernières décennies que des conventions de protection de l'environnement ont été signées au niveau international (p.ex. la convention de Stockholm visant à réduire, voire éliminer, les rejets des produits organiques persistants), que des commissions de protection des eaux se sont créés (p.ex. pour les eaux du Rhin ou du Léman), que des directives ont été publiées au niveau européen (p. ex. la directive cadre sur l'eau exigeant des membres de l'UE qu'ils atteignent un « bon état des eaux de surface) ou que le droit environnemental s'est complexifié (voire créé) au niveau national. La volonté de sanctionner les responsables d'atteinte à l'environnement a été clairement exposée par l'UE en créant un régime de responsabilité environnementale basé sur le principe du « pollueur payeur » qui veut que « l'exploitant dont l'activité a causé un dommage environnemental ou une menace imminente d'un tel dommage soit tenu pour financièrement responsable » (EU, 2004).

Pour que les *Etats*¹ puissent appliquer leur droit environnemental et remplir les exigences des conventions, directives ou autres commissions internationales, un élément clé est l'identification des sources² de pollution. En effet, celle-ci permet aux autorités de prendre les mesures nécessaires à la diminution (voire l'arrêt) des rejets dans l'environnement et, lorsque la faute peut être imputée à un privé ou une entreprise, d'appliquer le principe du « pollueur payeur ». Les Etats doivent donc pouvoir compter sur des outils et des méthodologies efficaces pour identifier les sources responsables de la contamination de leurs eaux de surface. Le présent travail de recherche étudie la contribution d'une approche forensique de l'investigation de sources de pollution dans les rivières en choisissant les polychlorobiphényles (PCBs) comme « contaminants modèles ».

Lors d'une investigation criminelle, deux des principaux défis (distincts mais interconnectés) auxquels l'investigateur forensique est confronté sont:

¹ Le cas spécifique de la Suisse est abordé au chapitre 1.3.

² Les notions d'« identification » et de « source » sont discutées en détail au chapitre 5.

(1) La *détection*³ des traces matérielles jugées pertinentes⁴. Selon l'infraction, il peut s'agir par exemple de traces digitales, biologiques, de semelle, d'essence ou, dans le cas des infractions environnementales, de traces de contaminants (présents dans les matrices environnementales telles que l'eau, le biote ou les sédiments). Pour détecter ces traces, l'investigateur forensique a recours à des techniques optiques, physiques ou chimiques (Champod et al., 2004; Coquoz et al., 2013; Girod et al., 2008; Stauffer et al., 2008). Etant donné qu'il ne s'intéresse qu'aux traces dites pertinentes (et non à toutes les traces présentes sur une scène de crime), son travail ne se limite pas à l'application de techniques, mais fait également appel à sa capacité d'observation et à sa connaissance pour argumenter le raisonnement qui le mène à dire qu'une trace est pertinente (Hazard, 2014).

(2) L'*identification* de la/des source/s (personne/s ou objet/s) à l'origine de ces traces⁵. Pour ce faire, le forensicien doit mettre en évidence des caractéristiques concordantes⁶ (et l'absence de dissemblances significatives) entre les traces détectées et le matériel de référence provenant d'une source potentielle (p. ex. les standards encrés des doigts d'un suspect, le matériel biologique prélevé à l'intérieur de sa joue au moyen d'un frottis de la muqueuse ou, dans le cas des infractions environnementales, les contaminants retrouvés dans les rejets d'une industrie). Il doit ensuite donner une valeur au lien ainsi mis en évidence (qui va dépendre de la variabilité des caractéristiques dans la population de sources potentielles) et déterminer s'il peut conclure (inférer) que la source est à l'origine de la trace (Champod, 2013; Ribaux, 2014). Ce processus d'identification de sources peut être défini comme un « processus de réduction » (Figure 1). En effet, une population initiale de sources potentielles est réduite jusqu'à atteindre une classe restreinte de sources ou, idéalement, une source unique, le facteur de réduction étant proportionnel à la rareté des caractéristiques concordantes dans la population initiale⁷ (Champod, 2013). Pour appliquer ce processus, il est primordial de définir et de spécifier la source telle qu'elle est envisagée ainsi que son niveau (Besson,

³ Pour des raisons pratiques, il a été choisi de regrouper sous le terme « *détection* » les différentes actions effectuées sur la scène de crime et/ou au laboratoire nécessaires à l'obtention de traces exploitables pour l'*identification* (voir point 2 dans le texte). Selon les domaines de la science forensique, il s'agit d'étapes de visualisation, de renforcement, de révélation, d'enregistrement, de collecte, d'acheminement...

⁴ Par « trace pertinente », on entend une « trace qui est liée à l'activité délictueuse ». Le lecteur qui voudrait approfondir la question de la « pertinence » en science forensique est invité à se référer à Hazard (2014).

⁵ On parlera souvent d'« indices » lors de cette étape puisque les traces à identifier ont été qualifiées de pertinentes lors de la détection.

⁶ Dans le cas des traces digitales, par exemple, l'investigateur met en évidence des concordances de dessin généraux, de minuties, de structures de pores et de crêtes alors que dans le cas des traces de semelles ce sont des caractéristiques de fabrication et des caractéristiques acquises qui sont mises en évidence (Champod 2013).

⁷ Pour les traces digitales par exemple, les concordances au niveau des dessins généraux conduisent à des facteurs de réduction plus faibles que des concordances au niveau des minuties (la rareté d'une combinaison de minuties concordantes dépendant, bien sûr, du nombre minuties, de leurs positions, de leur configuration, de leur fréquence dans la population,...).

2016; Kwan, 1977). En effet, il va de soi que la complexité de l'investigation n'est pas la même selon que la source de PCBs que l'on désire identifier à partir des traces détectées dans la rivière est définie comme (a) les appareils d'une marque donnée (p.ex. les condensateurs de la société « Condensateur Fribourg SA» ou de la compagnie « General Electric ») ou (b) les rejets aqueux d'un site (p.ex. les rejets provenant d'une entreprise de traitement de matériaux électroniques ou ceux provenant d'une station d'épuration). Il est également primordial de sélectionner judicieusement les caractéristiques étudiées sur la trace et le matériel de référence (dans un but de maximiser le facteur de réduction du processus d'identification). Pour ce faire, les caractéristiques retenues doivent répondre à deux conditions : (1) une condition d'*unicité*⁸, c'est-à-dire qu'elles ne doivent être partagées par aucune autre source, (2) une condition de *constance*⁹, c'est-à-dire qu'elles doivent être constantes ou au moins suffisamment stables durant la période d'intérêt (Besson, 2016; Kwan, 1977).

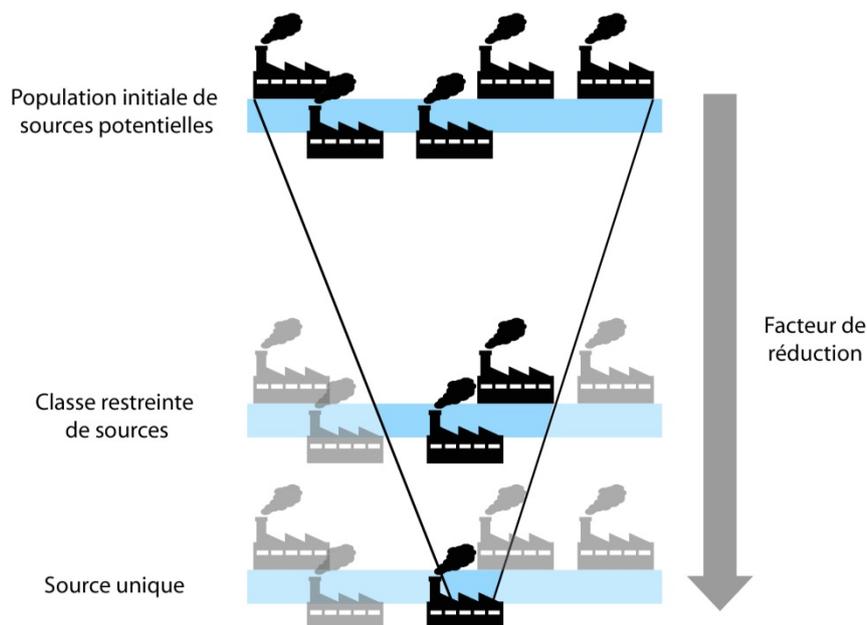


Figure 1 : Le processus d'identification défini comme un processus de réduction. Adapté de Champod (2013).

Pour les traces fréquemment exploitées en science forensique (telles que les traces digitales, biologiques, de semelles) plusieurs auteurs se sont efforcés, pour un type de trace donné, de réunir les aspects de *détection* et d'*identification* dans un même ouvrage (voir par exemple Champod et al. (2004), Coquoz et al. (2013) et Girod et al. (2008)). Une telle approche s'avère extrêmement

⁸ Cette condition fait intervenir des critères de distinguabilité et de variabilité intra- et inter-sources » (Kwan 1977).

⁹ Cette condition fait intervenir des critères de variabilité dans le temps, de standardisation et d'indépendance (Kwan 1977).

précieuse puisque ces deux aspects sont interconnectés. La force des conclusions rendues par l'expert dépend en effet de la capacité de mesurer et d'observer les caractéristiques et d'estimer la variabilité de ces caractéristiques dans les populations de sources pertinentes (c'est-à-dire estimer leur pouvoir discriminant) (Ribaux, 2014). L'investigation ne peut être effective que si elle est réalisée dans une approche globale où les décisions sur le terrain (et au laboratoire) sont prises en fonction des types et du niveau de sources recherchées et des caractéristiques à mesurer. Etant donné que le développement de la loi environnementale est récent, le domaine de la science forensique environnementale connaît encore peu d'études traitant les aspects de *détection* et *d'identification* dans une approche globale. Le domaine où cette approche est la plus développée (parce que traitée depuis plus longtemps) est sans conteste celui des pollutions aux hydrocarbures (Murphy and Morrison, 2015). Pour les autres contaminants, un grand nombre d'outils (analytiques et de traitement des données) est certes présenté dans la littérature, mais ils s'inscrivent rarement dans une approche globale dans laquelle seraient discutés la notion de source, le choix des caractéristiques sélectionnés pour mettre en évidence des concordances (entre la trace et la source) et la valeur à donner au lien ainsi établi.

Ainsi, ce travail de recherche a été mené en essayant de garder en tête l'importance de l'interconnexion entre les aspects de *détection* (sélection de la technique d'échantillonnage, des sites d'échantillonnage et des méthodes analytiques) et *d'identification* (définition de la source, sélection des caractéristiques pour la mise en évidence de concordances entre trace et source, valeur du lien). Comme l'illustre la Figure 2, une **partie théorique** aborde dans une première section (« pollution ») la problématique générale de la pollution des eaux par les substances chimiques (chapitre 1) et décrit les PCBs (« contaminants modèles » de cette étude) ainsi que les polybromodiphénylethers (PBDEs, contaminants sélectionnés pour discuter de l'extension de l'approche à d'autres polluants de structures similaires) (chapitre 2). Dans une deuxième section (« détection »), la partie théorique aborde la problématique de l'analyse des micropolluants dans l'eau (chapitre 3) et décrit en détail l'outil retenu dans ce travail, à savoir l'échantillonnage passif (chapitre 4). Enfin, dans une troisième section (« identification ») les concepts et notions intervenant dans le processus d'identification de sources sont exposés en détail (chapitre 5). Le chapitre 6 est le **chapitre central** de ce manuscrit. Sur la base des éléments théoriques, il expose le but général découlant de la problématique, définit l'approche expérimentale (justification du choix des techniques de détection, définition du type de sources étudiées et sélection des caractéristiques pour la mise en évidence de liens trace-source), définit les objectifs spécifiques et formule les hypothèses de travail pour atteindre ces objectifs. Ensuite, une **partie expérimentale** décrit dans un premier temps les expériences entreprises pour

vérifier (ou infirmer) les hypothèses de travail. Ceci, en faisant référence aux articles publiés dans des journaux scientifiques au cours de ce travail de doctorat (chapitre 7). Puis, la partie expérimentale présente et discute les résultats pour chacune des hypothèses, en commençant par celles concernant plus spécifiquement l'aspect de la *détection* (chapitre 8 à 10) et en continuant avec celles traitant de l'aspect d'*identification* (chapitres 11 à 13). Ce manuscrit se termine par une discussion générale et une conclusion en forme de synthèse et proposant des perspectives de recherche.

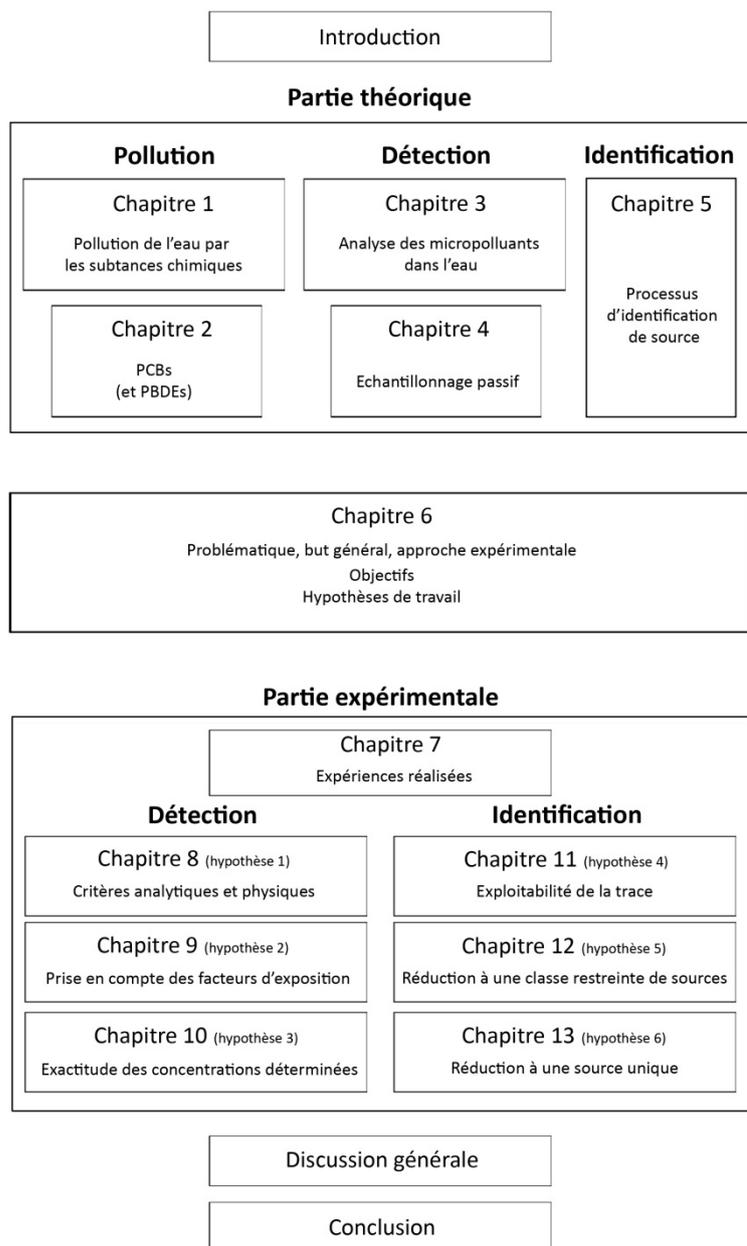
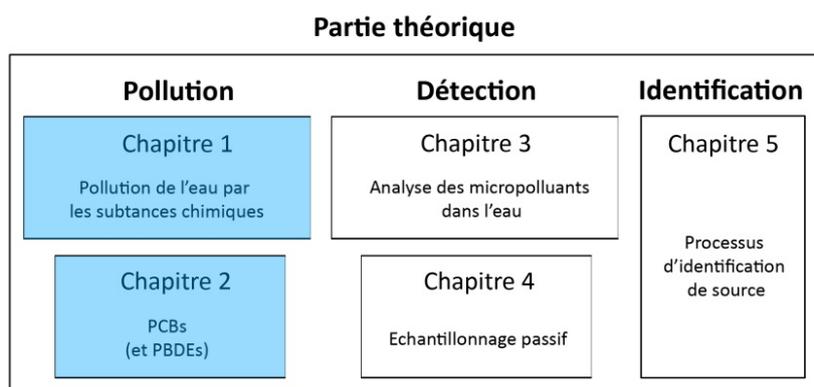


Figure 2 : Structure du présent manuscrit.

PARTIE THEORIQUE – section « pollution »

Afin de pouvoir cerner la problématique de la contamination des eaux de surface par les micropolluants et en définir un angle d'attaque réaliste, il est nécessaire de comprendre comment les **substances chimiques sont émises** dans l'environnement aquatique, quels **risques** elles représentent (pour l'environnement et l'humain) et quel est le **cadre légal** régissant la protection des eaux. C'est l'objectif du chapitre 1 de cette section « pollution ».

Une connaissance détaillée des polluants investigués (principaux types d'émissions¹⁰ dans l'environnement, fréquences attendues des rejets en fonction du type d'émissions, propriétés physico-chimiques des polluants ainsi que les influences de celles-ci sur leur comportement dans l'environnement et lors des différentes étapes réalisées en laboratoire,...) est indispensable pour sélectionner judicieusement et appliquer de façon pertinente les techniques de *détection* (échantillonnage, extraction, purification et analyse instrumentale) et appliquer un processus *d'identification* qui s'appuie sur des bases solides (définition de la source telle qu'envisagée, sélection des caractéristiques pour la mise en évidence de concordances entre trace et source, valeur du lien établi). Le chapitre 2 de cette section « pollution » a pour objectif d'exposer les connaissances actuelles et essentielles sur les PCBs (contaminants modèles de ce travail de recherche) et sur les PBDEs (contaminants sélectionnés pour discuter de l'extension de l'approche développée pour les PCBs à d'autres polluants hydrophobes).



¹⁰ La notion de « source » n'est volontairement pas utilisée jusqu'au chapitre 6 où elle sera définie telle qu'envisagée dans ce projet de recherche.

1 Pollution de l'eau par les substances chimiques

1.1 Emissions des polluants dans les eaux

En Suisse, la charge polluante due à l'apport d'éléments fertilisants (tel que l'azote et le phosphore) a été fortement réduite depuis le milieu du XX^{ème} siècle grâce à l'amélioration des réseaux d'évacuation des eaux et à celle des stations d'épuration (STEP)¹¹ (Conseil fédéral, 2015; Kunz et al., 2016). Ce sont maintenant les **composés organiques ou métalliques** ayant des effets sous forme de traces qui sont préoccupants. En effet, des observations récentes révèlent une hausse de la charge de ces composés dont les effets néfastes sur la qualité de l'eau se font de plus en plus ressentir (Kunz et al., 2016). En Suisse et dans l'Union Européenne, plus de 100'000 substances chimiques sont enregistrées et parmi celles-ci plus de 30'000 sont quotidiennement utilisées en Suisse (Gälli et al., 2009; Schwarzenbach et al., 2006). Comme illustré dans le Tableau 1, ces substances sont utilisées dans quatre principaux domaines d'application et sont éliminées par quatre procédés principaux (Fischnetz, 2004).

Tableau 1 : Domaines d'application et procédés d'élimination principaux des substances chimiques. *En italique, les procédés d'élimination majoritaires.* Tiré de Fischnetz (2004).

Domaine d'application	Exemple de groupe de substances	Procédés d'élimination
Agglomérations et ménages	Cosmétiques et détergents, produits pharmaceutiques, produits chimiques du bâtiment (colorants, vernis, fixateurs, protection du bois), produits chimiques pour le jardinage, rejets biologiques (produits alimentaires, rejets d'origine fécale)	<i>Station d'épuration</i> Emission diffuse Décharge Usine d'incinération
Agriculture	Pesticides (insecticides, herbicides, fongicides), produits vétérinaires, rejets d'origine biologique (rejets d'origine fécale), engrais	<i>Emission diffuse</i> Station d'épuration
Industrie	Produits chimiques industriels (plastiques, colorants, vernis, substances d'oxydation et de réduction, sels métalliques, détergents, anticorrosifs, biocides)	<i>Décharge</i> <i>Usine d'incinération</i> Station d'épuration
Utilisation à grande échelle	Huiles de moteur, pneus, plastiques, produits de combustion, produits chimiques du bâtiment	<i>Emission diffuse</i> Usine d'incinération Décharge

¹¹ Actuellement, près de 97% de la population est raccordé à une STEP (Kunz et al., 2016).

La consommation et le nombre de ces substances augmentant sans cesse (200 à 300 nouvelles substances sont homologuées chaque année), des milliers de composés organiques arrivent donc dans les cours d'eau, les lacs et les eaux souterraines par l'intermédiaire des procédés d'élimination. Ils sont retrouvés dans les eaux à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g L}^{-1}$ ou du ng L^{-1} (voire moins), d'où leur nom de micropolluants (Chèvre, 2007; Gälli et al., 2009; Schlupep et al., 2006; Schwarzenbach et al., 2006).

Chacun des quatre procédés d'élimination présentés dans le Tableau 1 peut potentiellement rejeter des polluants dans l'environnement. Les **stations d'épurations (STEP)** avec leur équipement actuel¹² n'éliminent, en effet, au mieux qu'une partie des substances chimiques présentes dans les eaux usées de ménages et les eaux (partiellement prétraitées) de l'industrie¹³ (Abegglen and Siegrist, 2012; Margot et al., 2013). De plus, dans le cas des réseaux non-séparatifs¹⁴, les STEP ne traitent pas que les eaux usées, mais également les eaux pluviales s'écoulant des surfaces imperméabilisées. Ainsi, en temps d'orage, une partie des eaux brutes (contenant alors également des substances lessivées par la pluie) est rejetée directement dans les cours d'eau par l'intermédiaire des déversoirs d'orage et des substances habituellement éliminées par la STEP peuvent alors également s'y retrouver (Launay et al., 2016). Dans le cas des réseaux séparatifs¹⁵, les eaux pluviales s'écoulant sur les surfaces imperméabilisées et transportant des polluants provenant par exemple du trafic, de la protection des matériaux et des espaces verts (métaux lourds, hydrocarbures, biocides,...) sont collectées et rejetées directement dans les eaux de surface (Braun et al., 2015). Si cette voie d'apport jouerait apparemment un rôle négligeable du point de vue quantitatif en milieu urbain, elle serait plus importante en dehors de zones urbanisées (Abegglen and Siegrist, 2012). Les **émissions diffuses**

¹² L'équipement actuel des STEP est conçu pour dégrader les nutriments présents dans les eaux usées. Toutefois, suite à une modification de l'ordonnance sur la protection des eaux (OEaux) quant au traitement des composés traces organiques dans les eaux usées (Annexe 3.1, Ch.2, n°8), une centaine de STEP suisses vont être équipées d'une étape de traitement supplémentaire (a priori, un traitement par ozonation ou charbon actif) visant à éliminer les micropolluants organiques (modification entrée en vigueur le 1 janvier 2016). Ces mesures ciblent les plus grandes STEP (>80'000 habitants), les grandes STEP (>24'000 habitants) dans le bassin versant des lacs et les STEP près de cours d'eau pollués (Kunz et al., 2016 ; Conseil fédéral suisse, 2015). Des modifications de la loi fédérale sur la protection des eaux (LEaux) fixent le mode de financement de ces mesures à l'échelle nationale (Ch.3, art. 60b et art. 61, modifications également entrées en vigueur le 1 janvier 2016).

¹³ Une STEP communale traite en moyenne 20% d'eau usée industrielle et artisanale en plus des eaux usées provenant des ménages (<https://www.news.admin.ch/newsd/message/attachments/41552.pdf>).

¹⁴ On parle également de réseaux unitaires. Dans de tels réseaux, les eaux usées et les eaux pluviales sont mélangées. Cela représente 70% des réseaux suisses en zone urbaine (Abegglen and Siegrist, 2012).

¹⁵ Dans de tels réseaux les eaux usées et pluviales sont séparées. 30 % des zones urbanisées sont équipées d'un tel réseau (Abegglen and Siegrist, 2012).

de polluants, quant à elles proviennent essentiellement du lessivage des terres agricoles¹⁶, mais aussi de la circulation automobile et des transports à longues distances dans l’atmosphère de certains polluants (Fischnetz, 2004; Gälli et al., 2009; Kunz et al., 2016). Selon Fischnetz (2004), les émissions transitant par les **décharges** actuellement en service¹⁷ ou par les **usines d’incinération** ne figurent pas parmi les principaux vecteurs directs de pollution des eaux¹⁸.

En plus, des quatre moyens d’élimination « officiels » (ou « prévisibles») présentés dans le Tableau 1, les émissions peuvent également ne pas être connues (Mudge, 2008) :

- **rejets illégaux** de privés ou d’industries, réalisés souvent de façon secrète pour échapper au contrôle des autorités.
- **émissions involontaires** qui se produisent sans que le propriétaire en soit conscient¹⁹ (p.ex. : fuite d’un réservoir suite à une corrosion ou un dommage physique).
- **déchargements sauvages** qui sont souvent réalisées par des individus ou de petites entreprises dans des endroits retirés, en tant qu’événements isolés, pour se débarrasser de déchets sans avoir à payer pour leur élimination.
- **déchargements du passé** qui sont dus à des pratiques d’élimination du passé qui ont contaminé l’environnement de produits dont la persistance est élevée.
- **processus environnementaux modifiés** au cours desquels des produits chimiques bloqués plusieurs années dans des sédiments ou sols sont relâchés après des changements de processus environnementaux naturels ou induits par l’homme.

¹⁶ Les apports de pesticides issus de l’agriculture constituent la principale source de micropolluants à l’extérieur des zones urbanisées (Kunz et al., 2016).

¹⁷ Le stockage définitif des déchets ménagers, des boues d’épuration et d’autres déchets combustibles est interdit depuis l’an 2000 en Suisse. Actuellement trois types de décharges sont utilisées (les décharges pour matériaux inertes, les décharges pour résidus stabilisés et les décharges bioactives) et sont soumises à des exigences strictes (Ordonnance sur le traitement des déchets). Ceci pour éviter le stockage définitif pratiqué parfois de façon chaotique dans le passé.

¹⁸ Par contre, comme nous le verrons pour les PCBs (chapitre 2.1.1), les anciennes décharges et les rejets de certaines usines de traitement des déchets peuvent constituer d’importantes entrées de polluants organiques persistants dans l’environnement.

¹⁹ Le fait que le propriétaire ne soit pas au courant de la pollution ne le déresponsabilise pas pour autant. En Suisse, par exemple, la LEaux (art.70) fixe une peine pour celui qui n’a pas assuré l’entretien d’une installation contenant un liquide de nature à polluer (voir chapitre 1.3).

Deux principales distinctions quant au type d'émission de polluants dans l'environnement peuvent être faites. Celles-ci seront essentielles pour définir la source de pollution (chapitre 6.3.2) et influenceront de manière drastique la méthode d'investigation :

- **émission ponctuelle vs. émission diffuse** selon que le point d'entrée des polluants dans l'environnement soit défini dans l'espace ou non. Les produits utilisés dans l'agriculture (pesticides, engrais), par exemple, sont entraînés par les eaux de pluie et rejoignent les eaux de surface par ruissellement et/ou via la macroporosité du sol ou les réseaux de drainage. Ces émissions sont donc considérées comme diffuses. Au contraire, les STEP et les décharges constituent des émissions ponctuelles car leur rejets sont, la plupart du temps, définis et donc localisables (Chèvre, 2007; Gälli et al., 2009).
- **émission intermittente vs. émission continue** en fonction de la dynamique d'utilisation et de rejet dans l'environnement des substances chimiques. Les pesticides, par exemple, sont appliqués pendant certaines périodes de l'année et sont lessivés lors des pluies. Leur émission dans l'environnement est donc intermittente. Au contraire, les résidus médicamenteux²⁰ et autres produits ménagers²¹ sont utilisés en permanence et leur émission dans les eaux par l'intermédiaire des STEP présente donc une certaine constance²² (Chèvre, 2007; Gälli et al., 2009; Götz et al., 2010).

La teneur d'un composé chimique dans les eaux de surface dépend bien sûr de la quantité qui en est rejetée, mais également de ses propriétés physico-chimiques (Chèvre, 2007; Gälli et al., 2009). Les substances qui sont retrouvées dans les plus grandes concentrations aqueuses sont celles qui sont solubles, se fixent peu sur la matière solide et ne se dégradent que difficilement. Certains produits de contraste utilisés en radiologie, par exemple, possèdent de telles propriétés. Des composés hydrophobes tels que les polychlorobiphényles (PCBs) ou les polybromodiphénylethers (PBDEs) (voir chapitre 2) s'adsorbent aux particules solides et sont donc présents dans l'eau en plus faible concentration par rapport aux composés polaires tels que les médicaments²³. Toutefois, les

²⁰ Typiquement les médicaments largement utilisés comme le diclofénac (analgésique) ou la carbamazépine (antiépileptique) (Götz et al., 2011).

²¹ Typiquement le benzotriazole utilisé comme additif dans les produits pour lave-vaisselle et comme produit anticorrosion en usage industriel (Götz et al., 2011).

²² L'utilisation de certains produits de consommation varie toutefois beaucoup avec la saison: les filtres UV des crèmes solaires sont employés davantage en été alors que les médicaments contre la grippe et les refroidissements sont plutôt utilisés en hiver (Abegglen and Siegrist, 2012).

²³ De plus, notons que les substances hydrophobes présentes dans les eaux usées subissent les traitements d'une STEP et sont en partie éliminés par adsorption sur les boues d'épuration (40-100%) (Gälli et al., 2009).

pollutions par ces composés sont extrêmement persistantes car ces molécules se dégradent très lentement. En ce qui concerne les molécules qui se dégradent rapidement (p. ex œstrogènes), elles ont tendance à être en faible concentration dans les eaux de surface (d'autant plus si elles ont subi le traitement d'une STEP auparavant). Toutefois, si elles sont rejetées régulièrement, elles peuvent être mesurées à des concentrations élevées sur des tronçons relativement longs («pseudo persistance») (Gälli et al., 2009).

Ainsi, selon Margot et al., (2011), l'apport principal de ces polluants dans les eaux superficielles n'est pas dû aux rejets des STEP, mais plutôt aux eaux de ruissellement, aux rejets industriels ou aux lixiviats de décharges.

1.2 Risques des micropolluants

Un grand nombre de micropolluants sont omniprésents dans l'environnement. En Suisse, la présence de micropolluants dans les milieux aquatiques a été démontrée dans de nombreuses études (Gälli et al., 2009; Gerecke et al., 2008; Götz et al., 2010; Kunz et al., 2016; Munz et al., 2013; Schmid et al., 2010; Wittmer et al., 2014).

Certains micropolluants ne sont pas dégradés du tout (métaux) et d'autres ne le sont que très lentement (polluants organiques persistants tels que les PCBs et le DDT). Cette **persistance** implique que la charge de ces polluants croît le long des cours d'eau à mesure qu'ils accueillent de nouveaux rejets d'effluents (Götz et al., 2011). Ceci a par exemple été observé dans le Rhin pour les produits de contraste (Gälli et al., 2009). Dans certains cas, les polluants persistants contaminent la ressource en eau potable (eau brute) en s'infiltrant en continu dans les nappes d'eau souterraine ou à cause de la contamination des lacs (et rivières) dans lesquels l'eau est pompée (Gälli et al., 2009; Götz et al., 2011). La persistance de ces substances implique aussi qu'elles peuvent être retrouvées dans les eaux de surface, parfois à des endroits très éloignés des milieux urbains suite au transport par l'atmosphère. La déposition atmosphérique est continue, mais augmente en cas de précipitations (lessivage de l'air, entraînement par ruissellement des substances déposées sur les routes,...) (Braun et al., 2015; Gälli et al., 2009). Certains de ces composés (typiquement les PCBs) sont très lipophiles et se bioaccumulent dans les graisses des animaux.

En ce qui concerne les micropolluants **moins persistants**, ils constituent également un problème lorsqu'ils sont **émis en continu** (médicaments) ou s'ils forment des produits de dégradation persistants et toxiques (p.ex. le nonylphenol) (Schwarzenbach et al., 2006). Les émissions de telles substances dans des cours d'eau de petite et moyenne taille irrigant les régions à forte densité de population peuvent être particulièrement problématiques étant donné que l'effet de dilution est restreint. Des évaluations basées tant sur des modèles de flux de substances (voir ci-après) que sur des mesures ont montré que dans de telles conditions (et particulièrement dans les cours d'eau charriant une grande proportion d'eaux traitées), les concentrations de micropolluants peuvent dépasser de façon momentanée ou même durable les seuils d'écotoxicité²⁴ (Götz et al., 2011).

Les substances chimiques peuvent avoir des **effets néfastes** pour les organismes aquatiques et menacer les ressources en eau potable à des concentrations de l'ordre du ng L⁻¹ ou µg L⁻¹. La problématique de la contamination des écosystèmes aquatiques par les micropolluants est donc un sujet de préoccupation croissante pour les politiques, les autorités et les chercheurs (Wittmer et al.,

²⁴ Seuils au-delà desquels une substance a un effet toxique sur les organismes vivants (voir pages suivantes).

2014). Encore très récemment, l'Observation nationale de la qualité des eaux de surface (NAWA)²⁵ a révélé, en Suisse, la présence de micropolluants à des concentrations parfois élevées qui pourraient expliquer les déficits mis en évidence en termes de diversité des espèces (Kunz et al., 2016). Les produits auxquels l'humain a recours pour lutter contre des organismes vivants « indésirables » (pesticides) ainsi que les médicaments (ou substances ayant des effets similaires) sont les plus problématiques puisqu'ils déploient le même effet sur les organismes une fois arrivés dans l'eau. Ainsi, les herbicides, par exemple, entravent la photosynthèse des algues, les insecticides endommagent le système nerveux des animaux aquatiques, les perturbateurs endocriniens (hormones naturelles ou de synthèse, substances synthétiques à effet pseudo-hormonaux) affectent la reproduction de poissons et d'autres organismes vivants (Abegglen and Siegrist, 2012; Fischnetz, 2004), l'analgésique diclofénac, largement répandu, peut endommager les reins des poissons (Hoeger et al., 2005), les agents ignifuges (tels que les PBDEs, utilisés dans divers matériaux pour éviter les incendies) peuvent perturber la reproduction de certains organismes aquatiques (Hamers et al., 2006; Legler and Brouwer, 2003). De plus, comme les micropolluants sont présents dans les eaux sous la forme de mélanges, les effets des substances aux propriétés similaires peuvent se cumuler. Cela, sans compter que les produits de dégradation (métabolites) peuvent également être toxiques. Pour couronner le tout, plusieurs micropolluants étant présents en permanence dans les eaux (persistances de certaines substances et « pseudo persistance » d'autres), l'exposition des végétaux, animaux et microorganismes aquatiques à ces substances n'est pas seulement passagère (aiguë), mais également chronique et donc difficile à mesurer (Abegglen and Siegrist, 2012; Gälli et al., 2009; Junghans et al., 2013; Schluep et al., 2006).

Pour **évaluer les risques environnementaux** que représentent des substances chimiques, il est nécessaire de déterminer (a) leur **toxicité** (c'est-à-dire leur dangerosité) et (b) l'**exposition** des organismes à ces substances (le risque le plus élevé étant, bien sûr, le cas d'une substance très toxique et très présente dans l'environnement). Ceci se traduit par la détermination :

- a) de **critères de qualité écotoxicologique (CQ)** valides pour chaque substance évaluée. Ces CQ correspondent aux concentrations en dessous desquelles aucun effet néfaste sur les organismes aquatiques n'est attendu. Ils se fondent sur les effets écotoxicologiques de chaque substance évaluée. Au niveau européen, ces critères sont appelés normes de qualité environnementale (NQE) et la méthodologie pour les déterminer est donnée dans le « Technical Guidance

²⁵ Le NAWA est un programme de surveillance commun de la Confédération et des cantons.

Document for Deriving Environmental Quality Standards (TGD-EQS)²⁶ ». En Suisse, le Centre Ecotox se base également sur cette méthodologie²⁷ pour établir les CQ d'une série de substances susceptibles de jouer un rôle important dans les milieux aquatiques suisses²⁸ (Braun et al., 2015). Ces CQ devraient être intégrés (dans un avenir relativement proche) à la législation suisse protégeant les eaux de surfaces (voir chapitre 1.3). On distingue souvent le critère de qualité chronique (CQC) du critère de qualité aiguë (CQA). Le CQC correspond à la valeur seuil dont le dépassement à long terme aura probablement des effets néfastes sur les organismes. Au niveau européen, ce critère correspond aux NQE en moyenne annuelle (NQE-MA). Le CQA, quant à lui, correspond à la valeur seuil dont le dépassement, même à court terme, risque de provoquer des effets néfastes sur les organismes aquatiques. Il permet d'apprécier les atteintes aux organismes aquatiques survenant lors de pics de pollution. Au niveau européen, ce critère correspond aux NQE exprimées en concentration maximale admissible (NQE-CMA). Les critères/normes basés sur les effets chroniques étant généralement plus faibles que ceux basés sur les effets aigus, il est recommandé de se baser sur ceux-ci pour la surveillance de l'état des eaux. A noter que cette méthodologie ne tient pas compte des effets des mélanges de produits qui peuvent être supérieurs à la somme des effets de chacune des substances qui les composent. Le centre Ecotox travaille sur cette question (Junghans et al., 2013), mais l'évaluation de la toxicité des mélanges n'est toutefois pas aussi avancée que l'évaluation des substances isolées.

²⁶ Il s'agit du guide technique pour l'application de la directive cadre sur l'eau de l'Union européenne (voir chapitre 1.3)

²⁷ Brièvement, la méthodologie est la suivante :

(1) A partir des tests écotoxicologiques (qui consistent à exposer des organismes vivants à différentes concentrations d'une substance et à observer les effets sur des paramètres tels que la croissance ou la reproduction) sont déterminées des valeurs telles que la NOEC (« no observed effect concentration », la plus forte concentration pour laquelle aucun effet n'est observé) ou la EC₅₀ (« effective concentration 50% », la concentration qui induit 50% d'effet). L'écotoxicologue, en plus de réaliser éventuellement ses propres tests écotoxicologiques, doit avoir réalisé une revue de la littérature pour prendre en compte les valeurs NOEC et EC₅₀ obtenues pour divers organismes (daphnées, poissons, algues,...).

(2) Ensuite, deux principales méthodes peuvent être utilisées pour déterminer la concentration maximale tolérable dans l'environnement. (2.1) La première méthode est la détermination de la PNEC (" predicted no effect concentration") à partir de la valeur NOEC répertoriée la plus faible (ou, par défaut, à partir de la EC₅₀ la plus faible) à laquelle est appliqué un facteur de sécurité (tenant compte du nombre et de la qualité des données). (2.2) La deuxième méthode est l'utilisation de la SSD (« Species Sensitivity Distribution ») qui ne se base pas sur une valeur isolée, mais qui, grâce à une fonction de distribution cumulative, permet de déterminer la concentration affectant 5% des espèces testées (HC₅), assurant donc la protection de 95% des espèces. Suivant la qualité des données, un facteur de sécurité est également appliqué pour déterminer la concentration maximale tolérable.

(3) Finalement, sur la base des concentrations déterminées par les deux méthodes (PNEC et SSD) un critère de qualité doit être défini après vérification et validation par des experts des critères de sélection des données qui ont été utilisées et des facteurs de sécurité qui ont été appliqués.

²⁸ <http://www.centrecotox.ch/prestations-expert/criteres-de-qualite-environnementale/propositions-de-criteres-de-qualite/>

- b) des **concentrations des substances dans l'environnement aquatique**. Il peut s'agir de données de concentrations obtenues suite à des mesures réalisées dans les cours d'eau. Toutefois, pour obtenir une vision globale de la situation, des modélisations de la charge de micropolluants dans les eaux de surfaces sont réalisées. Ceci permet de déterminer les concentrations prévisibles en micropolluants (CPE). En Suisse, le modèle national du flux des substances (Ort et al., 2009; Ort et al., 2007) permet d'obtenir de telles données. De tels modèles font recours à des données telles que la quantité de substances utilisées et ses propriétés chimiques importantes du point de vue environnemental.

Pour l'évaluation du risque, les concentrations des substances dans l'environnement (mesurées ou modélisées) sont comparées aux critères de qualité écotoxicologique (CQ) par l'intermédiaire d'un **quotient de risque** (p.ex. CPE/CQ si les concentrations sont modélisées). Si le quotient de risque est supérieur à 1, un risque existe pour l'environnement aquatique (Kunz et al., 2016). En Suisse, il a par exemple été démontré pour le diclofénac qu'un quotient de risque supérieur à 1 n'était pas exceptionnel, en particulier dans les zones fortement peuplées de Suisse (Gälli et al., 2009). Pour que l'évaluation du risque soit la plus précise possible, la détermination des CQ et des CPE nécessite un grand nombre de données sur les substances chimiques (données écotoxicologiques, quantités utilisées, propriétés physico-chimiques...). Or, dans l'UE, 30'000 substances sont fabriquées ou importées à plus d'une tonne par producteur et par an. En Suisse, ce sont autant de substances qui sont commercialisées. Ni l'UE ni la Suisse n'ont de répertoires systématiques recensant les quantités, l'utilisation, les émissions, l'impact environnemental et la toxicité de ces substances (Gälli et al., 2009). Jusqu'en 1981, sur les 100'000 substances enregistrées (« anciennes substances »), seules 140 ont fait l'objet d'études détaillées des risques avec des données sur les quantités de productions et d'utilisation. Pour 10'000 de ces substances, des données peu détaillées sont disponibles et pour les 90% restants, seules des données fragmentaires existent (Schluep et al., 2006). Même si le règlement REACH adopté par l'UE (voir chapitre 1.3) devrait permettre l'acquisition de données plus précises d'environ 30'000 substances d'ici 2018, les données sur les 70'000 anciennes substances resteront partielles voire inexistantes. L'évaluation du risque est donc rendue très difficile et il est indispensable de garder en tête qu'elle dépend beaucoup des connaissances actuelles.

1.3 Cadre légal

Bien que l'humain ait conscience depuis longtemps qu'il est dépendant de l'eau, il ne réalise que depuis peu que son apport n'est pas infini, que celle-ci n'est pas un produit commercial et qu'elle doit être considérée comme un héritage à protéger et à défendre (EC, 2010; EU, 2000). La législation dans le domaine de la protection des eaux est donc relativement récente. Avant de décrire les lois européennes et suisses traitant spécifiquement de l'eau, notons que du point de vue de la **réglementation des produits chimiques**, la plupart des pays ont déjà restreint, voire interdit, l'emploi de quelques catégories de substances particulièrement problématiques. Il s'agit par exemple des polluants organiques persistants (POP), qui sont inscrits dans la Convention de Stockholm. Cette convention est entrée en vigueur le 17 mai 2004 et vise à réduire, voire éliminer, les émissions et rejets dans l'environnement de 22 POPs comprenant des pesticides (tel que le DDT), des produits industriels (tels que les PCBs) et des sous-produits de la combustion et des processus industriels (telles que les dioxines). D'autres substances connues pour être dangereuses sont énumérées dans des textes tels que la directive 76/69/CEE au niveau européen ou dans l'ordonnance sur la réduction des risques liés aux produits chimiques (ORRChim) au niveau suisse. Comme l'indique le conseil fédéral dans son rapport sur l'environnement 2015, la Suisse adapte sa législation sur les produits chimiques à la réglementation européenne dans un souci d'assurer un niveau de protection équivalent en matière de santé et d'environnement (Conseil fédéral, 2015). Toutefois, vu le nombre de substances existantes, la réglementation de l'ensemble de celles-ci, une à une, est impossible. Bien que le règlement REACH²⁹ fournisse un cadre législatif complet en matière de fabrication et d'utilisation des produits chimiques en Europe et que la Suisse ait approuvé un mandat de négociation en vue de conclure un accord de collaboration avec l'UE dans ce domaine (Conseil fédéral, 2015), il paraît peu probable que cela change la situation des émissions de micropolluants (Gälli et al., 2009). Une réglementation protégeant spécifiquement les eaux (de surface et souterraines) est donc nécessaire pour que ces eaux puissent remplir leurs fonctions (telles qu'offrir un habitat pour la faune et la flore et fournir de l'eau potable pour l'humain).

En **Europe**³⁰, la directive 2000/60/CE, appelée **Directive Cadre sur l'Eau** et abrégée DCE, entrée en vigueur le 22 décembre 2000, exige des membres de l'UE qu'ils protègent, améliorent et restaurent toutes les masses d'eau de surface afin de parvenir à un « bon état » de ces dernières. La DCE définit

²⁹ Le règlement REACH réglemente l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et la restriction des substances chimiques. Il transfère la responsabilité de veiller à la sûreté des produits chimiques fabriqués, importés, commercialisés et employés dans l'Union européenne (UE) des autorités publiques vers le secteur privé.

³⁰ Notons que les directives de l'UE exigent des états membres qu'ils implémentent une législation pour atteindre les objectifs fixés, mais qu'elles ne spécifient pas comment la loi doit être écrite (Mudge, 2008).

des « substances prioritaires » (dont les rejets, émissions et pertes doivent progressivement être réduites) parmi lesquels on trouve des « substances *dangereuses* prioritaires » (dont les émissions, rejets et pertes doivent être progressivement *arrêtés ou supprimés*). Une première liste de 33 substances prioritaires (incluant 10 substances dangereuses prioritaires) a été établie en 2001³¹ et des **normes de qualité environnementale** (NQE) ont été fournies en 2008³² pour chacune de ces substances. Des NQE ($\mu\text{g L}^{-1}$) en moyenne annuelle (NQE-MA) ainsi qu'en concentration maximale admissible (NQE-CMA) ont été données pour tenir compte de la toxicité tant chronique que aiguë des substances. La DCE prévoyant que la liste des substances prioritaires soit réexaminée périodiquement³³, une liste réactualisée de 45 substances (ou groupes de substances) prioritaires a été arrêtée en 2013³⁴ avec de nouvelles substances identifiées (et leur NQE)³⁵, des NQE révisées³⁶ pour certaines des substances déjà listées en 2008 et des NQE applicables au biote ($\mu\text{g kg}^{-1}$) pour les substances très fortement hydrophobes telles que les PCBs (voir annexe 1 du présent manuscrit). Pour les substances ne figurant pas dans la liste des substances prioritaires, les NQE doivent être établis par les Etats membres, dans la mesure du possible, à partir de données tant aiguës que chroniques (annexe V, chapitre 1.2.6). Les Etats doivent également mettre en place des programmes d'observation des eaux superficielles et prouver que les NQE sont respectées ou que des mesures ont été prises dans ce sens (Gälli et al., 2009). Ils doivent déterminer les sanctions (effectives, proportionnées et dissuasives) applicables aux violations des dispositions nationales prises en application de la DCE (art. 23). Au niveau européen, la Directive 2004/35/CE crée un régime de responsabilité environnementale fondé sur le principe du « pollueur payeur » en vue de prévenir et de réparer les dommages environnementaux. Ainsi « l'exploitant dont l'activité a causé un dommage environnemental ou une menace imminente d'un tel dommage [est] tenu pour financièrement responsable ». Ce principe est également rappelé dans la DCE.

³¹ Décision N°2455/2001/CE du parlement européen et du conseil du 20 novembre 2001 établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE.

³² Directive 2008/105/EC du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant la directive 2000/60/CE.

³³ Pour tenir compte des progrès scientifiques, la commission réexamine la liste des substances prioritaires au moins une fois tous les six ans et présente, si nécessaire, des propositions de mise à jour (art. 16 al 4 de la directive 2000/60/CE).

³⁴ Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.

³⁵ Les NQE de ces nouvelles substances identifiées ont effet à compter du 22 décembre 2018 en vue d'atteindre un bon état chimique au plus tard le 22 décembre 2027 (art. 3, paragraphe 1bis, i).

³⁶ Les NQE révisées ont un effet à compter du 22 décembre 2015 en vue d'atteindre un bon état chimique au plus tard le 22 décembre 2021 (art. 3, paragraphe 1bis, ii).

En Suisse, la **loi fédérale sur la protection des eaux** (LEaux) du 24 janvier 1991 a pour but de protéger les eaux souterraines et superficielles contre toute atteinte nuisible (art. 1 et 2). Cette loi exige de chacun qu'il respecte le devoir de diligence (art. 3) et l'interdiction générale d'introduire/infiltrer dans les eaux des substances de nature à polluer (art. 6, al. 1) ou de déposer/épandre de telles substances hors d'une eau s'il existe un risque concret de la polluer (art. 6, al. 1). L'**ordonnance sur la protection des eaux** (OEaux), quant à elle, fixe les objectifs écologiques pour les eaux (annexe 1) ainsi que les exigences relatives à la qualité des eaux (annexe 2). Du point de vue chimique, l'eau (ainsi que les matières en suspension et les sédiments) ne doivent pas contenir de substances de synthèse persistantes³⁷ (annexe, ch.1, n°2). Les autres substances pouvant polluer les eaux ne doivent pas s'accumuler dans les sédiments, les matières en suspension et la biocénose³⁸, ne doivent pas avoir d'effets néfastes sur la biocénose (production excessive de biomasse ou entraves aux processus biologiques) et sur l'utilisation de l'eau et doivent avoir des concentrations pratiquement nulles lorsqu'elles ne sont pas présentes dans les eaux à l'état naturel³⁹ (annexe, ch.1 n°3). Des exigences chiffrées ne sont données que pour les métaux lourds et les pesticides organiques. Pour ces derniers, il ne s'agit toutefois que d'une limite générale de $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ qui ne s'appuie pas sur des données écotoxicologiques et qui ne se justifie plus au vu des résultats de récentes études (Kunz et al., 2016)⁴⁰. Pour toutes les autres substances (médicaments, hormones, toxines naturelles, etc.), il n'existe, pour l'instant⁴¹, pas d'exigences chiffrées pour évaluer une pollution des eaux par des substances chimiques. Toutefois, la Suisse tend à accorder ses objectifs de qualité de l'eau à ceux de l'UE. En effet, en tant que « château d'eau de l'Europe », la Suisse assume une responsabilité particulière de « pays d'amont » et est membre de différentes commissions internationales pour la protection des eaux de surfaces (lac de Constance (IGKB), lac Léman (CIPEL), eaux italo-suisse (CIPAIS), milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est (OSPAR) et Rhin (CIPR)). La LEaux

³⁷ Il s'agit typiquement des substances telles que les PCBs, les PBDEs et autres polluants listés dans la convention de Stockholm.

³⁸ La biocénose est l'ensemble des formes de vie (flore, faune, champignons, micro-organismes) qui, en interaction avec un biotope (milieu de vie délimité géographiquement dans lequel les conditions sont homogènes, p.ex. : étang, rivière, marais,..) constitue un écosystème.

³⁹ Si les substances sont présentes dans les eaux à l'état naturel, leurs concentrations doivent se trouver dans la fourchette des concentrations naturelles. Cela peut concerner les nutriments (azote, phosphore), mais également certaines substances comme les hydrocarbures polycycliques aromatiques qui proviennent de combustions initiées par l'homme, mais qui sont également présentes à l'état naturel dans des dérivés du charbon et du pétrole.

⁴⁰ Grâce aux modifications de la OEaux entrées en vigueur le 1 janvier 2016 (art. 45, al. 5 et annexe 2, Ch. 11, al. 1, let. f), la définition de nouvelles exigences chiffrées basées sur des données écotoxicologiques devraient rapidement être intégrées à l'OEaux. Elles devraient se baser sur les critères de qualité environnementale établies par le Centre Ecotox (<http://www.centreecotox.ch/prestations-expert/criteres-de-qualite-environnementale/propositions-de-criteres-de-qualite/>). Ces valeurs divergent généralement du seuil général de $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ (Kunz et al., 2016 ; Wittmer et al., 2014).

⁴¹ Voir note en bas de page précédente.

prévoit explicitement que le département fédéral de l'environnement, des transports, de l'énergie et de la communication peut, avec l'accord du Département fédéral de l'économie, approuver les décisions et recommandations découlant de certains accords internationaux (art. 51 LEaux)⁴². Ainsi, la Suisse tient compte de la directive cadre européenne sur l'eau (DCE) en tant que référence dans le domaine de l'eau, bien qu'elle ne soit pas tenue d'en respecter les termes et les exigences (Wittmer et al., 2014). Une étude a montré que l'utilisation des NQE déterminées dans le cadre de l'exécution de la directive cadre sur l'eau était compatible avec le droit suisse en matière de protection des eaux (Junghans et al., 2011; Wittmer et al., 2014). C'est donc en se basant sur les principes du « TGD-EQS » (le guide technique actuel pour l'application de la DCE) et en harmonisant ses travaux avec des partenaires des instances compétentes au sein de l'Union européenne, que le Centre Ecotox a proposé des critères écotoxicologiques de qualité environnementale⁴³ qui devraient bientôt être utilisés en Suisse grâce aux modifications récentes de l'OEaux (Abegglen and Siegrist, 2012; Götz et al., 2011; Kunz et al., 2016; Wittmer et al., 2014).

Selon l'article 49 de la LEaux, Les cantons gèrent un service de la protection des eaux. Ils mettent sur pied une police de la protection des eaux et un service d'intervention en cas d'accident. L'office fédéral de l'environnement, quant à lui, assure la protection des eaux de la confédération. De plus, la LEaux exige de la Confédération qu'elle effectue des relevés d'intérêt national (art 57 LEaux) et des cantons qu'ils réalisent les autres relevés nécessaires à l'exécution de la loi (art. 58 LEaux). La confédération et les cantons ont le devoir d'informer le public de l'état des eaux (art. 50 LEaux). Dans le cas où l'autorité (les cantons ou la confédération) constatent que les eaux ne satisfont pas aux exigences fixées dans l'annexe 2 de l'OEaux ou que l'utilisation spécifique des eaux n'est pas garantie, elle doit (a) déterminer et évaluer la nature et l'ampleur de la pollution, (b) déterminer les causes de la pollution, (c) évaluer l'efficacité des mesures possibles, et (d) veiller à ce que les mesures requises soient prises en vertu des prescriptions correspondantes (art 47 OEaux)⁴⁴. Du point de vue pénal, la LEaux définit le principe de causalité (art. 3a) qui veut que celui qui est à l'origine d'une mesure

⁴² Les accords cités à l'art 51 sont les suivants : (a) Convention du 22 septembre 1992 sur la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est (OSPAR) (b) Accord du 29 avril 1963 concernant la Commission internationale pour la protection du Rhin contre la pollution (c) Convention du 3 décembre 1976 relative à la protection du Rhin contre la pollution chimique.

⁴³ Ces critères basés sur les effets écotoxicologiques des substances ont été évalués par un groupe d'experts indépendants (Götz et al., 2011).

⁴⁴ L'étape de traitement supplémentaire visant à éliminer les micropolluants organiques dans une centaine de STEP suisses (voir note en bas de page n°13) est une mesure prise pour réduire l'apport de micropolluant provenant des zones urbaines dans les cours d'eau. Elle devrait réduire de 50 % environ la charge totale de micropolluants dans les eaux (Braun et al., 2015). Pour les apports diffus, comme il n'existe pas de telles solutions techniques, un plan d'action visant à la réduction des risques et l'utilisation durable des pesticides va être élaboré d'ici à la fin de l'année 2016 (Kunz et al., 2016).

prescrite par cette loi en supporte les frais. Elle prévoit une peine privative de liberté de trois ans au plus ou une peine pécuniaire (art. 70) pour celui qui, intentionnellement a de manière illicite introduit dans les eaux, directement ou indirectement, des substances de nature à les polluer, a laissé s'infiltrer de telles substances ou en a déposées ou épandues hors des eaux, créant ainsi un risque de pollution (art. 6). Il en va de même pour celui qui, en sa qualité de détenteur d'une installation contenant des liquides de nature à polluer les eaux, n'a pas installé conformément à la LEaux les appareils et aménagé les constructions nécessaires à la protection des eaux ou ne les a pas maintenus en état de fonctionner, polluant ainsi l'eau ou créant un risque de pollution (art. 22).

2 Polluants sélectionnés

Comme cela sera discuté au chapitre 6, en raison des problèmes environnementaux liés à leur persistance, leur bioaccumulation et leur toxicité, les PCBs ont été sélectionnés dans le cadre de cette étude. Pour discuter de l'extension de l'approche à d'autres polluants hydrophobes, les PBDEs ont été retenus. Les caractéristiques de ces deux classes de polluants sont exposées ci-dessous.

2.1 PCBs

2.1.1 Structure, propriétés et commercialisation

Les polychlorobiphényles (PCB) sont constitués de deux cycles benzéniques liés entre eux (le biphényle) et de un à dix atomes de chlores substituant les hydrogènes du biphényle. La structure chimique est donnée dans la Figure 3.

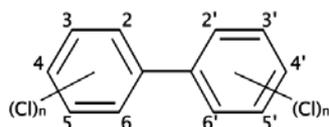


Figure 3 : Structure chimique des PCBs.

Les PCBs sont obtenus par la chloration du biphényle. Ce dernier possède dix positions disponibles pour des atomes de chlore : les positions 2 à 6 pour un des phényles et les positions 2' à 6' pour l'autre. Ainsi, les différentes combinaisons de chloration permettent d'obtenir 209 molécules différentes, appelées congénères (Alford-Stevens, 1986; Erickson, 1997). La distribution de ceux-ci en fonction de leur degré de chloration (ils sont alors appelés « homologues ») est donnée dans le Tableau 2. Ballschmitter and Zell (1980) ont conçu un système qui assigne à chacun de ces congénères un nombre de 1 à 209 en fonction de leur degré de chloration. Après quelques modifications, ce système a été adopté par l'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) et il est présenté à l'annexe 2.1.

Tableau 2 : Distribution des congénères en fonction de leur degré de chloration. Tiré de Aflord-Stevens (1986).

Homologues	Formule moléculaire	Nb de congénères
Mono chloro biphényles	C ₁₂ H ₉ Cl	3
Di chloro biphényles	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	12
Tri chloro biphényles	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	24
Tétra chloro biphényles	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	42
Penta chloro biphényles	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	46
Hexa chloro biphényles	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	42
Hepta chloro biphényles	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	24
Octa chloro biphényles	C ₁₂ H ₂ Cl ₈	12
Nona chloro biphényles	C ₁₂ HCl ₉	3
Deca chloro biphényles	C ₁₂ Cl ₁₀	1

Bien que les caractéristiques physiques et chimiques diffèrent grandement d'un groupe d'isomères à l'autre (voir Tableau 3), les PCBs ont en commun une faible pression de vapeur, une faible solubilité dans l'eau et une grande stabilité thermodynamique (Erickson, 1997).

Tableau 3 : Propriétés physicochimiques importantes du point de vue environnemental des PCBs indicateurs. Tiré de Erickson (1997).

Homologues	Poids moléculaire	Pression de Vapeur [Pa]	Solubilité dans l'eau à 25°C [g/m ³]	Coefficient octanol-eau [log K _{ow}]
MonoCB	188.0	1.1	4.0	4.7
DiCB	222.0	0.24	1.6	5.1
TriCB	256.0	0.054	0.65	5.5
TetraCB	289.9	0.012	0.26	5.9
PentaCB	323.9	2.6 x 10 ⁻³	0.099	6.3
HexaCB	357.8	5.8 x 10 ⁻⁴	0.038	6.7
HeptaCB	391.8	1.3 x 10 ⁻⁴	0.014	7.1
OctaCB	425.8	2.8 x 10 ⁻⁵	5.5 x 10 ⁻³	7.5
NonaCB	459.7	6.3 x 10 ⁻⁶	2.0 x 10 ⁻³	7.9
DecaCB	493.7	1.4 x 10 ⁻⁶	7.6 x 10 ⁻⁴	8.3

Le premier producteur de PCBs a été la compagnie *Monsanto*, aux USA, qui les a vendus de 1929 à 1975 sous la forme de mélanges de congénères appelés "Aroclor". D'autres producteurs dans différents pays en ont également produits sous les marques "Clophen" en Allemagne, "Pyralène" ou "Phénochlor" en France, "Kanechlor" au Japon et "Fenclor" ou "Apirollo" en Italie. Mentionnons que, malgré le fait d'avoir 209 congénères possibles, seuls 130 environ sont présents dans les produits qui ont été commercialisés. Monsanto, le principal fabricant mondial de PCBs, a assigné un nombre de quatre chiffres à ses mélanges Aroclors. Les deux premiers étant « 12 » pour les douze carbones du biphényle et les deux autres indiquant le pourcentage massique de chlore (De Alencastro, 1995; Erickson, 1997; Faroon et al., 2003; Johnson et al., 2006). Le Tableau 4 donne les pourcentages massiques des différents groupes d'isomères dans les Aroclors (ceux des congénères individuels sont donnés à l'annexe 2.2). Des proportions semblables sont observées dans les mélanges des autres producteurs et un tableau comparant ceux-ci est donné à l'annexe 2.3.

Tableau 4 : Pourcentage massique des différents groupes d'isomères dans les Aroclors. Tiré de Erickson (1997).

Groupe d'isomère	Aroclor					
	1221	1232	1242	1248	1254	1260
MonoCB	10					
DiCB	50	26	1			
TriCB	35	29	13	1		
TetraCB	4	24	45	22	1	
PentaCB	1	15	31	49	15	
HexaCB			10	27	53	12
HeptaCB				2	26	42
OctaCB					4	38
NonaCB						7
DecaCB						1

La stabilité chimique, la résistance au feu et la capacité diélectrique des PCBs étant très bonnes, ceux-ci ont été utilisés dans de nombreux produits. Ils servaient de liquides réfrigérants dans les condensateurs, les transformateurs et les appareils hydrauliques industriels. Outre leur emploi sous ces formes confinées, ils ont été utilisés comme additifs, entre autre dans les plastiques, les peintures, les encres d'imprimerie, le papier, les pesticides, les huiles lubrifiantes et les masses d'étanchéité des joints. La quantité mondiale de PCBs ayant été fabriqués est estimée à plus de 1.5 million de tonnes (Alford-Stevens, 1986; Erickson, 1997; Schmid et al., 2010).

2.1.2 Contamination de l'environnement

La stabilité des PCBs qui les rendaient si désirables causent de grands problèmes de persistance car ils sont très difficilement dégradables (Alford-Stevens, 1986). Etant faiblement solubles à l'eau mais ayant une grande affinité pour les matières en suspension et les lipides, ils s'accumulent dans le milieu naturel et se bioaccumulent dans les tissus adipeux des organismes de la chaîne alimentaire (Berg et al., 2006; Erickson, 1997; Schmid et al., 2010). De plus, les PCBs (comme de nombreux POP) sont des composés semi-volatils et peuvent également être redistribués après volatilisation depuis le sol. Ils peuvent donc subir un transport de longue distance en s'évaporant, se répandant dans l'atmosphère, et en se condensant à nouveau quand les températures baissent (Schmid et al., 2010).

La liste des émissions potentielles de PCBs inclut les utilisations non contrôlées et les pratiques d'élimination du passé, les éliminations non conformes actuelles et les rejets accidentels (Erickson, 1997). Ainsi, actuellement, les sites contaminant l'environnement sont principalement les décharges et les sites d'entreprises pollués, ainsi que les anciens bâtiments contenant des matériaux dans lesquels des PCBs sont présents (tel que les masses d'étanchéité des joints utilisés dans les années 1950 à 1970). En Suisse, des quantités importantes de PCBs sont encore présentes dans les condensateurs pour la compensation d'énergie réactive, les grands appareils électriques et les ballasts de lampes fluorescentes (100 à 400 tonnes), dans les masses d'étanchéité des joints de bâtiments et d'ouvrages de génie civil (50 à 150 tonnes) et dans les revêtements anticorrosion de pylônes de lignes à haute tension, de ponts métalliques, de réservoirs de stockage et d'autres objets en acier (50 à 100 tonnes). Les quantités de PCBs contenues actuellement dans certains anciens vernis ou peintures sont quant à elles inconnues. Notons que les stations d'épuration et les boues d'épuration constituent des émissions secondaires⁴⁵. C'est également le cas des ruissellements des

⁴⁵ En Suisse les boues d'épuration ne peuvent toutefois plus être utilisées comme engrais depuis le 1er octobre 2006. Elles sont éliminées par traitement thermique et ne devraient donc plus constituer des émissions secondaires de PCBs.

sols et des surfaces d’habitat et d’infrastructures ainsi que la remobilisation des sédiments des rivières contaminées par des PCBs (Schmid et al., 2010).

Les PCBs sont omniprésents dans l’environnement (air, eau, sols, sédiments et organismes), bien que leurs concentrations soient tout de même en net recul depuis les années 1980 (dates auxquels ils ont été interdits, voir chapitre 2.1.4) (Erickson, 1997; Schmid et al., 2010). Les teneurs en PCBs mesurées dans des rivières et des effluents de décharges en Suisse sont présentées dans le Tableau 5 alors que celles mesurées dans d’autres compartiments de l’environnement sont donnés à l’annexe 2.4. Il faut être conscient que ces valeurs dépendent fortement de la méthodologie de prélèvement et de préparation des échantillons (Schmid et al., 2010). Elles sont donc données afin d’apprécier l’*ordre de grandeur* des concentrations dans l’environnement. Il est à noter que les teneurs sont toujours plus élevée lorsque l’on se situe proche des émissions de PCBs (Erickson, 1997).

Tableau 5 : Teneur en PCBs dans les cours d’eau suisses. Tiré de Schmid et al. (2010).

Nom de la rivière	Concentration [ng somme iPCB L ⁻¹]
Aar	0.13 – 0.27
Birse	0.0094 – 0.154
Inn	0.012 – 0.65
Limmat	0.076 – 0.15
Reuss	0.021 - 0.038
Rhin	0.0034 – 3.1
Rhône	0.063- 0.233
Sarine et ses bras latéraux	< 3 – 166
Thur	0.003 – 0.24
Tessin	0.056 – 2.2
Effluents de décharges (Illiswil, Lutzeren, Schluckhals, Wystäge)	0.78 – 4.0

En général, la concentration des PCBs dans les cours d’eau suisse est faible. En certains sites (tel qu’en aval de la décharge de la Pila dans la Sarine), des valeurs extrêmes ont toutefois été mesurées. Les effluents des décharges présentent quant à eux des concentrations moyennes plus élevées que les cours d’eau (Schmid et al., 2010).

2.1.3 Toxicité

Le degrés de toxicité des PCBs et la nature des effets sur l’humain et les autres organismes ont été (et continue d’être) débattues (Erickson, 1997; Faroon et al., 2003). Une intoxication aigue aux PCBs atteint principalement la peau (provoquant par exemple l’acné chlorique ou la pigmentation de la peau), le foie, la rate et les reins. Elle peut également affaiblir le système immunitaire (OFSP, 2000; Schmid et al., 2010). L’effet sur la santé d’une exposition chronique à de faibles doses de PCBs est

difficile à évaluer car des impuretés présentes dans ces substances semblent agir en synergie avec d'autres substances toxiques et cancérigènes présentes dans l'environnement. Toutefois, il a été montré que les PCBs n'agissent pas tous de la même manière. Les PCBs coplanaires sont les plus dangereux pour la santé car ils ont des caractéristiques proches des dioxines (d'où le nom de PCBs type dioxine, abrégé dl-PCB en anglais). Il s'agit des quatre congénères non-ortho-substitués (PCBs 77, 81, 126 et 169) qui sont les plus toxiques et des huit congénères mono-ortho-substitués (PCBs 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 et 189). Ils agissent sur le récepteur des hydrocarbures aromatiques (AHR) impliqué dans la transcription de l'ARN et ont des effets cancérigènes. Ils ont également des effets sur le système endocrinien, le système immunitaire, le système nerveux, sur la fertilité et peuvent provoquer un développement anormal de l'embryon. Les PCBs non coplanaires (également appelé « PCBs non dioxine-like » et abrégés ndl-PCBs) agissent quant à eux sur d'autres récepteurs, selon des mécanismes mal connus et différents, avec des effets plutôt neurotoxiques et immunodépresseurs. Le mode d'exposition principal de l'homme aux PCBs est l'alimentation, mais il est également exposé via l'air et l'eau. Actuellement, la population suisse absorbe en moyenne 3–4 µg de PCB par jour et par personne (Berg et al., 1998; Berg et al., 2006; Erickson, 1997; Faroon et al., 2003; OFSP, 2000).

Etant donné que les congénères de PCBs sont présents sous la forme de mélange et non en tant que substance isolée, l'évaluation du risque se fait à l'aide du concept de l'équivalence toxique (TEQ) qui permet de mesurer la toxicité du mélange. A chacun des douze dl-PCBs correspond un facteur d'équivalence toxique (TEF) qui est une mesure de sa toxicité par rapport à une substance de référence (le 2,3,7,8-TCDD) dont le TEF par définition vaut 1 (voir annexe 2.5). La concentration de chacun des congénères dans le mélange est multipliée par son TEF afin d'obtenir son TEQ. La toxicité du mélange est obtenue ensuite en additionnant les TEQ des différents congénères. Dans la législation suisse et européenne les concentrations maximales en PCBs sont indiquées en TEQ-OMS obtenues à partir des TEF-OMS (Berg et al., 1998; Berg et al., 2006; Schmid et al., 2010). L'OMS a fixé une dose mensuelle tolérable provisoire (DMTP) pour les dioxines, furanes et dl-PCBs à 70 pg/TEQ-OMS par kilogramme de poids corporel. Cette quantité peut être ingérée chaque mois pendant toute la durée de la vie sans risque appréciable pour la santé. Notons que pour des raisons pratiques, très souvent, seuls les PCBs les plus fréquents dans les mélanges commerciaux sont mesurés dans les matrices environnementales. Il s'agit des six PCBs 28, 52, 101, 138, 153 et 180 auquel est ajouté parfois le PCB 118. Ils sont appelés PCBs indicateurs (iPCBs). Des facteurs de corrections, tels que ceux donnés par Schmid et al. (2010) pour les poissons peuvent être utilisés pour approximer les équivalents en TEQ-OMS à partir des concentrations en iPCBs (voir annexe 2.6).

2.1.4 Réglementation

La Suisse a interdit l'utilisation des PCBs en 1972 dans les systèmes ouverts puis les a interdits de façon générale en 1986. Le 30 juillet 2003, elle a signé la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (POPs). Celle-ci exige que les pays signataires éliminent les installations contenant des PCBs d'ici 2025 (pour autant qu'ils ne présentent pas de fuite) et qu'ils détruisent les PCBs récupérés dans celles-ci d'ici 2028. Les PCBs ne sont pas explicitement cités dans la LEaux, mais celle-ci exige que l'eau ne contienne pas de substances de synthèse persistantes (annexe, ch.1, n°2). La directive cadre sur l'eau (DCE), sur laquelle la Suisse tend à aligner ses critères de qualité environnementale (voir chapitre 1.3), a intégré les douze dl-PCBs dans sa liste des substances dangereuses prioritaires. Leurs émissions, rejets et pertes doivent donc être progressivement arrêtés ou supprimés. Notons que pour les PCBs ainsi que pour d'autres substances très hydrophobes, la DCE ne donne des normes de qualité environnementale (NQE) que pour le biote (art. 3)⁴⁶. La DCE mentionne, toutefois, que les Etats peuvent appliquer une NQE à une matrice alternative aux fins de la surveillance pour autant que le niveau de protection procuré par cette NQE soit aussi bon que celui garanti par les NQE et la matrice prescrite par la directive (art. 4). Etant donné que le mode d'exposition principal de l'homme aux PCBs est l'alimentation, la fixation de teneurs maximales dans les denrées alimentaires est capitale pour protéger le consommateur. En Europe, le règlement (CE) n°1881/2006 fixe les teneurs maximales pour la somme des dioxines et des dl-PCBs (exprimées en TEQ-OMS) dans plusieurs aliments tels que les viandes, les poissons ou le lait. Pour les poissons (à l'exception de l'anguille), jusqu'au 1 janvier 2012, la teneur maximale était de 8.0 pg TEQ-OMS/g de poids frais (PF). Cette teneur était déterminée à partir des TEF établis par l'OMS en 1998 (TEF_{OMS-98}). Etant donné que les TEF de certains PCBs ont été réévalués en 2005 (TEF_{OMS-05}), le règlement (CE) n°1259/2011 a modifié les teneurs maximales en dioxines et dl-PCBs dans les aliments. La teneur actuelle pour les poissons est de 6.5 pg TEQ-OMS/g PF.

⁴⁶ L'explication donnée étant que dans l'eau les PCBs sont très difficilement détectable même par les techniques d'analyse les plus avancées.

2.2 PBDEs

2.2.1 Structure, propriétés et commercialisation

Les polybromodiphényléthers (PBDEs) sont constitués de deux cycles benzènes liés entre eux par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène (formant le diphényléther) et de un à dix atomes de brome substituant les hydrogènes du diphényléther. La structure chimique est donnée dans la Figure 4.

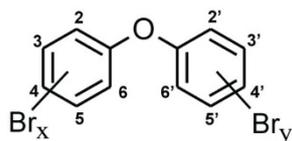


Figure 4 : Structure chimique des PBDEs.

Comme pour les PCBs, le nombre de congénères théoriquement possible est de 209, répartis dans les dix groupes d'isomères allant de monobromés à decabromés. Le système de Ballschmitter et al. (1980) assignant à chacun des congénères un nombre de 1 à 209 est donc également applicable. Il est donné à l'annexe 3.1 (Alaee et al., 2003; de Wit, 2002; Kierkegaard, 2007; Kinani S. et al., 2007).

Les PBDEs possèdent des pressions de vapeur très basses et pour un nombre de bromes donné, elles sont plus petites que celles des PCBs avec un nombre équivalent de chlores. Les PBDEs sont très lipophiles et peu solubles dans l'eau (de Wit, 2002). Les propriétés physicochimiques importantes du point de vue environnemental sont données dans le Tableau 6 pour certains congénères.

Tableau 6 : Propriétés physicochimiques importantes du point de vue environnemental pour certains congénères de PBDEs. Tiré de ^(a) van Esch (1997), ^(b) Ellinger S. et al. (2003) et ^(c) Tittlemier et al. (2002).

Congénère (degré de bromation)	Poids moléculaire ^(a)	Coefficient octanol-eau [Log K _{ow}] ^(b)	Pression de vapeur à 25°C [Pa] ^(c)	Solubilité dans l'eau [g L ⁻¹] ^(c)
3 (Mono)	249.1	-	2.6 x 10 ⁻¹	-
15 (Di)	328.0	-	1.7 x 10 ⁻²	1.3 x 10 ⁻⁴
28 (Tri)	407.1	6.0	2.2 x 10 ⁻³	7 x 10 ⁻⁵
47 (Tétra)	485.8	6.8	1.9 x 10 ⁻⁴	1.5 x 10 ⁻⁵
99 (Penta)	564.8	7.4	1.8 x 10 ⁻⁵	9.4 x 10 ⁻⁶
153 (Hexa)	643.6	7.8	2.1 x 10 ⁻⁶	8.7 x 10 ⁻⁷
183 (Hepta)	722.3	8.3	4.7 x 10 ⁻⁷	15 x 10 ⁻⁷
206 (Nona)	880.4	-	-	-
209 (Deca)	959.2	9.5	-	2 à 3 x 10 ^{-7 (a)}

Les PBDEs sont des retardateurs de flamme, c'est-à-dire des substances ajoutées ou appliquées à un matériel pour augmenter la résistance au feu du produit (Alaee et al., 2003). Les radicaux libres (agents fortement oxydants) produits pendant la combustion et essentiels pour que la flamme se propage sont pris au piège par les bromes, réduisant ainsi sa propagation (Guerra et al., 2011). Afin

de respecter les normes de sécurité au feu, les industries ajoutent des retardateurs de flamme aux matériaux combustibles tels que les polymères, le bois et le papier (Alaee et al., 2003; Guerra et al., 2011). L'usage croissant des polymères dans les produits électriques et électroniques ainsi que dans les équipements d'automobiles, les matériaux de construction et les textiles engendre une demande toujours plus importante de cette classe de produits. Ainsi, en ce qui concerne les PBDEs, la production en 2001 était de 67'390 tonnes (Alaee et al., 2003; La Guardia et al., 2006). Ils sont utilisés dans l'ameublement (mousse de polyuréthane), les isolations de fils et câbles (copolymère du styrène), l'électronique et les ordinateurs (polystyrène). Dans les polymères, ils peuvent représenter jusqu'à 30% de la masse totale (Sjödin et al., 2003). Ils sont dits « additifs » et sont mélangés avec le polymère durant sa formation. Ils peuvent facilement être libérés du produit et être relâchés dans l'environnement (Alaee et al., 2003; de Wit, 2002; La Guardia et al., 2006; Sjödin et al., 2003).

Les PBDEs ont été produits commercialement depuis les années 1970 sous la forme de trois types de mélanges qui doivent leur nom au contenu moyen de brome : le Déca-mix, l'Octa-mix et le Penta-mix. La demande mondiale de ces trois mélanges en 2001 était respectivement de 56'150, 3'790 et 7500 tonnes (Alaee et al., 2003; Guerra et al., 2011; La Guardia et al., 2006; Sjödin et al., 2003). Les PBDEs sont synthétisés commercialement par bromation du diphenyléther en présence d'un acide de Lewis pour catalyseur. Etant donné les propriétés directionnelles de l'atome d'oxygène et l'encombrement stérique, seuls certains congénères sont formés lors de la synthèse. Ainsi, les mélanges commerciaux sont moins complexes que les mélanges de PCBs (Alaee et al., 2003; Sjödin et al., 2003). Par exemple, dans le mélange commercial européen du Penta-mix (« Bromkal 70-5DE », Chemische Fabrik Kalk, Köln, Allemagne), deux congénères majoritaires (PBDEs 47 et 99) représente chacun environ 35% de la masse, quatre congénères minoritaires (PBDEs 100, 153, 154 et 85) contribuent chacun à 1.5 - 7% de la masse et treize congénères sont sous forme de traces (Korytár et al., 2005; Sjödin et al., 1998). Le Tableau 7 donne les pourcentages massiques des homologues présents dans ces trois mélanges (ceux des différents congénères étant donnés à l'annexe 3.2).

Tableau 7 : Pourcentages massiques des différents groupes d'isomères présents dans les mélanges commerciaux Pent-, Octa- et Déca-mix. Tiré de Darnerud et al. (2001).

Homologues	Mélange commercial		
	Penta-mix[%]	Octa-mix[%]	Deca-mix[%]
TriBDE	0-1		
TetraBDE	24-38		
PentaBDE	50-62		
HexaBDE	4-8	10-12	
HeptaBDE		43-44	
OctaBDE		31-35	
NonaBDE		9-11	0.3-3
DecaBDE		0-1	97-98

2.2.2 Contamination de l'environnement

Tout comme les PCBs, les PBDEs sont problématiques de par leur persistance. Etant très résistants à la dégradation, fortement lipophiles et ayant une grande affinité pour les particules, ces composés se bioaccumulent dans la chaîne alimentaire (Darnerud et al., 2001). Ils sont également plus abondants dans les organismes aquatiques que terrestres et peuvent être transportés sur de longues distances (Darnerud, 2003; Kierkegaard, 2007; Vonderheide, 2009).

Les restrictions d'utilisation des PBDEs (voir chapitre 2.2.4) n'éliminent pas le problème d'émission de ces polluants dans l'environnement par les produits fabriqués avant l'entrée en vigueur des normes ou par de nouveaux produits fabriqués à partir de matériaux recyclés contenant ces retardateurs de flamme (La Guardia et al., 2006). Le temps de vie moyen des mousses polyuréthane (grandement utilisées dans l'ameublement et les sièges de voitures) qui constituent probablement le plus grand stock de PBDEs en Europe a été estimé à 10 ans (Prevedouros et al., 2004). Ceci a pour conséquence que des produits contenant les mélanges les plus toxiques (penta-mix et octa-mix) sont toujours utilisés et éliminés de nos jours. De plus, il est fort probable que le deca-mix, très peu touché par les restrictions, subisse une débromation dans l'environnement donnant naissance à des congénères moins bromés qui ont une toxicité et une capacité de bioaccumulation plus élevées (de Wit, 2002; La Guardia et al., 2006; Söderström et al., 2004).

Les PBDEs étant utilisés dans de très nombreux produits, les déchets de ces produits sont probablement la principale émission de PBDEs dans l'environnement. Ces déchets sont soit incinérés soit déposés dans des décharges où ils subissent un lessivage qui peut conduire à une pollution à long terme. Les matériaux contenant des retardateurs de flamme peuvent également contaminer l'environnement lors de leur utilisation à cause de l'évaporation des PBDEs dans l'air environnant (Darnerud et al., 2001). Ceci contamine non seulement la poussière à l'intérieur des immeubles, mais également l'environnement extérieur (Wilford et al., 2005). Notons également que les eaux usées contiennent des PBDEs dont le niveau de fond résulte principalement du lessivage de matériaux des foyers ou des industries (Law et al., 2006b) et que malgré la présence de STEP ils peuvent polluer de façon importante les eaux de surface (North, 2004; Song et al., 2006).

Peu d'études fournissent des concentrations de PBDEs dans des échantillons d'eau (Bogdal et al., 2010). La somme des concentrations des 15 congénères détectés dans l'eau du lac Winnipeg au Canada (phase dissoute) était environ de 50 pg L⁻¹ (Law et al., 2006a). La somme des concentrations des 4 congénères détectés dans l'eau du Lac Michigan (phase dissoute) était de 18 pg L⁻¹ (Streets et al., 2006). La concentration de PBDEs dans le Lac de Thoun était quant à elle de 17-78 pg L⁻¹ (Bogdal

et al., 2010). Dans l'eau de mer, des concentrations de l'ordre du sub-pg L⁻¹ ont été trouvées dans l'Arctique européen, en Atlantique et dans l'Océan Austral (Möller et al.; Xie et al., 2011). Llorca-Porcel et al. (2006) ont trouvé pour les PBDEs 28, 47, 66, 85, 99, 100, 138, 153 et 154 des concentrations allant de 15 ng L⁻¹ pour le PBDE 153 à 82 ng L⁻¹ pour le PBDE 100 dans des eaux de surfaces contaminées par des effluents d'une usine de plastique (le PBDE 154 n'ayant pas été détecté). Prieto et al. (2008) ont trouvé, pour ces mêmes neuf PBDEs, des concentrations de 160-223 ng L⁻¹ en PBDE-85, 23-90 ng L⁻¹ en PBDE-100, n.d. à 123 ng L⁻¹ en PBDE-99 et n.d. à 21 ng L⁻¹ en BD-28 dans les eaux de l'estuaire de Bilbao (les PBDEs 47, 66, 138, 153 et 154 n'ayant pas été détectés).

2.2.3 Toxicité

Bien que des recherches de toxicité soient encore nécessaires pour mettre en évidence certains effets des PBDEs et caractériser les mécanismes d'action, les données actuellement disponibles indiquent clairement que ces composés peuvent avoir des effets néfastes sur les humains. La préoccupation majeure est leur rôle de perturbateurs endocriniens. Ils altèrent l'activité oestrogénique et androgénique, induisent des variations dans les liaisons aux récepteurs (CAR et PXR) et perturbent les hormones thyroïdiennes (Legler and Brouwer, 2003; Wikoff and Birnbaum, 2011). Des effets neurotoxiques (particulièrement pour le fœtus) et hépatotoxiques sont également suspectés, mais des études supplémentaires sont nécessaires pour évaluer la relation dose/effet (Kierkegaard, 2007; Wikoff and Birnbaum, 2011). Il est important de noter qu'il manque également beaucoup de données sur la toxicité des congénères qui peuvent être produits par dégradation du PBDE 209 (encore fortement utilisé). L'agence de protection environnementale des USA a estimé l'exposition journalière qu'un humain peut avoir sans que celle-ci représente un risque néfaste sur la durée d'une vie. Pour les PBDE 47, 99, 153 et 209 elle est respectivement de 0.0001, 0.0001, 0.0002 et 0.007 mg kg⁻¹ de masse corporelle*jour (Kierkegaard, 2007; Wikoff and Birnbaum, 2011). Bien que l'apport journalier varie beaucoup d'une étude à l'autre (3,3 ng jour⁻¹ de PBDEs totaux à 6000 ng jour⁻¹ de PBDE 209), l'ingestion de poussière semble être le mode d'exposition le plus important. L'inhalation représente une source mineure d'exposition (0,4 à 10 ng jour⁻¹) alors que l'exposition par l'alimentation (poissons gras, viande, produits laitiers et lait maternel) est de l'ordre de 15 à 100 ng jour⁻¹ (Toms et al., 2011).

2.2.4 Réglementation

En 2001, l'Union Européenne a annoncé une interdiction pour 2004 de l'utilisation des mélanges Penta- et Octa-mix dans des concentrations plus élevées que 0,1 % de la masse (DIRECTIVE 2003/11/EC) alors que les entreprises américaines ont cessé la production de ces deux mélanges (Hale et al., 2006). En 2006, avec la DIRECTIVE 2002/95/CE (appelée RoHS), l'UE a interdit l'utilisation des PBDEs dans les installations électriques et électroniques (y compris le deca-mix depuis 2008 avec la directive 2008/C 116/02). En 2009, le penta-mix et l'octa-mix ont été placés sur la liste des POPs de la convention de Stockholm. Les PBDE figurent dans la liste des substances prioritaires de la DCE (les tétra-, penta-, hexa-, heptabromodiphényléthers y figure comme substances dangereuses prioritaires). La NQE-CMA⁴⁷ ($0.14 \mu\text{g L}^{-1}$) se rapporte à la somme des congénères 28, 47, 99, 100, 153 et 154.

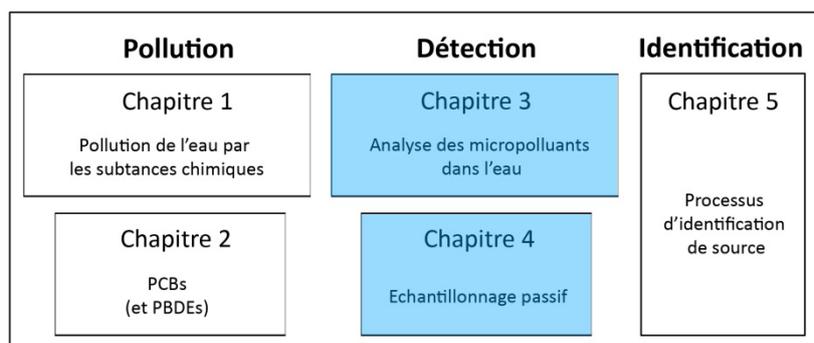
⁴⁷ Pour les PBDEs, seule la norme de qualité environnementale exprimée en valeur moyenne annuelle (NQE-CMA) est donnée dans la DCE (pas de NQE-MA).

PARTIE THEORIQUE – section « détection »

Afin que les caractéristiques observées sur la trace de pollution et le matériel de référence de la source répondent au mieux aux conditions d'*unicité* et de *constance* (voir chapitre 6), il a été décidé d'utiliser l'eau comme matrice environnementale (plutôt que les sédiments ou le biote). Comme l'ont illustré les deux premiers chapitres théoriques de ce manuscrit, les concentrations des micropolluants dans l'eau sont faibles (d'autant plus pour les PCBs qui sont très hydrophobes) et dépendent de leurs dynamiques d'utilisation et de rejet. Leur mesure requiert donc des techniques qui sont extrêmement sensibles et qui doivent pouvoir prendre en compte les potentielles variations de concentrations dans le temps. Le choix des techniques d'échantillonnage, d'extraction, de purification et de mesures analytiques est donc primordial. Le chapitre 3 de cette section « détection » décrit les principales techniques existantes pour l'analyse des micropolluants (et plus spécifiquement l'analyse des PCBs) dans l'eau.

Le chapitre 4 détaille la technique d'échantillonnage retenue, à savoir l'échantillonnage passif (voir le chapitre 6 pour la discussion de ce choix). Comme nous le verrons, pour l'investigation de sources de pollution, cette technique possède un grand nombre d'avantages par rapport à d'autres méthodes traditionnelles d'échantillonnage. Toutefois, plusieurs aspects clés (tels que leur calibration et la prise en compte des facteurs environnementaux) nécessitent une attention toute particulière pour que les résultats obtenus avec cette technique puissent être correctement interprétés. Ces aspects sont approfondis dans ce chapitre 4 et seront repris lors de l'évaluation des performances des capteurs passifs (qui occupe une place très importante dans la partie expérimentale de ce travail de recherche).

Partie théorique



3 Analyse des micropolluants dans l'eau

A priori, différents types de matrices environnementales (eau, sédiments, biote) pourraient être utilisés pour extraire des caractéristiques à partir de la trace et du matériel de référence de la source potentielle de pollution. Pour les PCBs, l'avantage des sédiments et du biote est qu'ils accumulent ces polluants étant donné qu'ils sont hydrophobes. Toutefois, l'accumulation des polluants dans le biote est influencée par différents paramètres biologiques (tels que le sexe, l'âge et la taille). De plus, certains organismes (tels que les poissons) voyagent dans les eaux de surface. Les désavantages des sédiments sont leur inhomogénéité et les phénomènes complexes impliqués (tels que le transport des sédiments et les processus de sorption/désorption des micropolluants). Comme cela sera discuté au chapitre 6, ces désavantages font que les caractéristiques qui peuvent être extraites de ces deux matrices ne remplissent pas bien les conditions requises d'*unicité* et de *constance*. L'utilisation de l'eau permet de pallier ces inconvénients. Cette matrice environnementale a donc été retenue dans ce travail de recherche et l'analyse des micropolluants (en particulier les PCBs) dans l'eau est présentée ci-dessous.

3.1 Echantillonnage

Selon Madrid and Zayas (2007), l'échantillonnage peut être défini comme étant la sélection d'une portion de matériel suffisamment petite pour être transportable et manipulable en laboratoire tout en étant suffisamment représentative de la part de l'environnement prélevé. L'échantillonnage fait partie intégrante du processus analytique et a un impact crucial sur les résultats analytiques finaux. Dans certains cas, il peut s'agir de la majeure contribution aux erreurs de l'ensemble du processus analytique, particulièrement lorsqu'il s'agit d'analyse de traces. Les scientifiques se sont souvent concentrés sur les mesures réalisées aux laboratoires, laissant à d'autres la phase d'échantillonnage. Ainsi, les connaissances concernant cette étape sont parfois limitées, alors qu'elles sont indispensables pour une bonne interprétation des résultats (Batley, 1999; Egli et al., 2003; Madrid and Zayas, 2007)

La première étape consiste à définir les objectifs des analyses qui vont être réalisées et l'information que l'on désire extraire (Batley, 1999; Madrid and Zayas, 2007; Mortimer et al., 2007; Stoeppler, 1994). Puis, en fonction de ces critères, un plan (ou design) d'échantillonnage, écrit sous la forme d'un protocole, est établi avant d'initier la phase de prélèvement. Pour atteindre les objectifs fixés, ce protocole doit inclure les aspects suivant (Madrid and Zayas, 2007; Mortimer et al., 2007) :

- 1. Aspect spatial :** Les échantillons doivent représenter l'environnement qui est étudié. Or, les variations spatiales sont généralement très importantes dans le cas de contamination des eaux de surface. En effet, le courant et les stratifications peuvent affecter la distribution du polluant et doivent être pris en compte lors de l'échantillonnage. Il convient donc de définir et comprendre précisément les sites d'échantillonnage (gradient longitudinal et latéral, profondeur, niveau de l'eau, distance aux sources potentielles). Si cela est possible, l'échantillonnage doit se faire sur une section où le mélange (tant vertical que latéral) de tout effluent est complet. Pour éviter une non-représentativité due aux films de surface ou aux entraînements des dépôts du fond, les prélèvements ne devraient pas être réalisés à moins de 30 cm de la surface ou du fond (Madrid and Zayas, 2007; Mortimer et al., 2007).
- 2. Aspect temporel :** Des variations de débit, de température, d'ensoleillement, de précipitations, de pollution par les activités humaines conduisent à des fluctuations des substances contenues dans les eaux. Pour le cas des rivières, des changements peuvent se produire dans un intervalle de quelques minutes ou heures. Il est ainsi indispensable de tenir compte du moment et de la durée des prélèvements. Un prélèvement unique représente un « instantané » de la situation qui règne dans le cours d'eau à un moment donné (Liechti, 2010; Mortimer et al., 2007). Comme le montre la Figure 5, une telle approche ne permet pas de tenir compte des variations et risque très fortement de sous-estimer (prélèvement au temps A) ou surestimer (prélèvement au temps B) la concentration du polluant par rapport à sa concentration moyenne dans le cours d'eau.

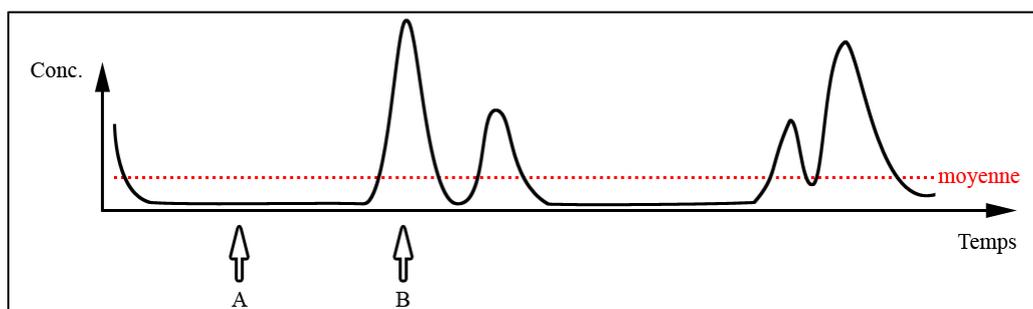


Figure 5 : Variation de la concentration d'un polluant en fonction du temps. Un prélèvement au temps A sous-estime la concentration du polluant par rapport à la concentration moyenne alors qu'un prélèvement au temps B la surestime.

Différentes techniques ont été mises au point pour essayer de tenir compte de ces variations dans le temps. Le choix se fait en confrontant les besoins aux avantages et inconvénients des méthodes de prélèvement à disposition (Liechti, 2010). Il convient de choisir une technique parmi deux types d'échantillonnages :

- **l'échantillonnage « actif »** pendant lequel des échantillons d'eau à proprement parler sont prélevés. L'extraction et la concentration du polluant sont réalisées ensuite en laboratoire. Il peut s'agir de prélèvements réalisés manuellement ou de façon automatisée (à l'aide d'un appareillage requérant une alimentation électrique). Les premiers sont bons marchés et simples à réaliser, mais, comme explicité précédemment, risquent de ne pas être représentatifs. Les prélèvements réalisés de façon automatisé (avec appareillage électrique réfrigéré) permettent de suivre l'évolution au fil des heures (voire des minutes), mais requièrent un site sécurisé et un investissement financier et temporel considérable (Mortimer et al., 2007; Vrana et al., 2005a). De plus, ils impliquent le transport (réfrigéré) de grande quantité d'eau au laboratoire avec les risques de contaminations et pertes qui y sont liés (Lohmann et al., 2012).

- **l'échantillonnage « passif »** pendant lequel des capteurs sont placés directement dans le cours d'eau pour une période déterminée. La différence de potentiel chimique du polluant entre l'eau et le capteur provoque un flux libre du polluant depuis l'eau vers le capteur. Il en résulte, *in situ*, un enrichissement et un isolement du polluant dans le capteur. Les échantillonneurs passifs ne coûtent pas cher, permettent de ne pas devoir transporter de grandes quantités d'eau au laboratoire et peuvent fournir la moyenne pondérée dans le temps de la concentration du polluant dans l'eau. Par contre, ils ne permettent pas de suivre l'évolution à court terme et sont influencés par plusieurs facteurs environnementaux (Górecki and Namiesnik, 2002; Vrana et al., 2005a; Zabiegała et al., 2010).

3. Nombre et volume des échantillons : Comme pour l'aspect spatial et l'aspect temporel, une réflexion sur le nombre et le volume des échantillons est nécessaire pour assurer la représentativité de l'échantillonnage (Madrid and Zayas, 2007). Le nombre d'échantillons dépend essentiellement de la problématique à résoudre, des répliques étant nécessaires pour évaluer la variabilité de l'échantillon (et de l'analyse). Le volume de l'échantillon quant à lui dépend des concentrations attendues du polluant et des limites de détection des appareillages analytiques (Batley, 1999; Mortimer et al., 2007). Les PCBs étant typiquement à des concentrations de l'ordre du ng L^{-1} voire du pg L^{-1} , leur détection nécessite des appareillages très sophistiqués et de très grands volumes d'eau si la méthode d'échantillonnage sélectionnée est l'échantillonnage actif (Jacquet et al., 2014; Vrana et al., 2005a).

4. Stockage, transport et préparation de l'échantillon : En plus de la représentativité, une des grandes difficultés dans l'échantillonnage concerne la préservation de l'échantillon. La composition de celui-ci doit être la même depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse (Madrid and Zayas, 2007). Ainsi, il est nécessaire d'utiliser du matériel permettant d'éviter les contaminations, les pertes par volatilisation ou sorption, la décomposition due à la température, les irradiations UV, les activités microbiales et les réactions chimiques (agents extérieurs, matériaux ou parois des contenants). Les mesures habituellement prises sont de protéger l'échantillon des agents externes (verre ambré), d'ajouter des conservateurs, de conserver les échantillons à basse température et d'utiliser un matériel qui n'interagit pas avec le composé d'intérêt (Madrid and Zayas, 2007; Mortimer et al., 2007). Pour déterminer si des contaminations ont lieu (dues à la vaisselle, au transport, aux manipulations sur le terrain), il est nécessaire d'inclure des blancs (Batley, 1999; Muir and Sverko, 2006).

L'établissement d'un protocole incluant ces quatre précédents aspects permet de forcer une réflexion constructive pour minimiser les risques d'erreurs qui peuvent intervenir aux différentes étapes décisionnelles de l'échantillonnage (voir Tableau 8) (Madrid and Zayas, 2007).

Tableau 8 : Sources d'erreurs potentielles pour les différentes étapes décisionnelles de l'échantillonnage. Tiré de Madrid and Zayas (2007).

Etape décisionnelle	Source d'erreur potentielle
Sites d'échantillonnage	Hétérogénéité de l'échantillon, changements temporels et spatiaux
Méthode d'échantillonnage	Pas de statistiques représentatives ; distribution biaisée ; contamination et pertes
Nombre d'échantillons	Peu de répliques ; absence de représentativité
Taille des échantillons	Absence de représentativité
Moment de l'échantillonnage	Changements saisonniers ; conditions climatiques
Conditions expérimentales	Effet de la matrice; dépôts non reproductibles
Contenants	Contamination ou extraction par le matériel ; volatilisation
Stockage durant l'échantillonnage	Contamination ou pertes par volatilisation ; réactions chimiques

3.2 Extraction et purification

La mesure de micropolluants dans l'eau requiert des étapes d'extraction, de purification et de concentration avant l'analyse instrumentale (David and Sandra, 2007; Prieto et al., 2010). Le choix des techniques utilisées lors de ces étapes dépend du type de composés cibles. Ci-dessous, sont présentées les principales techniques utilisées pour les PCBs.

Lorsqu'un échantillonnage actif est réalisé, ces étapes sont entièrement réalisées au laboratoire sur les différents prélèvements d'eau. Les techniques utilisées sont basées sur l'extraction liquide-liquide (LLE), l'extraction sur phase solide (SPE), l'extraction liquide-gaz (telle que l'extraction par purge et piégeage) et l'extraction liquide-gaz à l'équilibre (telle que l'espace de tête statique) (David et al., 2003; Kawaguchi et al., 2006; Sánchez-Rojas et al., 2009). Les techniques les plus courantes sont la LLE et SPE (Huertas et al., 2007). En 2006, elles étaient encore utilisées dans plus de 90% des laboratoires (León et al., 2006). Pour réduire les quantités de solvant nécessaire, rendre l'extraction automatisable et diminuer le temps et le prix de celle-ci, des techniques d'extraction par sorption telles que la SPME (micro extraction en phase solide) et la SBSE (extraction par sorption sur barreau magnétique) ont été développées. L'analyte est extrait de la matrice dans une phase non miscible, puis l'entier de l'analyte est désorbé pour être analysé (David and Sandra, 2007; Prieto et al., 2010). Ces techniques ont moins d'impact sur l'environnement et sont de plus en plus utilisées (Muir and Sverko, 2006).

Lorsqu'un échantillonnage passif est réalisé, les polluants ont déjà subi une importante concentration. En laboratoire, ils doivent être extraits des capteurs passifs. Pour la majorité d'entre eux, la récupération de l'analyte est effectuée en réalisant une extraction par solvant. C'est le cas des bandelettes de polyéthylène de faible densité (LDPE) et de caoutchouc de silicone (SR), par exemple (voir chapitre 4). Certains capteurs, tel que le SPMD (tubes plats de LDPE remplis d'un lipide), nécessitent des étapes plus compliquées (dialyse avec un solvant suivie d'une chromatographie par exclusion de taille). D'autres capteurs offrent la possibilité de réaliser une analyse de la phase réceptrice après une thermo-désorption de celle-ci (p.ex. pour le MESCO⁴⁸) ou une réduction du volume de celle-ci (lorsque la phase réceptrice est un solvant), voire sans aucune autre étape. Toutefois, la sensibilité de ces capteurs est limitée et certains sont fragiles (Vrana et al., 2005a).

Les quantités des composants interférents dans les extraits peuvent varier selon le site d'échantillonnage et la saison. Ceux-ci pouvant rendre difficile l'analyse instrumentale (risque de faux

⁴⁸ Capteur constitué d'un Stir-Bar placé à l'intérieur d'une membrane hydrophilique semi-perméable remplie d'eau (voir chapitre 4).

positifs, difficultés de quantification, détérioration de la colonne et du détecteur), ils doivent être éliminés autant que possible (EPA méthode 3600). Les mêmes purifications peuvent être réalisées sur un extrait provenant de l'échantillonnage actif et sur un extrait provenant de l'échantillonnage passif (Smedes and Booij, 2012). Pour les PCBs, des méthodes de chromatographies d'adsorption avec des phases telles que le silicate de magnésium (Florsil®) ou le gel de silice peuvent être utilisées pour éliminer les composés polaires. Pour l'élimination des lipides, l'acide sulfurique ou le KOH peuvent être utilisés et si les concentrations sont très importantes, la chromatographie par perméation de gel (GPC) s'avère nécessaire. Enfin, l'utilisation de copeaux de cuivre activés ou de mercure permet d'éliminer le soufre qui peut être présent dans certains extraits. Selon l'état de l'extrait, une séquence de plusieurs techniques de purification peut être appliquée (Muir and Sverko, 2006; Oehme, 2003).

3.3 Analyse instrumentale

En ce qui concerne l'analyse instrumentale, Lepom et al. (2009) donnent les techniques standardisées utilisables pour les polluants prioritaires de la DCE. Pour les PCBs et autres polluants halogénés, la chromatographie gazeuse couplée à la capture électronique (GC-ECD) ou à la spectrométrie de masse (GC-MS) est utilisée pour séparer et quantifier les congénères (Muir and Sverko, 2006; Schmid et al., 2010). La GC-ECD a l'avantage d'être accessible à un coût relativement bas et possède une bonne sensibilité pour les matrices environnementales (ng g^{-1}). Toutefois, elle souffre de potentiels faux positifs dus aux composés interférents (p.ex. les sulfures ou les ester de phtalates). Elle ne permet de différencier aucun congénère de PCBs qui co-éluent alors que la GC-MS identifie ceux ayant un degré de chloration différent (voir le tableau à l'annexe 2.7 pour les co-élutions des congénères sur une colonne de 30 m de phase phényle 5%, qui est la plus souvent utilisée). La GC-MS avec une ionisation par impact électronique (EI) et opérant en mode SIM (mode de détection d'ions sélectionnés) permet détecter les PCBs à des concentrations de l'ordre du picogramme. Il est même possible d'améliorer celle-ci en utilisant la capture d'électron en ionisation négative (ECNI) ou en utilisant un détecteur MS en tandem (MS/MS). Un autre avantage de la GC-MS par rapport à la GC-ECD est qu'elle permet de travailler avec des standards internes et surrogates⁴⁹ marqués au $^{13}\text{C}_{12}$ (Muir and Sverko, 2006).

⁴⁹ Les surrogates sont des composés qui ont une composition chimique et un comportement similaires aux analytes d'intérêt. Ils sont ajoutés aux échantillons avant les étapes d'extraction et purification et permettent d'évaluer les pertes lors de l'extraction et les interférences dues à la matrice.

3.4 Contrôle qualité

Pour pouvoir garantir un contrôle qualité lors de l'analyse des micropolluants dans l'eau, certaines étapes clés sont nécessaires (De Boer and Law, 2003; Muir and Sverko, 2006). Etant donné que des composés tels les PCBs sont omniprésents dans l'environnement, des blancs doivent être réalisés. Les milieux d'échantillonnage (p. ex de l'eau pour l'échantillonnage actif ou des capteurs pour l'échantillonnage passif) sont exposés sur le terrain et extraits au laboratoire. Lorsque la contribution des polluants dans les blancs de méthode est importante (plus de 10% de la concentration dans les échantillons) une correction devrait être réalisée en se basant sur un nombre de blancs suffisamment grand pour être représentatifs du lot d'échantillons (Muir and Sverko, 2006). Pour déterminer les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ), plusieurs méthodes ont été proposées (Muir and Sverko, 2006). Celle décrite par la Société Américaine de Chimie (ACS pour « American Chemical Society ») a été largement utilisée. La LOD et la LOQ sont définies comme la valeur moyenne des blancs de méthode (b) plus respectivement trois fois l'écart-type des blancs (3σ) et dix fois l'écart-type des blancs (10σ) (MacDougall and Crummett, 1980).

Pour garantir des résultats répétables dans le temps, il est nécessaire d'utiliser des graphiques de contrôle (« flow charts »). La représentation graphique des données en fonction du temps permet d'identifier les déviations par rapport à un « état de contrôle ». Des déviations au-delà de limites statistiquement définies sont utilisées pour déclencher des actions réparatrices. Les limites d'alarmes et d'actions peuvent, par exemple, être définies respectivement par $\mu \pm 2\sigma/\sqrt{n}$ et $\mu \pm 3\sigma/\sqrt{n}$ (où μ et σ sont respectivement la moyenne et l'écart type des concentrations mesurées n fois sur une matrice de contrôle) (Batley, 1999; Massart et al., 1997; Miller and Miller, 2005) .

Afin de déterminer le rendement d'extraction, il est nécessaire d'ajouter un surrogate (étalon de récupération) sur l'échantillon avant l'extraction. Pour les PCBs, il peut s'agir de PCBs qui ne sont pas présents dans l'environnement ou de composés marqués au $^{13}\text{C}_{12}$. L'utilisation des analogues ^{13}C permet d'appliquer des facteurs de correction de recouvrement beaucoup plus précis qu'avec des congénères natifs. Notons, toutefois, que le surrogate ne révèle pas réellement l'extraction depuis la matrice et que l'analyse de matériel de référence certifié (CRM) et la participation à des inter-laboratoires devrait également être réalisées pour assurer le contrôle qualité⁵⁰ (De Boer and Law, 2003; Muir and Sverko, 2006). Lorsqu'un CRM est utilisé, la Commission Européenne a défini pour l'exactitude de la méthode, les fenêtres d'acceptabilité suivantes : -50% à +20% pour des

⁵⁰ Pour l'échantillonnage passif ceci est relativement compliqué, mais le réseau NORMAN (Network of reference laboratories for monitoring of emerging environmental pollutants) ainsi que la plateforme QUASIMEME ont mis en place de tels tests.

concentrations de moins de $1 \mu\text{g kg}^{-1}$, -30% à $+10\%$ pour les concentrations allant de $> 1 \mu\text{g kg}^{-1}$ à $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ et -20% à $+10\%$ pour les concentrations de plus de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ (CE, 2002).

La réalisation de plusieurs réplicas est également indispensable pour déterminer la variabilité de la méthode. Les coefficients de variation ne doivent pas dépasser les valeurs calculées avec l'équation de Horwitz (CE, 2002; Massart et al., 1997). Toutefois, il faut avant tout que la méthode soit suffisamment précise pour mettre en évidence des changements en teneurs de micropolluants temporels et spatiaux (Muir and Sverko, 2006).

4 Echantillonnage passif

Avant toute chose, il convient de signaler que, dans ce travail de recherche, la notion de « capteurs passifs » se réfère à celle de « capteurs passifs synthétiques », par opposition aux « capteurs passifs naturels ». Le biote ou les sédiments peuvent, en effet, être utilisés pour réaliser de l'échantillonnage passif. Toutefois, l'utilisation du biote est rendue compliquée par l'extraction du polluant à partir des tissus et par le fait que des facteurs tels que le métabolisme, le stress, la disponibilité alimentaire, la viabilité influencent les résultats. En ce qui concerne l'approche avec les sédiments, elle est limitée par leur inhomogénéité et la supposition qu'il y a équilibre entre les sédiments et l'eau (Vrana et al., 2005a). La variabilité analytique de ces capteurs est donc souvent plus grande car leur composition, et par conséquent leurs propriétés de sorption, ne sont pas constantes (Smedes, 2007).

4.1 Echanges entre eau et capteurs

L'échantillonnage passif est basé sur le flux libre d'un analyte dissous depuis l'eau vers la phase réceptrice résultant de la différence de potentiel chimique de l'analyte entre les deux phases (Górecki and Namiesnik, 2002; Vrana et al., 2005a; Zabiegała et al., 2010). Ce flux conduit à un enrichissement et un isolement de l'analyte dans la phase réceptrice jusqu'à ce que l'équilibre entre les deux phases soit atteint (Rusina et al., 2010a; Zabiegała et al., 2010). Les échanges entre l'échantillonneur passif et l'eau peuvent être décrits par deux types de modèles (Huckins et al., 2006) :

- A. Le modèle de coefficient de transfert de masse** dans lequel les échanges sont décrits comme le transfert séquentiel de l'analyte à travers différentes phases distinctes (voir Figure 6) (Huckins et al., 2006; Rusina et al., 2007) :
- **la couche limite** (w) qui est la zone d'interface entre l'échantillonneur et le fluide en mouvement. C'est la région où le transport dans l'eau est dominé par la diffusion moléculaire plutôt que la convection et la diffusion turbulente (dans le texte, la couche limite sera abrégée WBL pour « water boundary layer »).
 - **la couche de biofilm** (b) constituée, suivant le site d'exposition et la saison, de périphyton (mélange d'algues, cyanobactéries, microbes et détritiques), de macrofaune, de particules et de précipités de calcaire. Cette couche a une épaisseur variable et peut être absente dans certains cas.
 - **la membrane** (s ou m , selon que le capteur soit respectivement mono ou biphasique) qui, dans le cas des capteurs monophasique tels que les bandelettes LDPE ou SR, constitue la

phase réceptrice et, qui dans le cas des capteurs biphasiques tels que la SPMD, jouent le rôle de barrière.

- **la phase centrale du capteur (s)**⁵¹ qui, dans le cas des capteurs biphasiques, constitue la phase réceptrice (et qui, dans le cas des capteurs monophasiques, n'existe pas).

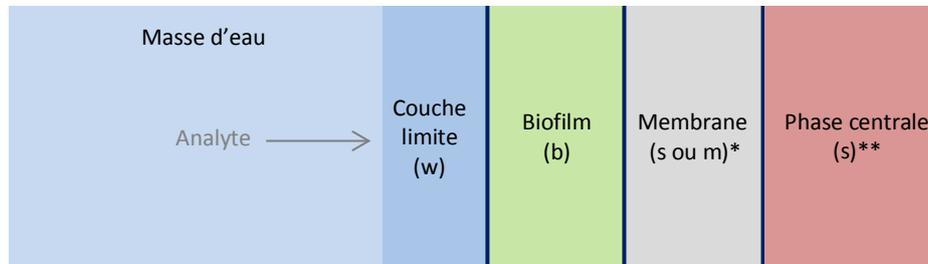


Figure 6: Représentation schématique des différentes phases intervenant dans le transfert d'un analyte depuis la masse d'eau jusque dans la phase réceptrice, c'est-à-dire la phase centrale pour les capteurs biphasiques ou la membrane pour les capteurs monophasiques (pour les capteurs monophasique la phase centrale n'existe pas). *(s) dans le cas des capteurs monophasiques, (m) dans le cas des capteurs biphasiques. **(s) dans le cas des capteurs biphasiques.

La résistance totale au transfert de masse – ou autrement dit l'impédance (I_0) - est égale à la somme des résistances des différentes phases distinctes (Booij et al., 2007; Vrana et al., 2005b) :

$$I_0 = \frac{1}{k_0} = \sum_i \frac{1}{k_i K_{iw}} = \sum_i \frac{\delta_i}{D_i K_{iw}} \quad (1)$$

- k_0 est le coefficient de transfert de masse global ($cm\ s^{-1}$)
- k_i est le coefficient de transfert de masse dans la phase distincte i
- K_{iw} est le coefficient de partition de la phase distincte i
- δ_i est l'épaisseur effective de la couche distincte i (cm)
- D_i est le coefficient de diffusion de la couche distincte i ($cm^2\ s^{-1}$)

Pour des capteurs monophasiques, on a donc la relation suivante (où δ_s est la moitié de l'épaisseur de la membrane lorsque les deux côtés de la membrane sont exposés) (Booij et al., 2007) :

$$I_0 = \frac{1}{k_0} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_b}{D_b K_{bw}} + \frac{\delta_s}{D_s K_{sw}} \quad (2)$$

Une bonne compréhension des échanges entre eau et capteur requiert de déterminer quelle couche contrôle le transfert des polluants, c'est-à-dire quelle couche présente la plus grande résistance au transfert et constitue donc le facteur limitant. En l'absence de biofouling, on dira que le transfert est

⁵¹ La lettre « s » est souvent utilisée pour caractériser la phase réceptrice. C'est pour cela que dans le cas des capteurs monophasique elle est utilisée pour identifier la membrane (qui constitue la phase réceptrice) alors que dans le cas des capteurs biphasiques elle est utilisée pour caractériser la phase centrale (qui joue le rôle de phase réceptrice), m étant alors utilisée pour la membrane (qui ne joue qu'un rôle de barrière).

limité par la membrane lorsque la résistance dans celle-ci est beaucoup plus grande que celle dans la WBL ($\delta_w/D_w \ll \delta_s/D_s K_{sw}$) et qu'elle est limitée par la WBL lorsque la résistance dans celle-ci est beaucoup plus grande que dans la membrane ($\delta_w/D_w \gg \delta_s/D_s K_{sw}$). Comme nous le verrons, la proportion de résistance qu'offre une couche dépend du matériel et design du capteur (chapitre 4.2) ainsi que des conditions environnementales (chapitre 4.3).

B. Le modèle de **cinétiques de réaction chimique** dans lequel les échanges entre l'échantillonneur passif et l'eau sont décrits par un modèle mathématique du premier ordre (Huckins et al., 2006) :

$$C_s(t) = \frac{N_s(t)}{m_s} = C_w K_{sw} \left[1 - \exp \left(- \frac{\overbrace{A k_0}^{R_s}}{\underbrace{K_{sw} m_s}_{k_e}} t \right) \right] \quad (3)$$

- $C_s(t)$ et $N_s(t)$ sont respectivement la concentration et la masse de l'analyte dans le capteur au temps d'exposition t [$\mu\text{g g}^{-1}$]
- m_s est la masse du capteur [kg]
- C_w est la concentration de l'analyte dans l'eau [$\mu\text{g L}^{-1}$]
- K_{sw} est le coefficient de partition capteur-eau [L kg^{-1}]
- k_0 est le coefficient de transfert de masse global [cm s^{-1}]
- A est la surface du capteur [cm^2]
- t est le temps d'exposition [jour]

Le rapport $Ak_0/K_{sw}m_s$ correspond à la *constante de vitesse d'élimination* k_e alors que le produit Ak_0 est décrit par la notion de *taux d'échantillonnage* R_s qui correspond au volume d'eau par jour qu'un échantillonneur peut nettoyer de son analyte (Booij et al., 2007; Huckins et al., 2006; Vrana et al., 2005a). Comme illustré dans la Figure 7, la capture de l'analyte par un capteur est caractérisée par une phase initiale linéaire, puis d'une phase intermédiaire curviligne et d'une phase finale d'équilibre (Söderström et al., 2009).

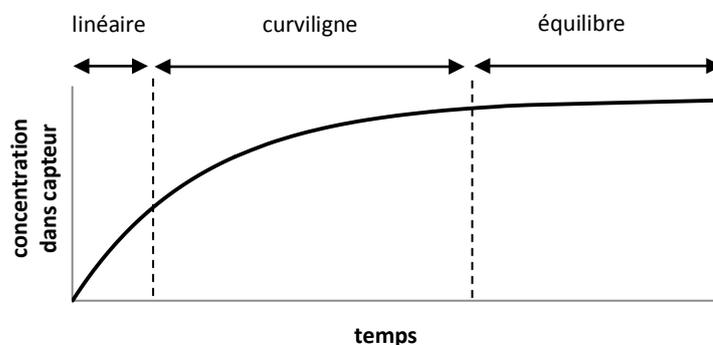


Figure 7 : Courbe représentant la cinétique des échanges entre un échantillonneur passif et l'eau.

Les capteurs passifs peuvent opérer en régime linéaire si l'échantillonnage est arrêté par l'utilisateur lors la phase initiale ou en régime d'équilibre si le capteur reste immergé suffisamment longtemps pour que le flux net de l'analyte continue jusqu'à ce que l'équilibre soit établi (Górecki and Namiesnik, 2002; Vrana et al., 2005a; Zabiegała et al., 2010). Bien que l'équation (3) soit toujours exacte (Lohmann et al., 2012) et que C_w puisse donc être déterminée selon l'équation (4) quel que soit le régime d'échantillonnage, la discussion des approximations qui peuvent être faites pour le régime linéaire et d'équilibre est extrêmement utile pour la compréhension des échanges qui ont lieu.

$$C_w = \frac{N_s(t)}{m_s K_{sw} (1 - \exp(-\frac{R_s}{m_s K_{sw}} t))} \quad (4)$$

Dans le cas de **l'échantillonnage en régime d'équilibre**, le temps d'exposition est suffisamment long pour que l'équilibre thermodynamique s'établisse entre l'eau et la phase réceptrice. Dans ce cas, le terme entre crochet de l'équation (3) tend vers " 1 " et la relation s'écrit (Vrana et al., 2005a) :

$$N_s = m_s C_w K_{sw} \quad (5)$$

Ainsi, la connaissance du coefficient de partition phase-eau (K_{sw}) (voir chapitre 4.4.2) et la mesure de la quantité de l'analyte (N_s) dans l'échantillonneur (de masse m_s) permettent d'estimer la concentration en analyte dissout dans l'eau (C_w) (Booij et al., 2007; Vrana et al., 2005a) :

$$C_w = \frac{N_s}{m_s K_{sw}} \quad (6)$$

Dans le cas de **l'échantillonnage en régime linéaire**, l'équilibre thermodynamique entre l'eau et la phase réceptrice n'a pas le temps de s'établir dans le laps de temps d'immersion (Zabiegała et al., 2010). Dans la phase initiale de l'exposition, la vitesse de relargage de l'analyte vers l'eau est négligeable et l'équation (3) se réduit à (Booij et al., 2007; Vrana et al., 2005a) :

$$N_s(t) = C_w R_s t \quad (7)$$

La quantité d'analyte dans le capteur (N_s) augmente donc linéairement avec le temps lorsque la concentration C_w est constante (Lohmann et al., 2012). La connaissance de R_s (voir chapitres 4.4.1 et 4.5) et la mesure de N_s permettent de calculer la concentration du polluant dans l'eau (C_w) (Vrana et al., 2005a) :

$$C_w = \frac{N_s(t)}{R_s t} \quad (8)$$

Le régime étant linéaire, C_w correspond à une concentration moyenne pondérée dans le temps (en anglais : time weighted average (TWA) concentration) et on parle donc d'échantillonnage intégratif. Il permet de tenir compte des polluants provenant de contamination épisodiques et peut être utilisé où les concentrations dans l'eau sont variables (Vrana et al., 2005a). En effet, comme illustré par la Figure 8 (graphique de gauche), dans ces conditions la pente de l'accumulation linéaire est proportionnelle à C_w lorsque celle-ci est constante. Puis, même en absence de contaminant (jours 18 à 23), le relargage de contaminants est négligeable. Au contraire, dans le cas de l'échantillonnage en régime d'équilibre les données fournies sont similaires à l'échantillonnage ponctuel traditionnel. En effet, comme illustré par la Figure 8 (graphique de droite), dès qu'une variation de C_w se produit, un nouvel équilibre doit être atteint, ce qui conduit à un relargage de contaminants quand C_w diminue.

Dans ce travail de recherche, le but étant de prendre en compte les variations de concentrations aqueuses, **on va donc chercher à travailler dans le domaine linéaire**. Comme nous le verrons aux chapitres suivants, le choix du capteur (matériel et design) a une influence sur le temps que dure la phase linéaire.

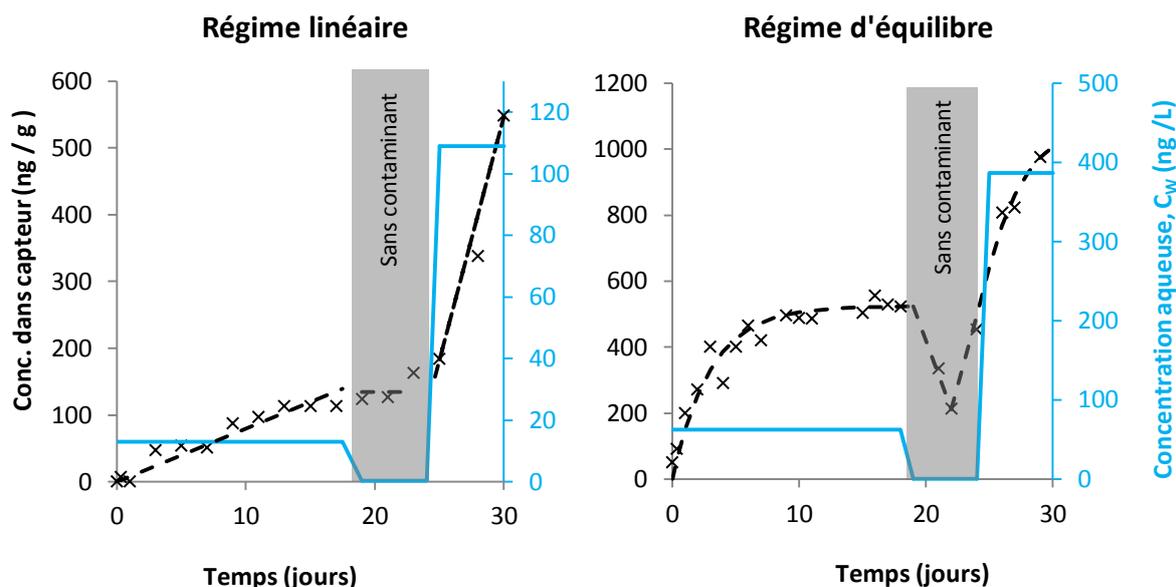


Figure 8: Exemple d'accumulation de polluants dans des capteurs opérant en régime linéaire (gauche) et d'équilibre (droite) dans le cas deux cycles de contaminations (C_w environ six fois plus grandes dans le deuxième cycle) séparés par six jours sans contamination. Adapté des résultats obtenus par Belles et al. (2014) pour le diflufenican (linéaire) et la caféine (équilibre).

Notons que pour mettre en évidence le pouvoir concentrateur de l'échantillonnage passif, la détermination du "volume d'eau qu'un capteur peut nettoyer de son analyte" fournit une valeur qui peut être comparée au nombre de litres d'eau qu'il est nécessaire de prélever par échantillonnage

actif pour extraire une même quantité de polluant. Ce volume d'eau peut être estimé par le produit $K_{sw}m_s$ (capacité de sorption d'un capteur) pour l'échantillonnage en régime d'équilibre et par le produit $R_s t$ pour un capteur étant dans le régime linéaire (Booij et al., 2007).

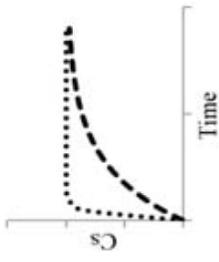
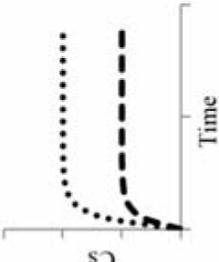
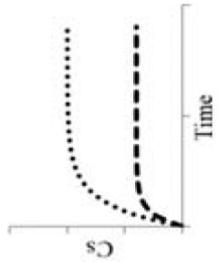
Les paramètres donnés dans les modèles de coefficients de transfert de masse et de cinétiques de réaction chimique sont influencés par les caractéristiques du capteur (*ligne 1 du Tableau 9*), les caractéristiques du polluant (*ligne 2*), et les conditions d'exposition (*ligne 3*). En combinant les deux modèles (équations (2) et (3)), la relation (9) est obtenue et permet de mettre en évidence la façon dont les variations des paramètres influencent la capture.

$$C_s(t) = C_w K_{sw} \left[1 - \exp \left(- \frac{\overset{R_s}{\underbrace{\frac{A}{\frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_b}{D_b K_{bw}} + \frac{\delta_s}{D_s K_{sw}}}}_{k_e}}}}{m_s K_{sw}} t \right) \right] \quad (9)$$

Selon cette relation, les variations d'un paramètre ont une influence sur :

- a) *la vitesse à laquelle l'équilibre est atteint (colonne a du Tableau 9)* si le paramètre entre uniquement dans la description de k_e (c'est le cas de tous les paramètres sauf C_w et K_{sw}). Plus k_e est grand, plus vite la valeur dans les crochets tend vers 1 et plus vite l'équilibre est atteint.
- b) *la concentration à laquelle l'équilibre est atteint (colonne b du Tableau 9)* si le paramètre est uniquement en dehors des crochets (c'est le cas de C_w). Plus C_w est grand, plus la concentration à laquelle l'équilibre est atteint est élevée.
- c) *la concentration et la vitesse auxquelles l'équilibre est atteint (colonne c du Tableau 9)* si le paramètre est dehors des crochets et également dans k_e (c'est le cas de K_{sw}). Plus K_{sw} est grand, plus la concentration à laquelle l'équilibre est atteint est élevée et moins vite l'équilibre est atteint.

Tableau 9 : Les variations des paramètres de l'équation (9) dépendent des propriétés des capteurs (1), des propriétés des polluants (2) ou des conditions d'exposition (3) et ont un impact sur la vitesse (a), la concentration (b) ou la vitesse et la concentration (c) auxquelles l'équilibre est atteint. Les symboles /+ et \- signifient que la corrélation est respectivement positive ou négative. Une augmentation de k_e (a), de C_w (b) ou de K_{sw} (c) résulte en une transition de la courbe traitillée à la courbe pointillée.

	(a) vitesse	(b) concentration	(c) vitesse et concentration
	 <p>Augmentation de k_e</p>	 <p>Augmentation de C_w</p>	 <p>Augmentation de K_{sw}</p>
(1) Propriétés des capteurs	<p>Masse (m_s) \- \</p> <p>Surface (A) /+ /</p> <p>Épaisseur (δ_s) \- \</p>		
(2) Propriétés des polluants	<p>Coefficients de diffusion du biofilm & de la WBL (D_b & D_w) /+ /</p> <p>Coefficient de partition biofilm-eau (K_{bw}) \- \</p>	<p>Concentration aqueuse (C_w) /+ /</p>	<p>Coefficient de partition capteur-eau (K_{sw})</p> <p>Vitesse \- *</p> <p>Concentration /+ /</p>
(3) Conditions d'exposition	<p>Épaisseur de la WBL (δ_w) \- \</p> <p>Épaisseur du biofilm (δ_b) \- \</p>		

* K_{sw} se trouve tant dans le dividende que dans le diviseur de k_e (équation 9). Toutefois, l'effet d'une variation de K_{sw} est plus faible dans le dividende que dans le diviseur et une augmentation de K_{sw} conduit donc à une diminution de la vitesse à laquelle l'équilibre est atteint.

4.2 Sélection du capteur

Le choix du capteur doit prendre en compte deux contraintes principales :

(a) Pour travailler avec des polluants donnés (tels que les PCBs) dans un domaine de concentrations aqueuses (C_w) donné (ng L^{-1} voire pg L^{-1}), la **quantité de polluant (N_s) échantillonné doit être quantifiable** à la fin du temps d'exposition désiré⁵² (t). Alors qu'en régime d'équilibre (voir équation 5), N_s dépend uniquement de l'affinité du polluant pour le capteur (K_{sw}) et de la masse du capteur (m_s), en régime linéaire (qui est le régime où l'on cherche à travailler), N_s augmente avec le taux d'échantillonnage (R_s) (voir équation 7). Du point de vue des caractéristiques du capteur, R_s augmente avec une :

- augmentation de la surface du capteur (A)
- augmentation du coefficient de partition capteur-eau (K_{sw})
- augmentation du coefficient de diffusion du capteur (D_s)
- diminution de l'épaisseur du capteur (δ_s)

(b) Pour tenir compte des variations de concentrations aqueuses (C_w), la **capture des polluants doit se faire en régime linéaire** sur le temps d'exposition (t). Du point de vue des caractéristiques du capteur, la durée du régime linéaire augmente avec une :

- augmentation du coefficient de partition capteur-eau (K_{sw})
- augmentation de la masse du capteur (m_s)
- diminution du taux d'échantillonnage (R_s)

On se rend compte que satisfaire ces deux contraintes implique un compromis. En effet, maximiser R_s en optimisant les paramètres A , K_{sw} , D_s et δ_s , permet de diminuer la limite de quantification (LOQ) puisqu'une plus grande quantité de polluant (N_s) est échantillonné. Toutefois, une augmentation de R_s conduit à un temps de régime linéaire plus court puisque k_e augmente (voir colonne a du tableau 9). Comme il est de toute façon indispensable que le capteur échantillonne les composés cibles, voyons dans un premier temps les capteurs existants qui offrent un taux d'échantillonnage intéressant pour les PCBs (chapitre 4.2.1), puis abordons dans un deuxième temps la question de la durée de la phase linéaire pour ces capteurs (chapitre 4.2.2).

⁵² Habituellement quatre à six semaines. Il est évident qu'une augmentation du temps d'exposition (t) conduit à une augmentation de N_s (voir équation 7), mais il n'est toutefois pas possible de travailler avec un t extrême. En effet, après un certain temps (qui dépend des caractéristiques du capteur, du polluant et des conditions environnementales), le régime n'est plus linéaire (voir contrainte « b » dans le texte). Même dans les cas où le régime reste longtemps linéaire (k_e faible), il n'est pas possible d'étendre infiniment le temps d'exposition pour des raisons pratiques (une investigation ne peut pas durer 1 année !).

4.2.1 Taux d'échantillonnage

Une étape clé dans la sélection du capteur est de trouver une phase réceptrice qui ait une grande **affinité pour les composés cibles** (K_{SW}). Selon Vrana et al. (2005a), pour les PCBs, les capteurs ayant les K_{SW} les plus élevés sont les dispositifs à membrane semi-perméable (SPMD)⁵³, les bandelettes de polyéthylène de faible densité (LDPE) et les bandelettes de caoutchouc de silicone (SR)⁵⁴ (voir graphique comparatif en annexe 4). Etant monophasiques, les bandelettes de LDPE et SR tendent à être plus populaires que la SPMD puisqu'elles offrent une construction simple, un faible coût et une extraction facilitée (Rusina et al., 2007)⁵⁵. Selon Smedes et al. (2009), K_{SW} est légèrement plus élevé (maximum 0.4 unités de log) dans le SR pour les PCBs faiblement chlorés et légèrement plus élevé (maximum 0.3 unités de log) dans le LDPE pour les PCBs fortement chlorés. Il est également important que les composés cibles puissent **diffuser facilement dans la phase réceptrice** (D_s). Rusina et al. (2010a) ont montré que les coefficients de diffusion des PCBs sont beaucoup plus élevés dans le SR que dans le LDPE (2.3 à 3.2 unités de log). Le design de la phase réceptrice requiert également une attention particulière et les bandelettes sont optimales pour maximiser le R_s . En effet, un capteur échantillonnera plus rapidement avec une **fine phase réceptrice** (δ_s) qu'avec une phase réceptrice épaisse. De ce point de vue, les feuilles de LDPE ont donc un avantage puisqu'elles sont plus fines que les feuilles de SR (2 unités de log). Toutefois, c'est avant tout **la surface du capteur (A) qui a un rôle clé** pour diminuer la LOQ. En effet, elle est directement (et linéairement) proportionnelle à R_s . Doubler la surface du capteur conduit donc à une augmentation de N_s d'un facteur 2. De plus, comme, nous le verrons par la suite, elle est aussi la seule caractéristique du capteur qui a une influence sur N_s lorsque la capture des polluants est sous contrôle de la couche limite (WBL). L'importance du choix des trois précédents paramètres (K_{SW} , D_s et δ_s) n'est toutefois de loin pas à minimiser puisque de ces paramètres dépend le contrôle du transfert par la WBL ou la membrane. En effet, l'optimisation de ces trois paramètres (dans le but de maximiser R_s) conduit à un petit ratio δ_s/D_sK_{SW} et augmente donc les chances d'avoir un transfert contrôlé par la WBL ($\delta_w/D_w \gg \delta_s/D_sK_{SW}$) plutôt que par la membrane ($\delta_w/D_w \ll \delta_s/D_sK_{SW}$). Pour le LDPE et le SR (dans le cas des PCBs), les K_{SW} étant comparables, les δ_s étant 2 unités de log plus faibles pour le LDPE et les D_s étant 2.3 à 3.2 unités de log plus grands pour le SR, le ratio δ_s/D_sK_{SW} est légèrement plus faible pour le SR et le transfert a tendance à être davantage contrôlé par WBL dans le cas du SR que dans le cas du LDPE.

⁵³ Les SPMD sont des capteurs biphasiques composés de tubes plats de LDPE (membrane) remplis d'un lipide à haute masse moléculaire telle que la trioléine (phase réceptrice) et fermés aux deux bouts.

⁵⁴ Aussi connu sous le nom de polydimethylsiloxane (PDMS).

⁵⁵ Notons toutefois que pour les composés ayant un $\log K_{OW} < 6$, les quantités échantillonnées par le SPMD sont plus élevées à cause de sa plus grande capacité de sorption (Booij et al., 2002).

4.2.2 Durée de la phase linéaire

Comme évoqué précédemment, la maximisation de R_s permet de diminuer la LOQ, mais conduit à une augmentation de k_e et donc à une diminution de la durée de la phase linéaire. Un des paramètres clés sur lequel il est possible de jouer pour « compenser » cela est la masse du capteur (m_s). Une augmentation de celle-ci (sans augmenter significativement la surface) conduit effectivement à une augmentation de la durée de la phase linéaire. Il faut, bien sûr, garder en tête qu'augmenter m_s sans changer (significativement) A conduit à une augmentation de l'épaisseur δ_s et que cela peut entraîner une légère diminution de R_s (ou du moins une résistance légèrement plus grande de la membrane au transfert). Pour une même surface de bandelettes, m_s du SR est plus élevée que m_s du LDPE (environ 2 unités de log)⁵⁶. Pour cette raison, la phase linéaire est plus grande avec le SR qu'avec le LDPE. Jacquet et al. (2014) ont par exemple estimé que, dans leurs conditions d'expériences⁵⁷, pour le SR et le LDPE, la durée de la phase linéaire était respectivement de 84 et 5 jours pour le PCB 28, de 473 et 47 jours pour le PCB 101 et de 2437 et 589 jours pour le PCB 180. Si la durée de la phase linéaire est trop faible, il est toujours possible de diminuer un peu le R_s . Ceci a été réalisé par certains auteurs en rajoutant une membrane de diffusion autour de la phase réceptrice. Toutefois, les échanges dans les capteurs avec plusieurs couches sont plus compliqués à maîtriser et l'ajout de couches supplémentaires est donc à éviter dans la mesure du possible.

4.2.3 Aspects pratiques

Certains aspects pratiques doivent également être pris en compte lors de la sélection du capteur. Un gonflement trop important du polymère dans les solvants (utilisés pour le nettoyage et l'extraction) rend celui-ci fragile et difficilement manipulable. Le relargage trop important d'oligomères résiduels non polymérisés ou autres impuretés tels que les catalyseurs et les produits de remplissage lors de l'extraction peut provoquer des interférences lors de l'analyse (Rusina et al., 2007). Selon Rusina et al. (2007), le gonflement du LDPE est beaucoup moins important que celui du SR et le relargage d'oligomères du SR varie de 2.0 à 4.2% de la masse initiale alors que celui du LDPE est de 2.6%. Le nettoyage des capteurs au Soxhlet avant immersion est toutefois indispensable quel que soit le polymère utilisé.

⁵⁶ Pour le LDPE de cette étude (Semadeni AG) et le silicone AlteSil qui est le plus utilisé dans la littérature (voir chapitre 7.1.2).

⁵⁷ Comme nous le verrons au chapitre 4.4, les conditions d'expositions (et particulièrement la vitesse) ont également une influence sur la durée de la phase linéaire. Dans Jacquet et al. (2014), la vitesse de l'eau était environ de 5 cm s^{-1} , la température de $22.6 \text{ }^\circ\text{C}$ et du biofouling était présent.

Le désavantage des capteurs LDPE et SR est la phase de récupération de l'analyte qui nécessite une extraction avec un solvant et un nettoyage supplémentaire avant l'analyse en chromatographie. Vrana et al. (2001) ont développé le capteur appelé MESCO (pour Membrane-Enclosed Sorptive Coating) qui est une adaptation de l'extraction par sorption sur barreau d'agitation (ou SBSE dont le principe est décrit à l'annexe 5.1). Ce capteur triphasique consiste en un Stir-Bar (TwisterTM) placé à l'intérieur d'une membrane hydrophilique semi-perméable remplie d'eau (voir description à l'annexe 5.3). Le grand avantage de cette technique est l'extraction simple et rapide de l'analyte à partir de la phase réceptrice par thermodésorption. Elle permet d'éviter les risques de contamination, de n'avoir quasiment aucune perte d'analyte (l'entier de celui-ci est désorbé et analysé), ne requiert aucun nettoyage additionnel des échantillons avant la chromatographie et permet de gagner beaucoup de temps (Paschke et al., 2007; Vrana et al., 2005a). Notons toutefois que la surface de la phase réceptrice (A) étant beaucoup plus faible que pour la SPMD, le LDPE ou le SR, la quantité d'analyte capté (N_s) est également beaucoup plus faible (Vrana et al., 2005a). Les taux d'échantillonnage (R_s) des PCBs sont également beaucoup faibles puisqu'ils varient de 2.6 à 11.9 mL jour⁻¹ (Vrana et al., 2001) alors qu'ils sont de l'ordre de plusieurs litre par jours pour les bandelettes de LDPE et SR. La membrane poreuse hydrophilique (cellulose régénérée) peut subir des dommages dans l'environnement si l'exposition est de plusieurs semaines car elle est sujette à la dégradation microbienne et elle a une stabilité chimique et thermique relativement basse (Paschke et al., 2007). De plus, étant triphasiques, les échanges entre l'eau et la phase réceptrice sont plus compliqués à maîtriser.

4.3 Effet des conditions environnementales

Une fois que le capteur est sélectionné, il faut veiller à l'influence des conditions d'exposition sur la capture des polluants. Celles-ci peuvent en effet différer d'un site à l'autre (pour une période donnée) et causer des concentrations différentes dans les capteurs pour des niveaux de concentration égaux (Huckins et al., 2002; Smedes, 2007). Les trois principaux facteurs environnementaux influençant la capture des substances hydrophobes sont les turbulences, le biofouling et la température (Booij and Smedes, 2010; Huckins et al., 2002; Rusina et al., 2010b). Notons que la salinité influence également la capture (Jonker et al., 2015). Toutefois, le travail de recherche portant sur l'investigation des sources de pollution dans les rivières, ce paramètre n'est pas traité ci-dessous.

4.3.1 Vitesse de l'eau

Une augmentation de la vitesse de l'eau intensifie les turbulences à la surface de capteurs et diminue l'épaisseur de la couche limite (δ_w) (Mayer et al., 2003). La résistance au transfert étant ainsi diminuée, le taux d'échantillonnage R_s augmente donc avec l'augmentation de la vitesse de l'eau. Selon la littérature, l'impact de la vitesse sur la capture peut être très grand. En effet, comme l'ont relevé Booij et al. (2003) avec les capteurs SPMD, le R_s peut augmenter d'environ 4 L jour⁻¹ à des vitesses de l'ordre du submm s⁻¹ à 10 L jour⁻¹ à des vitesses de l'ordre du cm s⁻¹ et à 200 L jour⁻¹ pour des vitesses d'environ 1 m s⁻¹ (Huckins et al., 1999; Vrana and Schüürmann, 2002). En admettant qu'avec les capteurs LDPE et SR le transfert des polluants est au moins autant contrôlé par la WBL que dans le cas du SPMD⁵⁸, un grand impact de variations de vitesse sur le R_s est également attendu pour ces deux types de capteurs. Avec des capteurs SR, Rusina et al. (2010b) ont mesuré une augmentation du R_s d'un facteur 10 pour une augmentation de la vitesse de 0.14 à 9 cm s⁻¹, confirmant l'impact important de la vitesse sur le R_s .

La vitesse n'a pas la même influence sur tous les capteurs et tous les composés. Lorsque la capture est contrôlée par la WBL ($\delta_w/D_w \gg \delta_s/D_s K_{sw}$), elle est davantage affectée par des variations de δ_w et donc des variations de vitesses. Ainsi, la capture de composés peu hydrophobes (petit K_{sw}) ont tendance à être contrôlés par la membrane et sont moins affectés par des variations de vitesses alors que composés très hydrophobes (grands K_{sw}) ont tendance à être contrôlés par la WBL et donc plus affectés par des variations⁵⁸ de vitesse (Huckins et al., 2006). Des capteurs avec de petits rapports δ_s/D_s ont tendance à être contrôlés davantage par la WBL que par la membrane et sont donc

⁵⁸ LDPE présente le même rapport $\delta_s/D_s K_{sw}$ que le SPMD (qui possède également une membrane LDPE). Le SR, quant à lui présente même un rapport $\delta_s/D_s K_{sw}$ plus faible (voir chapitre 4.2.1), ce qui pourrait impliquer qu'il soit plus impacté par des variations de vitesse.

davantage affectés par des variations de vitesses (Söderström et al., 2009). Selon Rusina et al. (2007), pour le SR, $\delta_w/D_w \gg \delta_s/D_s K_{SW}$ alors que pour le LDPE δ_w/D_w est du même ordre de grandeur que $\delta_s/D_s K_{SW}$.

4.3.2 Biofilm

Le biofouling est un phénomène qui se produit lorsque les surfaces de l'échantillonneur sont colonisées par des bactéries, de la flore et de la faune. Cela mène à la formation d'un biofilm dont l'épaisseur (δ_b) peut varier selon le site d'échantillonnage et la saison. Plus la couche est épaisse plus la résistance au transfert de masse est élevée et le taux d'échantillonnage faible. Selon la littérature, l'impact du biofilm sur le R_s est toutefois plus faible que celui de la vitesse. En effet, il a été montré que la présence de biofilm résultait en une diminution de la capture par le SPMD d'un facteur 2 (Richardson et al., 2002) ou qu'elle n'avait même pas d'impact (Harman et al., 2009).

4.3.3 Température

Les coefficients de diffusion (D_s , D_b & D_w) augmentent avec la température alors que les coefficients de partition (K_{SW} , K_{bw}) diminuent avec l'augmentation de celle-ci. Cependant, selon Booij et al. (2003) et Lohmann et al. (2012), l'effet sur le taux d'échantillonnage (R_s) est faible : une augmentation d'un facteur 2 pour une augmentation de 20°C. Notons que dans l'équation (9), K_{SW} apparaissant également en dehors des crochets, une variation de K_{SW} due à la température peut avoir un effet sur N_s (indépendamment de l'effet qu'il produit à travers le R_s) lorsque l'échantillonnage n'est plus complètement en phase linéaire. Dans ce cas, il est donc nécessaire d'évaluer la variation individuelle de K_{SW} en fonction de la température. Selon Lohmann et al. (2012), celui-ci diminue d'un facteur de 1.2 à 1.5 pour une augmentation de 10°C. Ainsi, les différences de concentrations dans les capteurs (C_s) ne peuvent être attribuées à la température seulement si de grandes différences se présentent entre les sites. Jonker et al. (2015) ont proposé récemment un modèle pour corriger les K_{SW} obtenus en conditions de laboratoire (habituellement à 20°C) en fonction des différences de température sur le terrain.

4.3.4 Prise en compte des facteurs environnementaux

Afin de pouvoir comparer les concentrations de PCBs (mesurées avec des capteurs passifs) entre des sites d'échantillonnage sans que ces comparaisons soient faussées par les variations de conditions d'exposition, il est nécessaire :

- soit de **minimiser en chaque site les effets des facteurs environnementaux** sur la capture du polluant. Pour ce faire, des auteurs ont proposé des méthodes permettant :
 - **D'isoler la phase réceptrice des turbulences externes** en ajoutant autour d'elle une couche d'eau stagnante contenue dans une membrane plus ou moins hydrophilique. Cette couche qui joue le rôle de facteur limitant peut toutefois diminuer considérablement le taux d'échantillonnage. De plus, la membrane hydrophilique est plus sensible au biofouling qu'une surface hydrophobique (Smedes, 2007).
 - De **créer un grand flux au niveau de la phase réceptrice qui soit identique aux différents sites** (Booij et al., 2003; Llorca et al., 2009). Cette méthode permet de diminuer fortement l'influence de la vitesse et du biofouling. De plus, elle permet d'augmenter le taux d'échantillonnage étant donné que la WBL est diminuée. Toutefois, elle nécessite de l'énergie qui n'est pas toujours disponible aux lieux d'échantillonnage (Smedes, 2007) ou des appareillages avec batterie tel que le capteur intégratif à flux continu (CFIS) développé par Llorca et al. (2009) qui est très onéreux.

- soit de **déterminer le taux d'échantillonnage (R_s) en chaque site pour en tenir compte dans le calcul de la concentration aqueuse (C_w)**. Pour ce faire les méthodes suivantes sont envisageables :
 - **Déterminer, au laboratoire, le R_s pour un capteur donné et un polluant donné dans les différentes conditions environnementales mesurées sur le terrain**. Toutefois, ceci est très contraignant et quasiment impossible à réaliser puisqu'il faut faire l'étude en laboratoire de tous les scénarios de vitesse, température, biofouling rencontrés sur le terrain (Booij et al., 2007; Huckins et al., 2002; Vrana et al., 2005b).
 - **Déterminer in-situ l'influence des conditions environnementales par l'étude de la dissipation de composés de référence et de performance (PRCs) et tenir compte de celle-ci pour le calcul des R_s en chaque site**. Les PRCs sont chargés sur les bandelettes avant l'immersion. Leurs données de dissipation en chaque site sont intégrées dans un modèle qui permet de déterminer les R_s des polluants d'intérêt (voir chapitre 4.5). L'élaboration d'un tel modèle est réalisée à l'aide de calibrations en laboratoire (voir chapitre 4.4).

- **soit d'établir au préalable une relation entre la variation des facteurs environnementaux et l'absorption des PCBs** pour pouvoir, ensuite, corriger les absorptions en chaque site en fonction des différences de conditions environnementales mesurées entre les sites. Pour ce faire, la méthode suivante a été proposée pour la vitesse de l'eau :
exposer pendant un temps (t) des capteurs à une même eau contaminée mais à différentes vitesses, puis déterminer une relation entre vitesse et absorption à l'aide d'un modèle basé sur l'équation 3 (p. ex. Kaserzon et al. (2013) et Vermeirssen et al. (2008)). Notons que ces études ont été réalisées avec des capteurs pour substances polaires. De plus, la correction des absorptions mesurées en différents sites sur le terrain en se basant sur les relations entre vitesse et absorption n'était pas l'objet de ces études et n'a donc pas été évaluée.

4.4 Calibration en laboratoire

4.4.1 Taux d'échantillonnage (R_s)

Comme nous le verrons au chapitre 4.5, la détermination des R_s in-situ (qui prennent en compte l'influence des conditions environnementales) nécessite (en plus des données de dissipation des PRCs) un modèle permettant de relier R_s à un (des) propriété(s) des polluants d'intérêt. Selon les auteurs, le modèle proposé relie R_s à K_{ow} , à K_{sw} , à la masse moléculaire (MW), au volume de LeBas (V_{LeBas})⁵⁹ ou à une combinaison de ces paramètres (Booij and Smedes, 2010; Rusina et al., 2010b). Pour élaborer un tel modèle pour un type de polluant donné (p.ex. PCBs) et un type de capteur donné (p. ex bandelettes LDPE ou SR), il est nécessaire de :

- **Mesurer les R_s de différents congénères en laboratoire.** Les capteurs sont exposés à un flux d'eau polluée et sont retirés après différents temps. Les masses d'analyte échantillonnées aux temps t sont ajustées par le modèle d'absorption qui suit l'équation (3). Le R_{s-ref} est ensuite déterminé à l'aide de cette équation en utilisant la valeur moyenne de C_w lors de l'exposition (les valeurs de K_{sw} étant, quant à elles, obtenues lors de précédentes recherches (voir chapitre 4.4.2)) (Rusina et al., 2010b; Vrana et al., 2006). Les différentes techniques utilisées pour exposer les capteurs au flux d'eau polluée sont décrites à l'annexe 6.1.
- **Ajuster les données de R_s à un modèle dans lequel R_s est fonction d'une propriété des congénères** (K_{ow} , K_{sw} , MW, V_{LeBas}). Différents modèles théoriques, empiriques, ou semi-empiriques ont été proposés (Booij and Smedes, 2010; Rusina et al., 2010b). Ils sont discutés ci-dessous en partant du modèle théorique.

De l'équation (3), on a $R_s = k_o A$. Selon l'équation (1), en absence de biofilm, k_o peut être décrit par $k_o = 1/(1/k_w + \delta_p/D_p K_{sw})$. Ainsi, un modèle théorique du R_s peut être donné par la relation suivante (Booij and Smedes, 2010; Rusina et al., 2010b) :

$$R_s = k_o A = \frac{A}{\frac{1}{k_w} + \frac{\delta_p}{D_p K_{sw}}} \quad (10)$$

⁵⁹ La méthode de LeBas permet de déterminer le volume molaire d'une molécule en combinant la contribution (volume atomique) de chaque groupe fonctionnel (avec des déductions pour certaines structures cycliques).

Selon la théorie de l'hydrodynamique, $k_w = FD_w^{2/3}$ (F étant une constante dépendant de la vitesse et de la géométrie du capteur). On a donc :

$$R_s = \frac{A}{\frac{1}{FD_w^{2/3}} + \frac{\delta_p}{D_p K_{sw}}} \quad (11)$$

La valeur de la constante F est déterminée par la dissipation des PRCs (voir chapitre 4.5). Pour les PCBs, Rusina et al. (2010a), Smedes et al. (2009), et par exemple Schwarzenbach et al. (2003) fournissent les données respectivement de D_p , K_{sw} et D_w (ou les modèles permettant de les déterminer).

Les deux termes du dénominateur de l'équation (11) font référence à la résistance au transfert de masse de la WBL et de la membrane (Booij and Smedes, 2010). Pour des composés ayant un $\log K_{ow}$ en dessus d'une certaine valeur, la résistance au transport de la membrane est négligeable par rapport à celle de la WBL (puisque $\delta_w/D_w \gg \delta_s/D_s K_{sw}$) (Booij et al., 2007). Excepté dans des conditions de vitesses extrêmement élevées, pour le SR cette limite est à $\log K_{ow}$ 3 - 3.5 (Lohmann et al., 2012), alors que pour le LDPE elle se situe à $\log K_{ow}$ 4.2-4.5 (Lohmann, 2011; Lohmann et al., 2012)⁶⁰. Dans ces conditions, la capture des polluants et le relâchement des PRCs sont contrôlés uniquement par la WBL et l'équation (11) peut être simplifiée par (Rusina et al., 2010a) :

$$R_s = AFD_w^{2/3} \quad (12)$$

Etant donné que la diffusion à travers la WBL diminue avec l'augmentation de la taille moléculaire (masse MW ou volume V_{LeBas}) et l'hydrophobicité (K_{sw}), les différents modèles proposés pour estimer le taux d'échantillonnage (R_s) dans ces conditions font intervenir MW, V_{LeBas} , ou K_{sw} . Ils sont issus soit de la combinaison de l'équation (12) avec des modèles existants de D_w , soit ce sont des modèles empiriques (voir Tableau 10).

⁶⁰ Le $\log K_{ow}$ de 4.2 a été convertit à partir du $\log K_{sw}$ de 3.8 donné par Lohmann (2011) en utilisant la formule $\log K_{ow} = 1.05 \log K_{ow} - 0.59$ donnée par Lohmann and Muir (2010).

Tableau 10 : Modèles estimant R_s à partir de diverses propriétés des composés lorsque la résistance au transport dans la membrane est négligeable par rapport à la résistance dans la WBL.

Auteurs	Polymère utilisé	Condition	Modèle	Equation
Rusina et al., 2010b	SR	$\log K_{ow} > 3$ $0.14 \text{ cm s}^{-1} < v < 9 \text{ cm s}^{-1}$	$R_s = \beta_{sil} K_{SW}^{-0.08}$	(13)
Booij et al., 2003	SPMD	$\log K_{ow} > 4.5$	$R_s = \beta_{MW} MW^{-0.35}$	(14)
Huckins et al., 2006	SPMD	$\log K_{ow} > 4.5$	$R_s = \beta_v V_{LeBas}^{-0.39}$	(15)
Rusina et al., 2010b Schwarzenbach et al., 2003	-	Contrôlé par la WBL	$R_s = AMW^{-0.47} \beta$	(16)

Comme nous le verrons au chapitre 4.5, la valeur des constantes de proportionnalité β dans les équations peut être déterminée à l'aide des données de dissipation des PRCs (Booij and Smedes, 2010).

Il est important de rappeler que les modèles donnés dans le Tableau 10 se basent sur le fait que les échanges entre eau et capteurs sont contrôlés par la WBL. Toutefois, en dessous d'un certain $\log K_{ow}$ la résistance au transport de la membrane n'est pas négligeable. Ainsi, pour la LDPE par exemple, les valeurs de R_s reportées montrent une augmentation linéaire pour les composés avec des $\log K_{ow}$ entre 3 et 5 une relative stabilisation des R_s pour ceux ayant un $\log K_{ow}$ entre 5 et 6, puis une diminution pour les composés ayant un $\log K_{ow} > 6$ (Booij et al., 2003; Rusina et al., 2010b). La résistance au transport des composés faiblement hydrophobes ($\log K_{ow} < 5$), est donc plus importante dans la membrane que dans la WBL. Ces composés sont habituellement à l'équilibre après un temps d'échantillonnage « classique » et la détermination de R_s n'est pas nécessaire. Toutefois, la détermination de la constante β est moins précise si un modèle négligeant le contrôle par la membrane est utilisé pour prendre en considération également les données de dissipation de PRCs de $\log K_{ow} < 5$. Pour tenir compte du contrôle de la membrane, Booij and Smedes (2010) proposent par exemple pour le SPMD, de prendre le modèle semi-empirique donné par Booij et al. (2003) :

$$R_s = \frac{A}{\frac{1}{B_w K_{ow}^{-0.044}} + \frac{1}{B_m K_{ow}^{0.682}}} \quad (17)$$

4.4.2 Détermination de K_{SW}

La détermination des R_s in-situ nécessite de connaître les K_{SW} des PRCs et, selon le modèle de R_s sélectionné, les K_{SW} des composés cibles. Beaucoup de recherche ont déterminé K_{SW} pour les composés hydrophobes en mesurant les concentrations dans le polymère et l'eau après que l'équilibre ait été atteint. Les faiblesses de cette méthode sont la difficulté à dire si le système est à l'équilibre, les difficultés à mesurer les concentrations aqueuses souvent très faibles et le risque d'artéfacts dus par exemple à la sorption de l'analyte à la verrerie (Kwon et al., 2007; Smedes et al., 2009). Pour améliorer l'exactitude des déterminations de K_{SW} , l'approche des co-solvants peut être utilisée (Smedes, 2007; Smedes et al., 2009). Les composés sont équilibrés avec le polymère dans des solutions de méthanol-eau (ou autre co-solvant) de différentes concentrations. Le co-solvant permet de réduire le K_{SW} et donc la sorption à toute phase solide. Comme K_{SW} est inversement proportionnel à la concentration de méthanol, il peut être extrapolé à la situation d'une solution contenant uniquement de l'eau. Smedes et al. (2009) ont utilisé des solutions de 0 à 50% (par palier de 10%) de méthanol qui ont été équilibrées avec le polymère par secouage. Après 20 jours, le polymère et la phase aqueuse ont été extraits avec du n-pentane ou du n-hexane et ont été analysés. Le graphique du $\log K_{SW}$ en fonction de la concentration de méthanol est construit et le K_{SW} pour l'eau pure est déterminé en réalisant une régression linéaire et en prenant la valeur de l'intercepte (la Figure 9 illustre l'exemple de la détermination du K_{SW} du PCB 153).

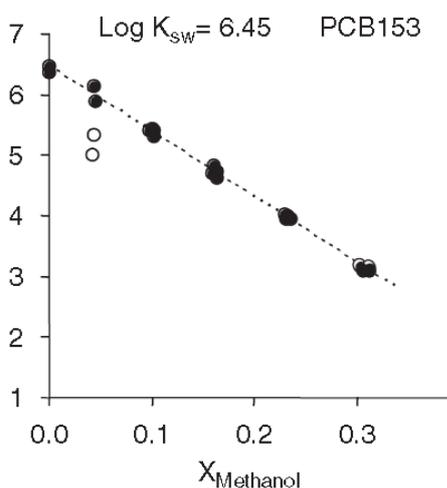


Figure 9 : Détermination des K_{SW} par l'approche des co-solvants pour le PCB 153. Tiré de Smedes (2007).

Plusieurs modèles ont été proposés pour prédire K_{SW} à partir de K_{OW} ou de la masse moléculaire des composés (voir annexe 6.2). Les valeurs de K_{SW} des PCBs pour le LDPE et le SR déterminées par Smedes et al. (2009) sont données à l'annexe 6.3.

4.5 Détermination des R_s in-situ

4.5.1 Généralités

La calibration in-situ est basée sur l'utilisation de composés de référence et de performance (PRCs). Les PRCs ont des caractéristiques proches des composés cibles, mais ne doivent pas être présents dans l'environnement. Il peut s'agir, par exemple, de PCBs qui n'étaient pas présents dans les mélanges commerciaux ou, si le budget le permet, de PCBs marqués au ^{13}C (Booij et al., 2007; Huckins et al., 2002; Smedes and Booij, 2012). Les échantillonneurs en sont dopés avant le déploiement sur le terrain et les PRCs sont relâchés au cours de l'exposition avec une constante de vitesse d'élimination ($k_{e,PRC}$) reliée à celle de leur capture ($k_{u,PRC}$) par la relation suivante :

$$k_{u,PRC} = k_{e,PRC} / K_{SW,PRC} \quad (18)$$

- $k_{u,PRC}$ est la constante de vitesse de capture pour le PRC en question
- $k_{e,PRC}$ est la constante de vitesse d'élimination pour le PRC en question
- $K_{SW,PRC}$ est le coefficient de partition phase-eau pour le PRC en question

Dans un tel cas, on parle de « cinétiques d'échanges isotropiques » (IEK pour « Isotropic Exchange Kinetics ») (Booij et al., 2007; Huckins et al., 2002). La capture d'un polluant ayant les même constantes de vitesses k_u et k_e qu'un PRC donné (par exemple le PCB natif analogue) suit une courbe cinétique qui est « symétriquement opposée » à la courbe cinétique de dissipation du PRC. Ceci est illustré par la Figure 10 représentant, en fonction du temps, la fraction restante (C_s/C_0) de PRC sur le capteur et la fraction captée (C_s/C_∞) du polluant analogue. Etant donné les IEK, les courbes se coupent à une valeur de 0.5. Notons que ceci a été démontré pour les composés apolaires avec différents types de capteurs passifs alors que pour les composés polaires les résultats divergent (Booij and Smedes, 2010).

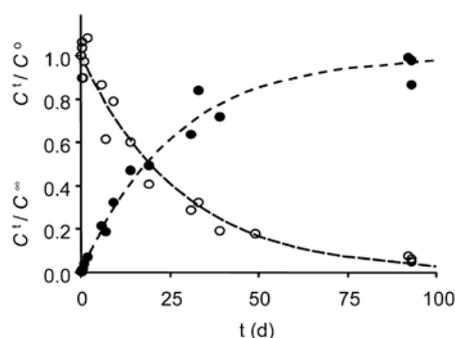


Figure 10 : Fraction captée de chrysène (C_s/C_∞) et fraction restante (C_s/C_0) de d12-chrysène en fonction du temps. Tiré de Rusina et al. (2010b).

Ainsi, en supposant que des IEK ont lieux, l'étude de la dissipation des PRCs permet, dans les conditions in-situ, de:

- **Déterminer quels sont les composés qui ont atteint l'équilibre durant l'exposition.** En effet, lorsqu'un PRC avec un $\log K_{OW}$ de 5 est complètement dissipé, cela signifie que tous les analytes possédant un $\log K_{OW}$ égal ou inférieur à 5 auront atteint l'équilibre de sorption. Si C_w veut être déterminée, l'équation (2) ($C_w = C_s K_{SW}$) peut alors être utilisée (Booij et al., 2002).
- **Estimer la constante de vitesses k_e des polluants.** En effet, comme ceci va être détaillé ci-après, la détermination de $k_{e,PRC}$ permet d'estimer k_e d'un polluant. Etant donné que les effets environnementaux (vitesse, température, biofouling) affectent le relargage des PRCs de la même manière que la capture des polluants, cette méthode de calibration tient compte de l'impact des facteurs environnementaux (Booij and Smedes, 2010; Huckins et al., 2002; Mazzella et al., 2010; Rusina et al., 2010b; Vrana et al., 2005a). Ceci rend l'utilisation des PRCs très précieuse car l'étude de tous les scénarios de turbidité, température, biofouling lors de calibrations en laboratoire est quasiment impossible (Huckins et al., 2002).

4.5.2 Détermination des constantes de vitesses basées sur les PRCs

La concentration des PRCs présents sur l'échantillonneur en fonction du temps est donnée par l'équation suivante (Huckins et al., 2002) :

$$C_{PRC}(t) = C_0 e^{-k_{e,PRC} t} \quad (19)$$

- $C_{PRC}(t)$ est la concentration du PRC au temps t
- C_0 est la concentration du PRC au temps $t = 0$

La constante de relargage est déterminée par réarrangement de cette équation (Booij et al., 2007; Mazzella et al., 2010) :

$$k_{e,PRC} = \frac{\ln(C_{PRC}/C_0)}{t} \quad (20)$$

De l'équation (9) on sait que $R_S = k_e K_{SW} m_s$ et donc le taux d'échantillonnage ($R_{S,PRC}$) peut être calculé de la façon suivante :

$$R_{S,PRC} = k_{e,PRC} K_{SW,PRC} m_s \quad (21)$$

La méthode la plus simple pour estimer k_e (ou R_S) d'un polluant d'intérêt est de l'approximer par $k_{e,PRC}$ (ou $R_{S,PRC}$) d'un PRC ayant des constantes de vitesses identiques (analogue deutéré ou ^{13}C) ou très proches (congénère d'hydrophobicité et de taille moléculaire similaires tel qu'un PCB non présent dans les mélanges commerciaux). Toutefois, les constantes de relargage $k_{e,PRC}$ ne peuvent être estimées que sur une plage restreinte de $\log K_{OW}$. En effet, les composés utilisables comme PRCs ne s'étendent que sur 1 à 1,5 unité de $\log K_{OW}$ à cause des exigences opposées que les PRCs doivent remplir : un relargage suffisant pour que la différence « $C_{PRC} - C_0$ » soit mesurable et un relargage pas trop important pour que la quantité de PRCs finale soit quantifiable (Booij et al., 2007; Huckins et al., 2002). Selon Rusina et al. (2010b), les PRCs faiblement hydrophobes ($\log K_{OW} < 5$) sont complètement relâchés des capteurs durant des temps d'exposition typiques de quatre à six semaines, alors que des composés fortement hydrophobes ($\log K_{OW} > 6$) ont besoin de mois voire d'années pour que le relargage soit suffisamment grand pour être quantifiable précisément. Pour éviter d'utiliser des estimations de k_e inexactes, différents critères de sélections des PRCs ont été recommandés : (1) $0.2 C_0 < C_S < 0.8 C_0$, (2) $CV < N/N_0 < 1 - 3CV$ (où CV est le coefficient de variation), (3) $10 LOD < C_S < 1 - 7CV$ (Booij and Smedes, 2010). Le nombre de polluants pour lesquels k_e peut être directement approximé par $k_{e,PRC}$ est donc faible.

4.5.3 Utilisation des modèles de R_S

Pour pouvoir extrapoler les constantes de vitesses $k_{e,PRC}$ (ou les $R_{S,PRC}$) estimées à l'aide des PRCs à des composés avec une plus grande hydrophobicité⁶¹, les modèles de R_S présentés au chapitre 4.5.1 sont utilisés. Pour ce faire, la constante de proportionnalité des modèles est déterminée à l'aide des données de dissipation. La méthode la plus simple est de déterminer $k_{e,PRC}$ à l'aide de l'équation (20) puis $R_{S,PRC}$ avec l'équation (21) et, finalement, déterminer la constante de proportionnalité avec le modèle de R_S retenu (voir Tableau 10). Si le modèle de Huckins et al. (2006) est utilisé (équation 15), le R_S du PCB d'intérêt ($R_{S,PCB}$) est donc donné par :

⁶¹ Pour les composés de moins grande hydrophobicité, l'extrapolation du $k_{e,PRC}$ n'est pas primordiale puisque la plus grande partie de ceux-ci a atteint l'équilibre (les autres en étant très proches) et que l'équation (3) est presque insensible à des incertitudes du paramètre k_e pour ce groupe de composés (Booij, 2007).

$$R_{S,PCB} = R_{S,PRC} \left(\frac{V_{PRC}}{V_{PCB}} \right)^{0.39} \quad (22)$$

Cette méthode, a été appelée «méthode 80/20 » par Booij and Smedes (2010) et ce nom sera conservé dans ce travail pour y faire référence. Elle souffre du fait que peu de PRCs sont utilisable pour déterminer $k_{e,PRC}$ puisque, s'ils n'entrent pas dans les fenêtres d'acceptation, ils sont ignorés (comme expliqué au point 4.5.2).

Pour y remédier, Booij and Smedes (2010) ont proposé la méthode des moindres carrés non-linéaire (NLS) pour déterminer β en considérant f comme une fonction continue de K_{SW} avec R_s comme paramètre ajustable :

$$f = \frac{C_{PRC}}{C_0} = \exp\left(-\frac{R_s t}{K_{SW} m_s}\right) \quad (23)$$

Un des modèles exposés au chapitre 4.4.1 est utilisé pour exprimer R_s en fonction d'une (des) propriété(s) des composés. Dans des lignes directrices pour l'utilisation des capteurs en SR, Smedes and Booij (2012) suggèrent d'utiliser le modèle de R_s proposé par Rusina et al. (2010b) (donné par l'équation 16). Les fractions retenues des PRCs sont donc ajustés par NLS comme une fonction de K_{SW} et $MW^{-0.47}$:

$$f = \frac{C_{PRC}}{C_0} = \exp\left(-\frac{A MW^{-0.47} \beta t}{K_{SW} m_s}\right) \quad (24)$$

Les valeurs de K_{SW} sont fournies par Smedes et al. (2009) (voir annexe 6.3). Avec cette méthode, toutes les données de rétention de PRCs peuvent être utilisées, même celles proches de 0 et 1 (Booij and Smedes 2010). Pour le SR, Smedes and Booij (2012) suggèrent de prendre un minimum de six PRCs couvrant la gamme de $\log K_{SW}$ 3.5-5.5 avec une incrémentation de 0.3 unités de \log . Un PRC qui ne se dissipe pas du tout ($\log K_{SW} > 6$) et un qui se dissipe complètement ($\log K_{SW} < 3.3$) peuvent aussi être inclus. Une fois que β est déterminé, R_s du PCB d'intérêt ($R_{S,PCB}$) est obtenu en insérant β dans le modèle de R_s utilisé. Avec le modèle de Rusina et al. (2010b) par exemple :

$$R_{S,PCB} = A MW^{-0.47} \beta \quad (25)$$

Que le $R_{S,PCB}$ ait été obtenu avec la méthode «méthode 80/20» ou la méthode par NLS, les concentrations aqueuses (C_w) (appelées, dès lors, concentrations TWA) sont déterminées en intégrant la valeur de $R_{S,PCB}$ dans l'équation (4) et en utilisant les valeurs de K_{sw} fournies par Smedes et al. (2009).

4.5.4 Dopage des capteurs en PRCs

Le dopage en PRCs des capteurs contenant un solvant organique (telle que la trioléine pour le SPMD) est relativement facile car les PRCs sont ajoutés directement dans le solvant (Booij et al., 2002). Pour les capteurs monophasiques, une autre technique doit être utilisée. Certains auteurs ont proposé de doper les capteurs en dissolvant les composés dans un solvant (par exemple hexane), en y immergeant les membranes puis en évaporant le solvant sous flux d'azote ou dans une hotte (Brown et al., 2001; Mayer et al., 1999). Toutefois, avec cette technique une perte par volatilisation ou la cristallisation des PRCs à l'interface polymère-air peut se produire (Smith et al., 2010). Booij et al. (2002) ont proposé le dopage par partition à l'équilibre entre les capteurs et une solution méthanol-eau contenant les PRCs. L'utilisation du méthanol (solvant organique miscible dans l'eau) permet d'augmenter la vitesse d'équilibrage car le coefficient de partition membrane-solution est réduit. En effet, le dopage de polymères à partir de solutions aqueuses seules nécessiterait d'attendre des temps d'équilibrage de plusieurs jours à plusieurs mois pour les composés ayant un $\log K_{ow}$ entre 4 et 6 et de plusieurs années pour les composés les plus hydrophobes (Booij et al., 2002). Notons que le méthanol a l'avantage également de peu faire gonfler les polymères par rapport à d'autres solvant organiques et qu'il peut être complètement extrait des feuilles en rinçant à l'eau (Smith et al., 2010).

Afin d'augmenter la quantité de PRCs transférés de la solution aux membranes, plusieurs auteurs utilisent une solution initiale de méthanol contenant les PRCs et ajoute progressivement de l'eau pour augmenter les coefficients de partition membrane-solution. Smedes (2007) dilue la solution initiale de méthanol pure à 83%, puis 49% et finalement à 30% alors que Birch et al. (2010), pour maximiser le transfert, font des dilutions de 50%, 25%, 12,5% 7% et 0.01% équilibrées un jour. Smedes and Booij (2012) ont publié des guidelines dans lesquels, pour 0.6 kg de feuilles de SR, une solution initiale de 600 mL de méthanol est diluée avec de l'eau à 89, 80, 70, 60 et 50 % respectivement après 24, 48, 72, 120 et 168 heures (voir Tableau 11). Ils utilisent une bouteille de 2.5 L qui est continuellement secouée et la variation de quantité de PRCs entre feuilles varie de 5%. Notons que la quantité de PRCs chargée sur les capteurs doit être choisie de telle façon que, sans dissipation (C_0), la concentration en PRC ne sorte pas du domaine de linéarité et qu'après dissipation, un fraction de 10% puisse encore être mesurée de façon précise. La quantité de PRCs à dissoudre dans la solution initiale de méthanol est calculée en multipliant le nombre de capteurs par la masse

voulue par capteur en sachant que 30% peut être perdu durant la phase de chargement (Smedes and Booi, 2012).

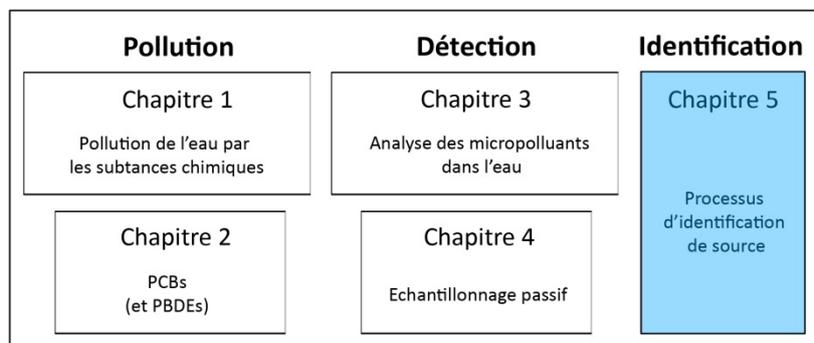
Tableau 11 : Séquence de dilution de la solution de méthanol contenant les PRCs pour 0.6 kg de feuilles de SR. Tiré de Smedes and Booi (2012).

Temps (h)	Volume MeOH (mL)	Volume d'eau ajouté (mL)	Volume total d'eau (mL)	Dilution (%)	Durée de l'étape (h)
0	600	0	0	0	
24	600	74	74	11	24
48	600	76	150	20	24
72	600	107	257	30	24
120	600	143	400	40	48
168	600	200	600	50	48

PARTIE THEORIQUE – section « identification »

Comme évoqué dans l'introduction de ce manuscrit, le processus d'identification de sources (à partir d'une trace) peut être défini comme un « processus de réduction » : une population initiale de sources potentielles est réduite jusqu'à atteindre une classe restreinte de sources ou, idéalement, une source unique. Pour appliquer ce processus, il est primordial dans un premier temps de **définir la source** telle qu'elle est envisagée ainsi que son niveau (Kwan 1977). Le forensicien doit ensuite mettre en évidence des caractéristiques concordantes (et l'absence de dissemblances significatives) entre la trace et le matériel de référence (provenant d'une source potentielle). Pour ce faire, il doit **sélectionner judicieusement les caractéristiques étudiées** sur la trace et le matériel de référence, en s'assurant qu'elles répondent au mieux à deux conditions : (1) une **condition d'unicité**, c'est-à-dire qu'elles ne doivent être partagées par aucune autre source, (2) une **condition de constance**, c'est-à-dire qu'elles doivent être constantes ou au moins suffisamment stables durant la période d'intérêt (Besson, 2016; Kwan, 1977). Finalement, il doit donner une **valeur au lien** ainsi mis en évidence (qui va dépendre de la variabilité des caractéristiques dans la population de sources potentielles) et rendre une conclusion (Champod, 2013; Ribaux, 2014). Le chapitre 5 de cette section « identification » aborde ces différents aspects (définition de la source, choix des caractéristiques observées, valeur du lien) tout en les illustrant avec quelques exemples des domaines « classiques » de la science forensique. Ceci, dans le but de pouvoir appliquer au mieux ces concepts au cas de l'identification de sources de PCBs dans les rivières (voir chapitre 6).

Partie théorique



5 Processus d'identification de sources

En science forensique, identifier une source signifie qu'il est possible de la distinguer de tous les autres sources considérées. Toutefois, d'un point de vue philosophique, l'identité de la source qui est à l'origine d'une trace ne peut pas être connue avec certitude. C'est pour cela qu'il est souvent fait mention d'« inférence de source ». Pour ce faire, le forensicien a recours à une **méthode hypothético-déductive** (assistée par des outils statistiques). Une telle méthode lui permet de considérer l'ensemble des hypothèses pouvant expliquer un phénomène et d'exclure certaines de ces hypothèses lorsqu'elles sont discréditées par l'expérience/l'observation, jusqu'à idéalement n'en retenir qu'une. Autrement dit, le forensicien considère l'ensemble des sources pouvant potentiellement être à l'origine de la trace, puis exclut certaines de ces sources en fonction du résultat (quantitatif) des comparaisons trace-sources⁶², jusqu'à idéalement ne retenir qu'une source individuelle. Pour cette raison, le processus d'identification (ou d'inférence) de sources peut être vu comme un processus de réduction (Besson, 2016; Champod, 2013; Kwan, 1977).

En principe, lorsqu'il n'y a aucun a priori ou aucune information sur les sources potentielles, toutes les sources potentielles de l'univers doivent être considérées (ensemble ouvert) (Champod, 2013; Kwan, 1977). Toutefois, en pratique, un a priori (le cadre spatio-temporel) limite toujours le nombre de sources potentielles et seules ces sources potentielles sont considérées (ensemble fermé)⁶³. Quoiqu'il en soit, il est impératif que toutes les hypothèses plausibles soient prises en compte. Oublier une hypothèse alternative tout autant plausible que celle finalement retenue peut conduire à une fausse identification⁶⁴. Ainsi, le forensicien doit faire preuve d'ingéniosité et toujours essayer de générer de nouvelles hypothèses (par exemple en imaginant les questions de la défense au tribunal) pour éviter qu'une hypothèse plausible soit oubliée. Cela peut s'avérer relativement compliqué quand la pression populaire pousse à ne retenir que les hypothèses les plus conventionnelles (Kwan, 1977).

⁶² Les termes de « comparaisons trace-sources » sont utilisés ici (et également plus tard dans le texte) pour simplifier la lecture. Comme nous le verrons, il s'agit de comparer les caractéristiques extraites de la trace avec les caractéristiques extraites du matériel de référence de la source (empreinte).

⁶³ En forensique environnementale, Mudge (2008) a établi une liste des différentes situations qui peuvent se présenter à l'investigateur (dans un ordre croissant de complexité). Bien qu'il ne fasse pas strictement référence à la notion d'a priori, il apparaît que les situations les plus complexes sont celles où un très grand nombre de sources potentielles doivent être pris en compte a priori.

⁶⁴ Ceci, dans le cas où l'hypothèse oubliée était celle expliquant le phénomène.

5.1 Définition de la source

Il n'existe **pas de définition unique de la source** pour un type de trace donné. Par exemple, deux projectiles retrouvés sur une scène de crime dont les stries concordent parfaitement⁶⁵, mais ayant une composition chimique différente ont une source commune si la source est définie comme « l'arme qui a tiré le projectile », mais n'ont pas de source commune si la source est définie comme « la boîte de munition d'où le projectile provient » (Kwan, 1977). Il est ainsi indispensable de définir la source telle qu'elle est envisagée pour résoudre un problème donné. Selon Kwan (1977), la définition de la source peut être faite en distinguant les différents **types de relations qui existent entre la trace et la source**. Cet auteur évoque quatre types de relations :

- (1) **la trace est produite par la source**, p.ex. une cartouche produite par un fabricant de munition
- (2) **la trace est la « part d'un tout » que représente la source**, p.ex. un éclat de verre provenant d'un phare de voiture
- (3) **la trace est altérée par la source**, p.ex. un projectile avec des stries produites par le canon d'une arme à feu
- (4) **la trace provient du même lieu géographique que la source**, p.ex. l'échantillon de terre retrouvé sur un suspect provenant du sol de la scène de crime

Comme nous le verrons au chapitre 6, dans le domaine environnemental, certains termes doivent être légèrement réajustés/redéfinis, mais la classification du type de sources proposée par Kwan (1977) permet au forensicien de s'efforcer à entamer une réflexion sur la définition de la source pour le problème auquel il fait face (et ce, quel que soit son domaine d'expertise). Pour illustrer cette réflexion, citons l'exemple du travail de recherche de Besson (2016) sur l'inférence de la source de traces d'essence retrouvées dans des débris d'incendie. L'auteur n'a pas défini la source en fonction de la *relation géographique* entre la trace et la source (provenance géologique), ni en fonction de la *relation de production* (marque du fournisseur ou du distributeur de l'essence), mais l'a défini comme le volume d'essence liquide à partir duquel une portion de liquide (la trace) a été extraite (pour être déversée sur le lieu d'incendie). Difficile de dire si cette définition du type de la source entre exactement dans ce que Kwan (1977) a catégorisé comme « *part d'un tout* », mais là n'est pas l'essentiel. En effet, le fait d'avoir défini le type de source comme l'a fait Besson (2016) permet de pouvoir sélectionner judicieusement les caractéristiques à utiliser pour les comparaisons trace-sources. De plus, un tel processus de réflexion permet d'éviter (ou en tout cas permet de prendre en compte) les difficultés qui peuvent être rencontrées lorsque les sources que l'on veut identifier :

⁶⁵ Ceci en se basant sur des mesures quantitatives et en ayant évalué la valeur du lien (voir chapitres 5.2 et 5.3)

- *sont interchangeable*, p.ex. si la source veut être définie comme la « marque d'essence » et que les raffineries fournissant les différentes marques d'essence échangent entre elles des volumes d'essences pour des raisons économiques.
- *sont concurrentes*, p.ex. si la source veut être définie comme « la marque d'essence » et que le jerrican d'où provient la trace d'essence a été remplie par de l'essence de plusieurs marques différentes.
- *existent dans un continuum*, p.ex. si la source veut être définie comme « la station-service d'où provient une essence » et que l'essence fournie à différentes stations-service par un même fournisseur ne présente que des différences continues (dus à des changements graduels dans les processus de production) et non abruptes entre les stations essence.

En plus du type de relation existant entre la trace et la source, il est également nécessaire de définir le **niveau de la source**. Le forensicien doit déterminer s'il veut identifier :

(a) la classe générale de sources étant à l'origine de la trace (p.ex. la trace de chaussure a-t-elle été déposée par une chaussure de sport ?) ou, à l'autre extrême,

(b) la source individuelle (p.ex. la trace de chaussure a-t-elle été déposée par la chaussure de Monsieur X) ou encore,

(c) des niveaux de sources intermédiaires entre ces deux extrêmes (classes, sous-classes, sous-divisions,...).

Il est important de noter que selon le type de source qui a été défini, il n'est parfois pas possible d'atteindre les niveaux les plus bas (niveau individuel). En effet, avec les projectiles par exemple, quand le type de source a été défini en fonction du *lien de production*, le niveau le plus bas qu'il est possible d'atteindre est celui du lot de munitions (et non de la munition individuelle). Dans la littérature de science forensique environnementale, une définition approfondie de la source et de son niveau est souvent éclipsée. On se rend compte toutefois que la *relation géographique* (bien que très discriminante) ne permet pas d'atteindre les niveaux de sources les plus bas (sauf dans les cas où des éléments d'enquêtes permettent de partir d'un ensemble fermé de sources potentielles) (Mudge, 2008). En science forensique environnementale, ce sont les relations de « *part d'un tout* » ou de *production* qui sont associés au concept de source. Comme nous allons le voir au chapitre suivant, pour individualiser une source, il est nécessaire que celle-ci soit unique, c'est-à-dire qu'elle possède un set de caractéristiques partagées par aucune autre source (Kwan 1977).

5.2 Sélection des caractéristiques

La comparaison de l’empreinte (matériel de référence de la source) et la trace s’appuie sur des caractéristiques⁶⁶ mesurées ou extraites de celles-ci (Ribaux, 2014). Les caractéristiques peuvent être continues (p.ex. la concentration d’une substance ou l’indice de réfraction d’un fragment de verre), quasi-discrètes (p.ex. la couleur d’un fragment de peinture) ou discrètes (p.ex. le types de minuties d’une trace digitale). Si les caractéristiques sont sélectionnées adéquatement, une grande partie de du processus d’identification est réalisée. Par contre, si la sélection est mal faite, aucun outil mathématique ne peut sauver le processus d’identification. Pour que la sélection soit judicieuse, il est nécessaire que les caractéristiques répondent aux conditions d’unicité et de constance exposés ci-dessous (Kwan, 1977).

5.2.1 Condition d’unicité

La première condition que les caractéristiques doivent remplir est qu’elles doivent être capables de **distinguer les sources**. Idéalement, elles doivent donc être partagées par une seule et unique source. C’est pour cette raison qu’il est important que les caractéristiques sélectionnées soient rares car elles permettent de distinguer une source de toutes les sources qui ne partagent pas cette caractéristique (exclusion d’un grand nombre de sources potentielles). Autrement dit, le facteur de réduction du processus d’identification est proportionnel à la rareté des caractéristiques (Champod, 2013). Notons bien que le critère de la distinguabilité est dépendant du contexte (ou autrement dit de la situation en question). En effet, une caractéristique qui distingue deux sources dans certaines circonstances ne les distingue pas automatiquement dans d’autres circonstances. Dans le cas d’un ensemble fermé de source (lorsqu’un a priori a permis de ne pas considérer l’ensemble des sources de l’univers), la caractéristique doit être rare au sein de l’ensemble fermé et non vis-à-vis de toute la population de l’univers (Kwan, 1977).

Du critère de distinguabilité, il découle qu’une caractéristique (ou combinaison de caractéristiques) est jugée comme bonne lorsqu’elle a une **grande inter-variabilité** (variabilité au sein de la population de sources potentielles) et une faible **intra-variabilité** (variabilité au sein de chacune des sources). Illustrons cela avec l’exemple du profilage de la cocaïne où les alcaloïdes majeurs⁶⁷ sont utilisés pour extraire un profil chimique qui est comparé entre des « spécimens » de cocaïne saisis par les polices⁶⁸ afin d’établir s’ils ont un lien, ou autrement dit s’ils ont une source commune. Cette source commune

⁶⁶ Les termes de propriétés, de traits ou de variables sont également employés.

⁶⁷ Les alcaloïdes majeurs sont co-extraits de la feuille de coca avec la cocaïne.

⁶⁸ Le terme de « spécimen » est utilisé pour parler d’une entité (doigt de cocaïne, pacson de cocaïne,...) retrouvée dans une saisie. Notons que les différents spécimens constituant une saisie n’ont pas automatiquement le même profil chimique.

est définie par Broséus (2013) comme l'unité physique de cocaïne avant sa distribution. La similarité entre les profils chimiques (exprimée par exemple par une mesure de corrélation) doit idéalement être toujours plus grandes entre les saisies liées, c'est-à-dire ayant appartenu à la même unité physique (intra-variabilité) qu'entre les saisies non liées, c'est-à-dire n'ayant jamais appartenu à la même entité physique (inter-variabilité) (Broséus, 2013; Guéniat and Esseiva, 2005). Dans la réalité, comme l'illustre la Figure 11, les profils des saisies non-liées ne sont malheureusement pas suffisamment variables pour que la courbe des spécimens non liés soit complètement séparée de la courbe des spécimens liés. Il existe donc une zone de recouvrement qui donne naissance à des faux positifs (saisies déterminées comme chimiquement liées alors qu'elles ne le sont pas) et à des faux négatifs (saisies déterminées comme non chimiquement liées alors qu'elles le sont). Les taux de faux positifs et faux négatifs varient selon la valeur à laquelle est placé un seuil décisionnel (seuil à partir duquel on décide de dire que des saisies sont liées, voir chapitre 5.3).

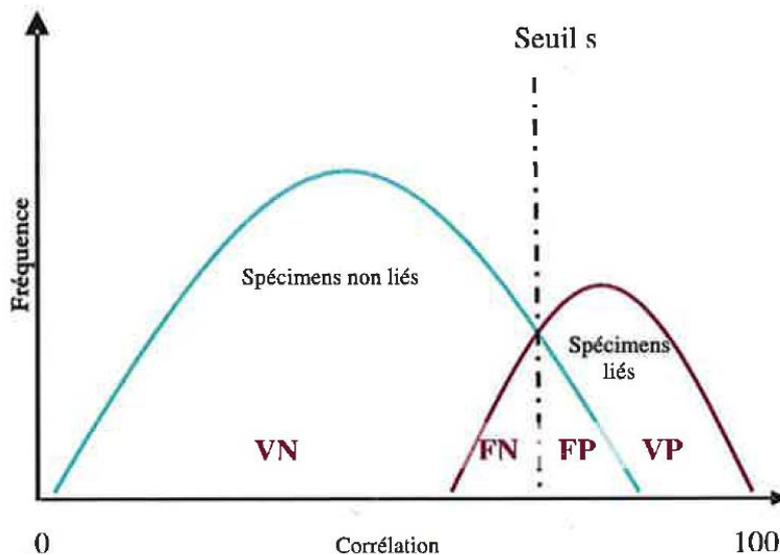


Figure 11 : Visualisation de la zone de recouvrement entre des saisies liées et non-liées (VN : vrais positifs, FN : faux négatifs, FP : faux positifs, VP : vrais positifs). Tiré de Locicero (2007).

Le pouvoir discriminatoire est la façon la plus courante d'évaluer la distinguabilité des caractéristiques. Il s'agit de la probabilité qu'une caractéristique (ou un ensemble de caractéristiques) puisse discriminer deux sources prises au hasard parmi une population. Le pouvoir discriminatoire augmente avec le nombre de caractéristiques utilisées (pour autant que celles-ci ne soient pas complètement corrélées les unes aux autres, voir chapitre 5.2.2) et l'uniformité de la distribution (c'est-à-dire lorsque chaque caractéristique a une fréquence d'occurrence égale) (Kwan,

1977). Comme cela est relevé par Esseiva et al. (2011), la modélisation de l'inter et de l'intra-variabilité est un outil puissant pour évaluer le pouvoir discriminant d'une méthode⁶⁹. Elle permet de mesurer les taux de faux positifs et faux négatifs pour un seuil de décision donné. Cette information est très importante lorsqu'un lien est reporté aux enquêteurs (renseignement à but opérationnel) ou au tribunal (élément de preuve).

5.2.2 Condition de constance

La deuxième condition que les caractéristiques utilisées pour les comparaisons traces-sources doivent remplir est qu'elles **ne doivent pas varier dans le temps**⁷⁰ ou, du moins, qu'elles doivent rester suffisamment stables sur la période d'intérêt. Exposons tout de suite un dilemme qui se présente pour la plupart des types de traces. Le temps permet à la source d'acquérir des caractéristiques qui lui sont propres et qui vont la rendre unique. Toutefois, le temps altère la source ainsi que la trace⁷¹ et risque de compromettre la condition de *constance*. Une semelle de chaussure, par exemple, acquiert son caractère unique grâce aux usures, trous, entailles et autres coupures qui s'y forment avec le temps, mais si la chaussure n'est pas séquestrée immédiatement après qu'un malfrat ait déposé une trace sur une scène d'infraction, la semelle a le temps d'acquérir de nouvelles caractéristiques qui vont impliquer des différences entre la trace et l'empreinte de la chaussure. Pour déterminer si les caractéristiques remplissent la condition de *constance*, il faut que le temps que met une semelle à acquérir de nouvelles caractéristiques soit beaucoup plus grand que le temps nécessaire pour séquestrer les chaussures du suspect (Kwan 1977). Prenons également l'exemple de l'inférence de sources de traces d'essence retrouvées dans des débris d'incendie pour illustrer la condition de *constance*. La composition de l'essence est altérée par le fait qu'elle s'évapore (principalement due à la chaleur dégagée par un incendie). Se pose alors la question de savoir s'il existe tout de même des caractéristiques suffisamment stables qui peuvent être comparées entre la trace et la source. Besson (2016) a montré que certains rapports entre des composés des échantillons d'essence restaient constants malgré l'évaporation et rendait donc possible l'inférence de la source sur la base de la composition moléculaire. Par contre, il a montré que la modification de

⁶⁹ L'étude des fréquences d'apparitions de caractéristiques dans la population (étude de population) peut aussi permettre d'évaluer le pouvoir discriminant. Toutefois, elle se limite à l'évaluation de l'inter-variabilité.

⁷⁰ Bien qu'il ne s'agisse plus à proprement parler d'identification de source, mentionnons que lorsque la mission du forensien est de dater (de façon relative ou absolue) la commission d'une infraction, des caractéristiques variables dans le temps sont alors indispensables. Dans le domaine de la datation des encres par exemple, le phenoxyethanol est très souvent utilisé car étant volatile sa perte peut être corrélée au temps écoulé depuis l'apposition de l'encre (Koenig et al., 2015). En environnement, le fait que les processus d'altération provoquent du fractionnement isotopique est exploité et la dégradation des contaminants (enrichissement des espèces lourdes qui ont une énergie d'activation plus élevée) est mesuré pour essayer de dater une pollution (Mudge, 2008, 2009; Murphy et Morrison, 2015; Slater, 2003).

⁷¹ L'altération de la source et de la trace est asymétrique.

la composition isotopique (fractionnement isotopique) causée par l'évaporation des échantillons d'essence compromettait l'inférence de source. Similairement, dans le domaine environnemental, les processus d'altération⁷² (évaporation, dissolution, dégradation microbienne, photo-oxydation, interaction avec les sédiments,..) altèrent la composition des hydrocarbures (tout comme celle des autres polluants) déversés dans l'environnement. Pour l'inférence de source, des composés peu sensibles à ces effets sont donc utilisés pour les comparaisons traces-sources. Il peut s'agir d'hydrocarbures polyaromatiques (moins sensibles que les homologues aliphatiques) ou de composés nommés « biomarqueurs » tels que les isoprénoïdes acycliques (pristane et phytane) ou les terpanes (Morrison and Murphy, 2006; Mudge, 2009a). Toutefois, quels que soient les composés retenus, l'altération de la trace et de la source demeure possible. Cela a pour principale conséquence de faire augmenter l'intra-variabilité. Il est donc nécessaire que les outils statistiques associés à l'étude de l'inférence de source puissent prendre en compte l'incertitude (taux de faux positifs et faux négatifs) qu'entraînent des variations dans le temps.

Un critère relevé par Kwan (1977) pour que la condition de *constance* soit remplie est celui de la **standardisation**. Quand deux hypothèses sont évaluées pour déterminer laquelle fournit la meilleure explication de la source d'un objet, les deux doivent être évaluées sur une base similaire, c'est-à-dire sans qu'il y ait de biais qui favorise la validation ou la réfutation d'une des deux hypothèses. Pour ce faire, les caractéristiques doivent être standardisées, c'est-à-dire qu'elles ne doivent pas varier en fonction des fluctuations et particularités des méthodes de mesures (Kwan 1977). En d'autres termes, il faut « comparer ce qui est comparable ». Dans le cadre du profilage chimique de stupéfiants par exemple, pour pouvoir évaluer si des liens (ou, autrement dit, des sources communes) existent entre des saisies réalisées en Suisse et des saisies réalisées en France, il est indispensable que la comparaison des profils ne soit pas biaisée par le fait que les méthodes analytiques utilisées dans les deux pays diffèrent. La standardisation peut être réalisée par l'harmonisation des méthodes analytiques (mesure toutefois contraignante et coûteuse) ou, comme cela a été proposé par Broséus (2013), à travers l'harmonisation des résultats analytiques (ajustement mathématiques des données). Dans le domaine environnemental, des comparaisons effectuées entre des caractéristiques extraites de matrices différentes (p. ex. eau, sédiment ou terre) sont très compliquées puisque un grand nombre de processus sont impliqués dans le transfert des polluants d'un compartiment environnemental à l'autre. Les composés peu solubles sont, par exemple, adsorbés sur la matière solide, les composés peu résistants sont dégradés et, du point de vue isotopiques, il y a un enrichissement en espèces lourdes avec le nombre de processus de

⁷² Le terme de « weathering » est souvent utilisé en anglais.

dégradation (Mudge, 2009a; Slater, 2003). La comparaison de caractéristiques obtenues à partir de matrices différentes peut donc biaiser l'évaluation des hypothèses.

Kwan (1977) relève un dernier critère que les caractéristiques doivent remplir pour respecter la condition de *constance*. Il s'agit de l'**indépendance** entre les caractéristiques. Autrement dit, les caractéristiques doivent le moins possible être corrélées entre elles. En effet, l'addition de chaque nouvelle caractéristique au set de caractéristiques retenues n'est utile que si elle diminue la probabilité que les concordances mises en évidence entre la trace et la source soient une coïncidence. Dans la réalité, il est rare que des caractéristiques soient complètement indépendantes. Ainsi, l'apport d'une caractéristique doit être évalué en prenant en compte son degré de corrélation avec les autres variables et les moyens nécessaires à sa mesure. Pour le profilage chimique de l'héroïne par exemple, Guéniat and Esseiva (2005) ont mis en évidence que deux alcaloïdes majeurs⁷³, la noscapine et la papavérine, étaient assez fortement corrélées (0.79 avec le ρ de Spearman). Toutefois, vu la perte d'information qu'entraîne sa suppression lors de comparaison de profils chimique et vu le fait que le traitement d'une variable additionnel n'entraîne que peu de travail supplémentaire, les deux variables ont été conservées. Signalons toutefois que lorsqu'il existe une corrélation entre deux caractéristiques, le pouvoir discriminatoire ne peut pas être obtenu en multipliant les fréquences d'occurrence de chacune des caractéristiques (c'est la fréquence d'occurrence conjointe qui devrait être utilisée).

⁷³ Les alcaloïdes majeurs sont co-extraits du pavot avec la morphine (qui est ensuite acétylée en héroïne) et sont utilisés pour constituer le profil chimique de l'héroïne.

5.3 Méthodes d'inférence statistiques et valeur du lien

La méthode utilisée pour le processus d'identification nécessite d'évaluer des hypothèses afin de les réfuter ou de les valider. Certaines hypothèses (source potentielles) peuvent être éliminées aisément sans méthodes statistiques (p.ex. visuellement). Par exemple, si une trace digitale présente un verticille comme dessin général, les suspects n'ayant pas de verticille comme dessin général sur leurs empreintes digitales peuvent être éliminés. Toutefois, lorsque l'évaluation des hypothèses ne se base pas sur des méthodes statistiques (lois de probabilités et statistiques), la méthode se retrouve confrontée à des limitations. En effet, comme cela a été exposé au chapitre 5.2, il est extrêmement rare (voire impossible) que les caractéristiques remplissent parfaitement les conditions d'*unicité* et de *constance*. Des problèmes apparaissent donc lorsque toutes les hypothèses restantes (source potentielles) sont compatibles avec les données (trace), ne peuvent plus être exclues et sont acceptables de façon égale. Selon Kwan (1977), trois types de problèmes principaux peuvent se présenter. Les deux premiers concernent les situations où le forensicien part d'un ensemble fermé de sources potentielles alors que le troisième concerne les situations où il part d'un ensemble ouvert de sources potentielles :

- (1) *Un manque de connaissance sur les propriétés de la source qui conduit à des hypothèses qui ne sont pas mutuellement exclusives (intra et inter-variabilité se superposent).* Par exemple, une motte de terre (trace) présente des particules rouges (R) et brunes (B) et quatre terres (sources potentielles) sont suspectées d'en être à l'origine. La première terre possède beaucoup de R et très peu de B, la deuxième beaucoup de R et un peu plus de B, la troisième peu de R et encore plus de B et la quatrième très peu de R et beaucoup de B.
- (2) *Un manque de connaissance sur les propriétés de la trace qui ne permettent pas de distinguer les hypothèses qui sont mutuellement exclusives.* Par exemple, les fibres sont retrouvées sur une scène crime comprennent quatre types de fibres et chacun des quatre suspects possède une de ces quatre types de fibres sur son pull.
- (3) *Un manque de connaissance sur le fait qu'il peut exister d'autres sources indistinguables de celle suspectée.* Il n'est alors pas possible de considérer toutes les hypothèses alternatives (toutes les sources potentielles de l'univers).

Pour faire face à ces problèmes, la **méthode hypothético-déductive a donc besoin d'être appuyée par des outils statistiques** qui lui permettent de prendre une décision dans les cas où les caractéristiques ne remplissent pas parfaitement les conditions d'*unicité* et de *constance*. Les méthodes d'inférence statistiques requièrent des caractéristiques quantifiables dont les valeurs sont

déterminées en réalisant des mesures sur la trace ou la source. Ces valeurs permettront d'**attribuer un poids à la prédiction faite par chaque hypothèse**, généralement exprimé sous la forme de probabilité. Sur la base de ces probabilités, il est alors possible de sélectionner l'hypothèse qui explique le mieux la source d'une trace de façon objective (Kwan 1977).

Il existe un grand nombre de méthodes d'inférence statistiques (voir la classification proposée par Kwan 1977 à l'annexe 7). Comme nous avons vu, le facteur de réduction du processus d'identification de source dépend du pouvoir discriminatoire des caractéristiques retenues. Lorsque ces caractéristiques ne remplissent pas parfaitement les conditions d'*unicité* et de *constance*, l'intra-variabilité et l'inter-variabilité se recouvrent, diminuant ainsi le pouvoir discriminatoire (et la valeur qui pourra être donné au lien). Dans ce travail, c'est donc principalement l'examen de l'intra et inter-variabilité qui va être utilisé. En effet, comme le relève Broséus (2013), le motif général de la distribution⁷⁴, les taux de FP, FN, VP, VN et le seuil de décision établi en fonction de ces derniers (voir Figure 11) sont particulièrement utiles pour évaluer objectivement la qualité discriminante de la méthodologie. Cet examen réside sur la constitution de deux populations. Prenons un cas de pollution de l'eau aux hydrocarbures par des pétroliers pour illustrer cela :

(1) *La première population regroupe des échantillons que l'on dit être liés (c'est-à-dire ayant une source commune*⁷⁵). Pour constituer une telle population dans le cas de la pollution aux hydrocarbures, l'idéal est d'utiliser des échantillons provenant de cas où les hydrocarbures rejetés peuvent encore clairement être reliés visuellement aux pétroliers d'où ils s'échappent. Les hydrocarbures rejetés (trace) et présents dans le pétrolier (empreinte) sont alors prélevés. Des caractéristiques sont mesurées (p.ex. composés résistants au « weathering », voir chapitre 5.2.2) et comparées entre trace et source (p.ex. en utilisant une mesure de corrélation ou de distance). Cela constitue les mesures d'intra-variabilité.

(2) *La deuxième population à constituer regroupe des échantillons que l'on dit être non liés (c'est-à-dire n'ayant pas de source commune)*. Dans l'exemple de la pollution aux hydrocarbures, la comparaison des caractéristiques des traces et empreintes ne provenant pas des mêmes cas de pollution est réalisée. Cela constitue les mesures d'inter-variabilité.

On peut alors représenter les distributions des valeurs de similarité calculées pour chaque population (voir Figure 12).

⁷⁴ Plus précisément le degré de séparation entre les deux populations et la dispersion des valeurs de similarité au sein de chacune d'elles.

⁷⁵ Il peut s'agir (1) de deux traces qu'on sait être de source commune ou (2) d'une trace et d'une empreinte de la source qu'on sait être à l'origine de la trace.

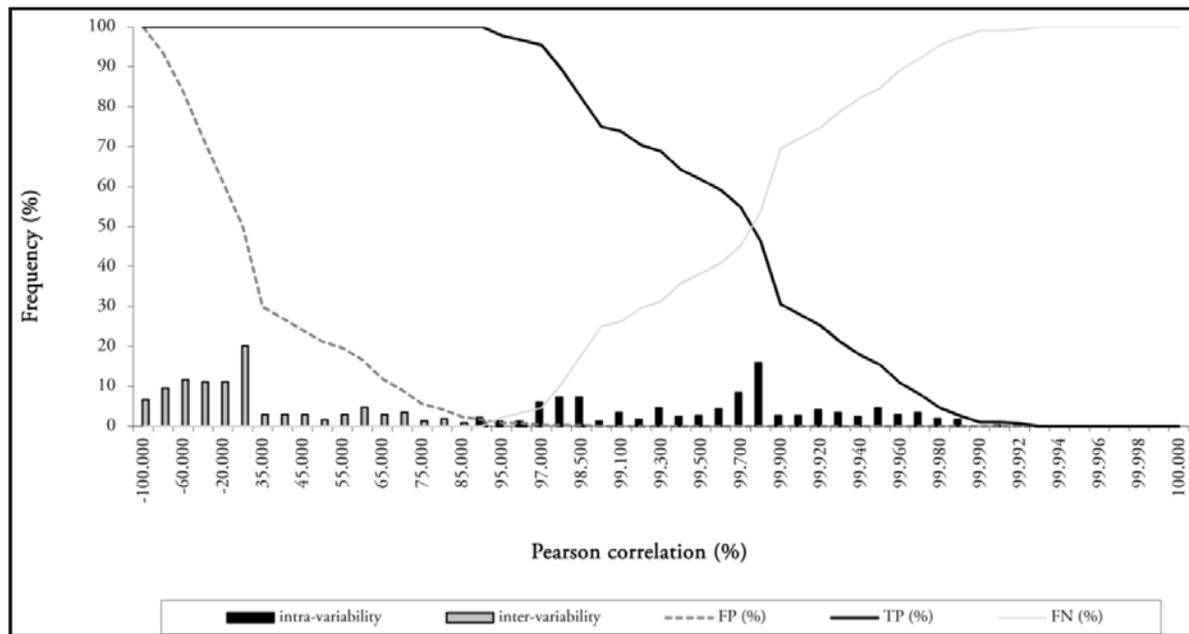


Figure 12 : Exemple de distribution de valeurs de similarité (coefficients de Pearson) pour des populations d'échantillons liés (intra-variabilité, barres noires) et d'échantillons non-liés (inter-variabilité, barres grises). FP (%) : taux de faux positifs, TP (%) : taux de vrais positifs, FN (%) : taux de faux négatifs. Tiré de Broséus (2013).

De cette distribution, on peut déterminer les taux d'erreur FP et FN. Plus ceux-ci sont faibles, plus le pouvoir discriminatoire est grand (Guéniat and Esseiva 2005). Comme le mentionne Broséus (2013), le choix d'un seuil de décision particulier représente un compromis. Le type d'erreur à minimiser n'est pas le même selon à qui est destiné l'information de l'identification (le lien). Deux cas sont distingués et brièvement discutés ci-dessous.

Si l'identification est utilisée en tant qu'**élément de preuve** au tribunal, alors le taux de faux positifs devrait être minimisé en sélectionnant comme seuil une valeur de corrélation élevée et en acceptant une diminution de vrais positifs (de manière à éviter les fausses identifications autant que possible). A ce stade, il est important de relever que la conclusion rendue par le forensien au tribunal ne doit pas absolument être déterministe. En effet, lorsque les caractéristiques ne permettent pas de distinguer une source potentielle de toutes les autres, le forensien doit fournir une affirmation probabiliste (verbale ou numérique) qui essaie d'évaluer la valeur de la preuve. La preuve est donc corroborative et la conclusion reflète l'incertitude statistique (Champod, 2013). Dans les domaines de la science forensique où une preuve corroborative est acceptée, un rapport de vraisemblance (LR) est utilisé :

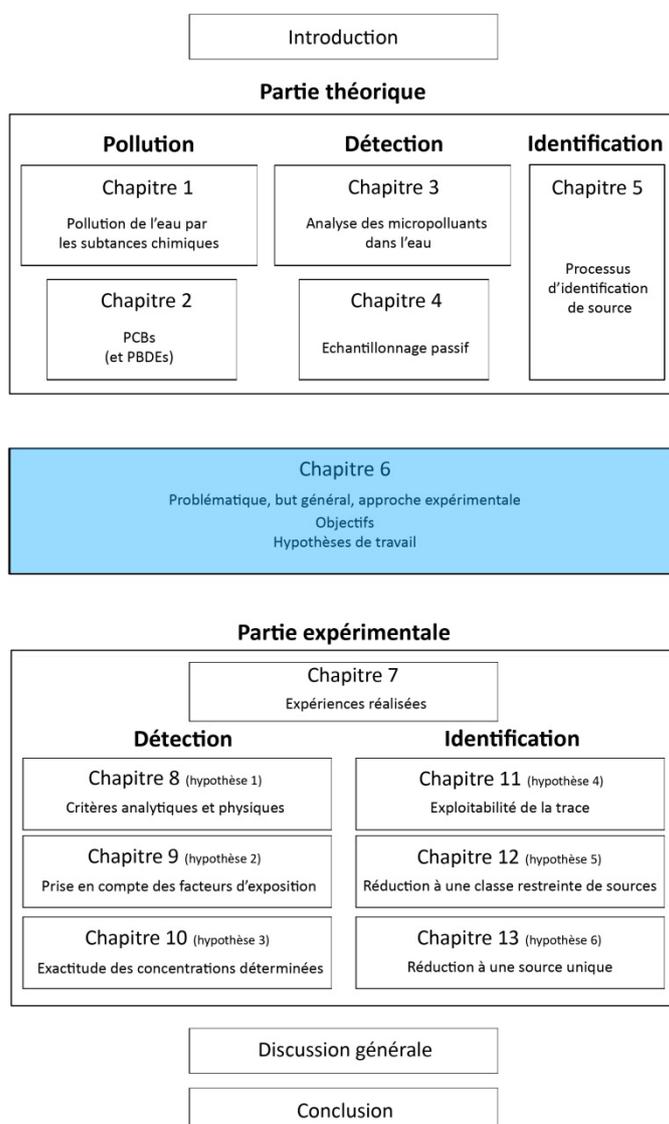
$$LR = \frac{p(k|H_1)}{p(k|H_2)}$$

Le *numérateur* $p(k|H_1)$ est la probabilité d'obtenir l'indice de similitude mesurée (k) entre les échantillons comparés, considérant qu'ils ont une source commune. Cette probabilité est exprimée par la fréquence de k dans la population d'échantillons liés. Le *dénominateur* $p(k|H_2)$ est la probabilité d'obtenir l'indice de similitude mesuré (k) entre les échantillons comparés s'ils n'ont pas de source commune. Cette probabilité est exprimée par la fréquence de k dans la population d'échantillons non liés. La valeur du LR peut être projetée dans une série de conclusion exprimant la force de l'hypothèse (< 1 : pas soutenu, 1 à 20 : faiblement soutenue, 20 à 50 : soutenue, 50 à 100 : fortement soutenue, > 100 : fortement soutenue) (Guéniat and Esseiva, 2005).

Si l'identification est utilisée comme **soutien à l'enquête**, alors le taux de faux négatifs devrait être minimisé et le taux de vrais positifs maximisé en sélectionnant comme seuil une valeur de corrélation plus faible. Le processus d'identification peut effectivement conduire (en tout cas dans un premier temps) à produire du renseignement visant à orienter l'enquête. Cela est extrêmement utile lorsque l'enquête ne dispose pas de données de référence pour pouvoir comparer immédiatement la trace (Ribaux, 2014). C'est souvent les caractéristiques permettant d'identifier une classe de source potentielles qui sont transmises aux services de police. Par exemple, l'observation d'un éclat de peinture retrouvé sur accident avec délit de fuite indiquera la couleur des automobiles à rechercher (lien de *production* au niveau de la classe). Dans le domaine environnemental, le lien *géographique* est une précieuse information pour l'enquête, comme nous allons le voir dans le chapitre suivant.

6 CHAPITRE CENTRAL

Les notions de base concernant les aspects de pollution, de détection et d'identification ont été exposés dans la partie théorique de ce manuscrit. En se basant sur celles-ci, le présent chapitre décrit la **problématique** et le **but général** de ce travail de recherche. Ensuite, **l'approche expérimentale** est exposée en commençant par le choix des « polluants modèles » (les PCB), puis en définissant la source telle qu'envisagée, en justifiant ensuite le choix de la méthode de détection et en terminant avec la sélection des caractéristiques retenues pour les comparaisons trace(s)-source. A partir de ces choix d'études, les **objectifs spécifiques** sont définis et les **hypothèses de travail** pour atteindre ces objectifs sont formulées. Ces hypothèses seront évaluées dans la partie expérimentale de ce manuscrit.



6.1 Problématique

Comme exposé dans la partie théorique, la contamination des écosystèmes aquatiques par les micropolluants est un sujet de préoccupation croissante. Déjà à des concentrations de l'ordre du ng L^{-1} , ces substances chimiques peuvent avoir des effets néfastes pour les organismes aquatiques (entrave de la photosynthèse des plantes, perturbation de la reproduction et endommagement de certains organes vitaux des animaux). Leur dangerosité est accentuée par le fait que leur mélanges peuvent avoir des effets cumulatifs et que leur produits de dégradation sont potentiellement toxiques. En Suisse, la présence de micropolluants dans les milieux aquatiques a été démontrée dans de nombreuses études et l'Observation nationale de la qualité des eaux de surface (NAWA) a montré récemment que les concentrations mesurées dans les cours d'eau pourraient expliquer les déficits mis en évidence en termes de diversité des espèces. Alors que le risque pour les organismes aquatiques est avéré, l'humain, quant à lui, est potentiellement exposé à ces polluants par l'intermédiaire de la nourriture et de l'eau qu'il consomme. Il y a donc nécessité de prendre des mesures pour améliorer l'état des cours d'eau suisses. Ceci d'autant plus que la Suisse a un rôle de « château d'eau » de l'Europe et donc une responsabilité envers les pays qui l'entourent. De par sa présence dans de nombreuses commissions internationales de protection des eaux, elle tend à accorder ses objectifs à ceux de l'UE et en particulier à ceux de la directive cadre sur l'eau (DCE). En ratifiant certains traités internationaux tels que la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (POPs), elle s'engage à réduire, ou même cesser, le rejet dans l'environnement de quelques catégories de substances particulièrement problématiques (telles que les PCBs).

Pour améliorer la qualité des cours d'eau et remplir les exigences des conventions, directives et autres commissions, la Suisse et les différents états doivent pouvoir compter sur des outils et des méthodologies efficaces pour identifier les sources responsables de la contamination de leurs eaux de surface. Comme nous l'avons vu, la présence des substances chimiques dans l'environnement dépend de la dynamique de leur utilisation (p.ex. saisonnière vs. quotidienne), de la dynamique de leur rejet dans l'environnement (p.ex. lessivage épisodique par les eaux de pluie vs. rejet constant par les eaux de STEP insuffisamment traitées) et de leurs caractéristiques physico-chimiques (p.ex. persistance vs. dégradabilité). De plus, certaines substances sont principalement rejetées dans les eaux de façon diffuse (p.ex. les pesticides) alors que d'autres ont un point d'entrée ponctuel dans l'espace (p.ex. les produits pharmaceutiques rejetés par une STEP). Au vu de cela, il est clair qu'une seule et même approche d'investigation de sources ne peut pas être appliquée pour toutes les substances chimiques. Il paraît donc pertinent d'évaluer une approche sur un groupe de substances

chimiques, puis de discuter des aspects qui diffèrent si l'approche veut être appliquée à d'autres types de polluants.

Dans ce travail de recherche, c'est la problématique des polluants organiques persistants (POPs) qu'il a été décidé d'étudier, et en particulier celle des PCBs (les « polluants modèles » sélectionnés). De par leur persistance, leur toxicité et leur bioaccumulation, les POPs représentent un défi de taille. Pour les PCBs, par exemple, des teneurs en congénères de type dioxines supérieures à celles admises par l'UE ont été mesurées dans des poissons de certaines rivières et lacs suisses malgré l'interdiction totale de ces composés en Suisse depuis 1986. La décision récente des autorités suisses et françaises d'interdire (à partir de novembre 2015) la consommation des truites de plus de 54 cm provenant du lac Léman témoigne de la complexité des problèmes environnementaux causés par ces polluants persistants (Edder and Klein, 2015). Alors que les faibles teneurs de POPs retrouvées dans de nombreuses matrices environnementales sont dues à la persistance et au transport de ces polluants sur de grandes distances, les grandes teneurs mesurées dans certaines régions sont principalement dues à des émissions ponctuelles dans l'espace. Ainsi, la détermination des principales sources de POPs, ainsi que leur traitement, apparaissent faisables. En Suisse, l'office fédéral de l'environnement a la volonté d'identifier de telles sources et soutient les cantons dans leurs investigations (Schmid et al., 2010). Les principaux défis qui doivent être relevés lors d'investigations de sources de POPs sont leurs faibles concentrations dans l'eau et le fait que ces composés ne soient pas toujours rejetés de façon continue.

6.2 But général

Le but de ce travail est de développer et d'évaluer une approche forensique pour identifier les sources de PCBs (et autres POPs) dans les rivières où les poissons présentent des teneurs dépassant les seuils légaux. L'approche développée doit être simple et rapide à mettre en œuvre pour être applicable en routine, tout en garantissant un minimum de faux positifs et faux négatifs.

6.3 Approche expérimentale

6.3.1 Choix des polluants « modèles »

Comme évoqué précédemment, il a été décidé de sélectionner les PCBs comme « polluants modèles » pour évaluer le processus d'identification de sources développé dans ce travail de recherche. Les PCBs ont l'avantage d'avoir été étudiés depuis plusieurs décennies dans de nombreuses recherches et beaucoup de leurs propriétés sont disponibles dans la littérature. Malgré leur interdiction depuis les années 1980 et le fait qu'ils figurent dans de nombreux textes de loi internationaux, ils causent toujours des problèmes environnementaux et économiques, par exemple en rendant impropres à la consommation des poissons de nombreuses rivières européennes (Desmet et al., 2012; Guhl et al., 2014; Schmid et al., 2010; Schröter-Kermani et al., 2004; Stachel et al., 2007). En Suisse, des centaines de tonnes de PCBs sont encore présentes dans des matériaux tels que les condensateurs, les appareils électriques, les masses d'étanchéité des joints et les revêtements anticorrosion. Ainsi, les rejets accidentels, les utilisations non contrôlées et les éliminations non conformes (p.ex. sites d'entreprises, stations d'épuration, remobilisation de sédiments ou ruissellement provenant d'habitats et infrastructures), ainsi que les mauvaises pratiques d'élimination du passé (p.ex. les décharges) constituent autant de rejets potentiels de PCBs dans les cours d'eau. La diversité de ces rejets est très intéressante puisqu'elle devrait permettre d'évaluer l'approche développée dans ce travail sous différentes conditions (fréquence de rejet plus ou moins élevée, point d'entrée dans l'environnement plus ou moins bien défini).

Pour des raisons pratiques, l'étude de tous les congénères de PCBs n'est pas possible. Etant donné que le but est de développer une méthode d'investigation applicable en routine, ce sont les 6 PCBs indicateurs (iPCBs, IUPAC nos. 28, 52, 101, 138, 153 et 180) qui ont été sélectionnés. En effet, ce sont les congénères présents en plus grandes concentrations dans l'environnement et leur détection est donc facilitée. Contrairement aux PCBs type dioxines (dl-PCBs), les iPCBs ne figurent pas dans les textes de loi sur la protection de l'eau (telle que la DCE). Toutefois, comme les PCBs étaient commercialisés sous forme de mélanges, il est raisonnable d'affirmer qu'une source qui relâche des iPCBs relâche aussi des dl-PCBs. Si la présence de dl-PCBs doit absolument être prouvée, des analyses plus poussées peuvent être réalisées une fois la source identifiée.

Pour déterminer si la méthode mise au point pour les PCBs peut être étendue à d'autres POPs, les PBDEs ont été étudiés en parallèle aux PCBs dans une des expériences de la partie expérimentale. Basé sur la même réflexion que pour les PCBs, le choix s'est porté sur les congénères majoritaires du Penta-Mix (PBDE 47, 99, 100, 153, 154), de l'octa-mix (PBDE 183, 209) et du deca-mix (PBDE 209).

6.3.2 Définition de la trace et de la source

Comme nous l'avons vu au chapitre 5, pour réaliser une inférence de source à partir d'une trace, il est primordial d'avoir au préalable défini la source telle qu'elle est envisagée et le niveau qui est visé. Avant de définir la source, il est toutefois nécessaire de **clarifier ce qu'on entend par trace** dans le cadre de ce travail de recherche. Il a été décidé de définir la trace de la façon suivante :

*Les congénères de PCBs
présents dans un capteur ou un échantillon de matrice environnementale
et caractérisés par des propriétés intrinsèques (présence et concentration de chaque congénère)
et extrinsèques (données géographiques et temporelles).*

A noter que la matrice environnementale/le capteur dans laquelle/lequel les PCBs sont retrouvés ne constitue pas la trace. En effet, cette matrice/ce capteur n'a pas de lien avec l'action délictueuse.

En ce qui concerne la **définition de la source**, comme discuté au chapitre 5.1, Kwan (1977) suggère de se baser sur le(les) type(s) de relations qui existe(nt) entre la trace et la source. Il propose quatre types de source selon que les relations aient à faire avec (1) la *production*, (2) la *part d'un tout*, (3) l'*altération* ou (4) la *situation géographique*. Dans le cas des sources de PCBs, une relation *géographique* existe entre la trace et la source. En effet, les traces proviennent de *sites* pollués localisables dans l'espace (p.ex. une ancienne décharge, une STEP, une canalisation d'eau claire,...). A priori, une relation de *production* existe également entre la trace et la source. Les PCBs proviennent effectivement d'appareils de marques données (p.ex. les condensateurs de la marque « condensateur Fribourg ») et des produits commerciaux présents dans ces appareils (p.ex. l'Aroclor 1242 de Monsanto). Toutefois, le problème est que les PCBs rejetés par un site contaminé proviennent d'un mélange d'un grand nombre d'appareils et de produits commerciaux. De plus, les processus impliqués dans le transport des PCBs dans/sur le site contaminé et dans l'environnement sont très complexes (adsorptions préférentielles des PCBs les plus hydrophobes sur la matière solide, solubilisation préférentielle des PCBs les moins hydrophobes dans l'eau). En définissant ainsi la source, les caractéristiques sur lesquels se baseraient les comparaisons trace-source souffriraient du fait qu'ils ne remplissent de loin pas la condition de *constance*. Vérifier la condition d'*unicité* (c'est-à-dire étudier la variabilité au sein de matériaux de même marque et la variabilité entre matériaux de marques différentes) nécessiterait également un travail considérable qui ne peut pas être effectué dans le cadre d'une thèse. Il a donc été décidé de ne pas retenir une telle définition de la source. Voyons ce qu'il en est de la relation dite d'*altération*. Les processus impliqués dans le transport des PCBs dans/sur le site contaminé altèrent le mélange initial de PCBs. L'hypothèse pourrait être faite

que chaque source (ou groupe de sources) provoque une altération qui lui est propre. Il paraît toutefois impossible de mettre en évidence cette altération sur la trace (étant donné qu'elle dépend du mélange de PCBs initial) et également impossible de la comparer à un matériel de référence provenant de la source. La source n'a donc pas été définie en se basant sur l'altération qu'elle provoque sur le mélange de PCBs. Finalement, la relation de *part d'un tout* peut difficilement être utilisée pour définir la source de PCBs si le *tout* est considéré comme étant l'ensemble du matériel contaminant un site. Toutefois, si l'on admet que le mélange de PCBs qu'un site contaminé rejette pendant un temps donné (p.ex. les PCBs présents dans les 10'000 m³ d'eau rejetés quotidiennement par une STEP) représente un *tout*, alors une trace peut plus facilement être vue comme la *part de ce tout*. Probablement que la façon de décrire cette relation s'éloigne légèrement de ce que Kwan (1977) avait imaginé. Toutefois, combinée à la relation *géographique*, elle permet de définir de façon appropriée la source telle qu'envisagée dans ce travail de recherche:

*Le rejet de PCBs provenant d'un site pollué,
contaminant fréquemment une rivière
et délimitable géographiquement*

Trois précisions ont été apportées à la définition :

- « **contaminant fréquemment** » : Ceci fait référence à la fréquence d'émission des polluants dans l'environnement (continue vs. intermittente). Dans le cadre de cette étude, il ne s'agit pas, en effet, d'identifier des événements isolés de pollution aux PCBs (tel que le déversement unique d'un particulier). Ceci premièrement parce qu'ils sont probablement très rares et de faible importance. Les émissions liées aux événements pluvieux lessivant les PCBs des décharges ou de sites d'entreprises sont certes intermittentes, mais ne sont pas des événements uniques. Deuxièmement, pour des raisons pratiques, ces événements isolés seraient extrêmement difficile à étudier sur le terrain dans le cadre d'une étude de recherche. Notons que dans les mots « contaminant fréquemment », il est sous-entendu que la source de pollution est une source actuelle de pollution. Dans ce travail il ne s'agit pas d'identifier des sources qui auraient historiquement contaminé la rivière (même de façon continue).
- « **une rivière** » : Ceci pour rappeler que le processus d'identification évalué dans ce travail de recherche est un processus destiné à l'identification dans les rivières. Une approche dans les lacs, nécessiterait des adaptations.

- « **délimitable géographiquement** » : Ceci fait référence au caractère géographiquement ponctuelle de la source. Dans cette étude, il ne s'agit pas d'identifier les sources diffuses⁷⁶ (p.ex. les rejets de PCBs s'évaporant d'un site contaminé, étant transportés dans l'atmosphère et déposés dans la rivière lors de baisses de température). En effet, ce sont les rejets de PCBs dont le point d'entrée dans la rivière est délimité dans l'espace qui sont étudiés. Dans la suite de ce travail, une nuance est faite entre les rejets dont le point d'entrée dans la rivière peut être « **clairement défini** » (telles que des canalisations où le point d'entrée dans la rivière s'étend sur quelques mètres au maximum) et les rejets dont le point d'entrée dans la rivière ne peut être qu'« **approximativement défini** » (telles que les bords de décharges où le point d'entrée dans la rivière s'étend sur plusieurs dizaines, voire centaines, de mètres).

Il est possible maintenant de **définir le niveau de source visé**. Il n'est pas le même selon que le point d'entrée des rejets de PCBs soit « clairement défini » ou « approximativement défini ». En effet :

- *Si le point d'entrée est « clairement défini »* (p.ex. canalisation), *le niveau de source peut se rapporter à une **source individuelle***. Il est, en effet, très peu probable d'avoir un autre rejet sur les quelques mètres de rivière où s'étend le point d'entrée. De plus, un rejet dont le point d'entrée est clairement défini permet souvent d'obtenir un matériel de référence (eau, matière en suspension, capteur) duquel des caractéristiques (telles que le profil des congénères de PCBs) pourront être extraites pour être comparées à celles extraites de la trace (voir chapitre 6.3.4 pour le choix des caractéristiques).
- *Si le point d'entrée ne peut être qu'« approximativement défini »* (p.ex. bords de décharge), *le niveau de source ne peut se rapporter qu'à une **classe restreinte de sources***. Cette classe de sources comprend les sources potentielles présentes sur les centaines de mètres de rivière où s'étend le point d'entrée. De plus, comme il est extrêmement difficile d'obtenir du matériel de référence représentatif des rejets (p.ex. eaux de ruissellement et matière solide qu'elle charrie), le facteur de réduction ne peut que difficilement être augmenté par la comparaison de caractéristiques autres que géographiques entre la trace et la source (voir chapitre 6.3.4). Notons que cette classe restreinte de sources constitue déjà une précieuse information qui peut être fournie aux autorités pour qu'elle puisse être intégrée à l'enquête et servir de fondements à des démarches de neutralisation du problème (p.ex. assainissement).

⁷⁶ La problématique d'identification des sources diffuses est abordée dans la discussion générale (dans le cas des pesticides lessivés des terrains agricoles).

6.3.3 Choix de la matrice environnementale et de la méthode d'échantillonnage

Comme discuté au chapitre précédent, la source (telle qu'envisagée dans ce travail) a été définie comme étant un rejet actuel de PCBs (et non comme des rejets qui auraient historiquement contaminé la rivière). Il apparaît donc que l'eau est la matrice environnementale la plus appropriée pour identifier de telles sources. En effet, les sédiments et le biote ont l'avantage d'accumuler les PCBs et donc de faciliter leur détection. Toutefois, le fait même qu'ils accumulent les PCBs rend leur utilisation extrêmement compliquée. En effet, l'accumulation des PCBs dans le biote est influencée par des paramètres biologiques (p.ex. le sexe, l'âge et la taille) et certains organismes bougent (p.ex. les poissons). Les caractéristiques extraites du biote ne remplissent donc pas les conditions d'*unicité* et de *constance*. En ce qui concerne les sédiments, leur inhomogénéité (p.ex. la différence de granulométrie) et les phénomènes complexes impliqués (p.ex. le transport des sédiments et les processus de sorption et désorption des PCBs) ont également pour conséquence que les caractéristiques qui en sont extraites ne remplissent pas les conditions d'*unicité* et de *constance*. La **mesure des PCBs dans l'eau**, contrairement au biote et aux sédiments, permet de mettre en évidence des rejets de PCBs au moment de l'échantillonnage. Les rejets de PCBs étant majoritairement constitués d'eau (et de matières en suspension), l'utilisation de cette matrice pour la trace et l'empreinte de la source permet d'avoir des caractéristiques qui peuvent être standardisées (ou autrement dit, qui sont comparables).

Le choix de la « matrice eau », comme nous l'avons vu au chapitre 3, implique de travailler avec des concentrations de PCBs très faibles (étant donné que ces composés sont hydrophobes) et qui peuvent fluctuer dans le temps (à cause de variations de débit dans la rivière ou de quantité de PCBs rejetés). À cause des faibles concentrations (typiquement de l'ordre du ng L^{-1} , voire du pg L^{-1}), l'échantillonnage actif (ponctuel ou automatique) ne peut pas être réalisé sans échantillonner des dizaines (voire des centaines) de litres d'eau. Contrairement à l'échantillonnage ponctuel, l'échantillonnage automatique peut prendre en compte des fluctuations de concentration de PCBs, mais il n'est pas réaliste de déployer des dizaines d'échantillonneurs automatiques (lourds, onéreux et nécessitant de l'énergie) pour investiguer une rivière. **L'échantillonnage passif**, présenté en détail au chapitre 4, est une alternative appropriée. En effet, grâce à l'accumulation in-situ des PCBs dans les capteurs, les limites de quantification (LOQ) sont suffisamment basses pour mesurer des PCBs dans les eaux de surface (Stuer-Lauridsen, 2005; Vrana et al., 2005a; Zabiegała et al., 2010). Ceci évite de transporter de grandes quantités d'eau au laboratoire et permet d'éviter les risques qui y sont liés (contamination et pertes par adsorption sur les parois) (Lohmann et al., 2012). De plus, l'utilisation de capteurs intégratifs permet de capturer les polluants provenant d'événements de

pollution épisodiques et fournissent des concentrations moyennes pondérées dans le temps (concentrations TWA). Finalement, les capteurs passifs ne requièrent pas d'énergie sur le terrain et sont a priori suffisamment flexibles pour être déployés sur des sites difficiles d'accès. Ainsi, l'échantillonnage passif a été retenu dans le cadre de ce travail.

Comme exposé au chapitre 4.2.1, le SPMD, le LDPE et le SR sont les capteurs les plus appropriés pour échantillonner des POPs tels que les PCBs aux concentrations présentes dans les rivières (Vrana et al., 2005a). Le **LDPE et le SR** étant monophasique, leur conception est très simple, leur coût faible et l'extraction facilitée par rapport au SPMD. Les deux polymères ont des caractéristiques qui sont proches. Le LDPE présente l'avantage de moins gonfler dans les solvants et sa manipulation en laboratoire est donc plus aisée. De plus, comme la membrane LDPE présente une plus grande résistance au transfert des PCBs que le SR, on s'attend, a priori, à ce que l'absorption des PCBs soit moins contrôlée par la couche limite (WBL) que dans le cas du SR. Le LDPE devrait donc être moins sensible aux facteurs environnementaux que le SR. Toutefois, les feuilles de LDPE étant plus fines que celle de SR, la durée de la phase linéaire est moins longue. Pour les PCBs les plus légers, la capture risque donc de ne pas être intégrative sur l'ensemble de la durée d'échantillonnage. Pour évaluer quel polymère est le plus approprié pour l'investigation de sources de pollution, le LDPE et le SR ont été retenus dans le cadre de cette étude. Le **MESCO** a également été testé car il présente le grand avantage d'avoir une extraction extrêmement simple et rapide des PCBs à partir de la phase réceptrice, permettant ainsi de diminuer les risques de contamination et la durée de l'extraction.⁷⁷

En ce qui concerne la méthode pour corriger l'impact des conditions environnementales (voir chapitre 4.3.4), il a été décidé d'évaluer **une « méthode avec PRCs » et une « méthode sans PRCs »**. En effet, comme nous le verrons en détail dans les chapitres qui suivent, l'identification de sources nécessite de comparer des caractéristiques déterminées à partir des concentrations TWA (méthodes avec PRCs), ou directement à partir des concentrations dans les capteurs (concentrations C_s), pour autant que l'impact des paramètres environnementaux sur l'absorption soit connu (méthode sans PRCs). Si, a priori, la « méthode avec PRCs » paraît plus intéressante puisqu'elle permet de fournir des estimations des concentrations aqueuses (concentrations TWA)⁷⁸, son utilisateur se heurte à un certain nombre de contraintes qui peut le dissuader de l'utiliser : elle nécessite de charger les PRCs avant le déploiement, requiert d'extraire des capteurs supplémentaires pour déterminer la quantité

⁷⁷ A noter que l'étape de « pré-lavage » du Twister est également simple et rapide à réaliser (180 min à 280°C avec un flux d'azote d'environ 100 mL min⁻¹) (voir section 7.3).

⁷⁸ La détermination des concentrations aqueuses (C_w) n'est toutefois pas déterminante pour l'investigation de sources de pollution puisqu'il s'agira de réaliser des comparaisons entre sites (analyse semi-quantitative). L'exactitude avec laquelle les concentrations aqueuses (C_w) peuvent être estimées par échantillonnage passif, ou (analyse quantitative), sera certes étudiée et discutée, mais de façon moins détaillée (voir chapitre 10).

initiale de PRCs, relâche des polluants dans les rivières et nécessite des modèles pour interpréter les données.

Finalement, mentionnons que pour évaluer la performance de ces différents capteurs, il a été choisi d'effectuer toutes les expériences **in-situ**. Ceci afin d'avoir des conditions réelles. Des expérimentations sur le terrain ne permettent, certes, pas de contrôler tous les paramètres (typiquement la concentration aqueuse des PCBs), mais évitent un grand nombre de difficultés rencontrées lors de simulations en laboratoire : l'adsorption des composés hydrophobes aux parois des contenants, les volumes d'eau restreints pouvant être utilisés, la difficulté à reproduire la matrice « eau de rivière » (avec la matière organique et minérale qui la compose). De plus, plusieurs auteurs ont déjà réalisé des recherches en laboratoire et les données nécessitant de telles expérimentations (modèles pour évaluer K_{sw} et R_s) sont disponibles dans la littérature. Dans une perspective forensique, l'approche in-situ se justifie également car la trace (imparfaite, partielle et incomplète) est le principal objet de l'étude. Une recherche forensique ne pourrait se contenter d'expérimentations réalisées en laboratoire.

6.3.4 Caractéristiques pour la comparaison trace-empreinte

La trace et la source (telles qu'envisagées dans ce travail) ont été définies, la méthode de détection a été sélectionnée, penchons-nous maintenant sur les caractéristiques qui peuvent être extraites et comparées entre la trace et (l'empreinte de) la source. Les trois caractéristiques suivantes ont été mises en évidence :

1. *Situation géographique*
2. *Charge⁷⁹ de chaque PCB*
3. *Profil des PCBs*

Voyons comment mesurer ces caractéristiques sur la trace et (l'empreinte de) la source :

- ***Situation géographique***

Source : Une ou plusieurs positions GPS permettant de visualiser sur une carte géographique le point d'entrée du rejet dans la rivière. Le nombre de positions GPS requis dépend de la précision avec laquelle le point d'entrée peut être défini (le rejet d'une canalisation étant « clairement définie » alors que celui d'une décharge n'est qu' « approximativement définie »).

Trace : Position GPS du site d'échantillonnage auquel le(s) capteur(s)⁸⁰ a(ont) été placé(s) dans la rivière. Comme nous le verrons ci-dessous, l'investigation nécessite (au minimum) deux sites d'échantillonnage : un site en amont de la source potentielle de pollution et un autre site en aval de celle-ci.

- ***Charge de chaque PCB***

Source : Détermination de la concentration de PCBs (C_s ou TWA)⁸¹ à l'aide du(des) capteur(s) placé(s) dans le rejet. Puis, détermination de la charge de PCBs à partir de cette concentration et du débit moyen du rejet.

Trace(s) : Détermination de la concentration de PCBs (C_s ou TWA) à l'aide du(des) capteur(s) placé(s) dans la rivière. Puis, détermination de la charge de PCBs à partir de cette concentration et du débit moyen de la rivière. **Spécificité** : Pour que la charge de PCBs puisse être comparée à celle mesurée dans le rejet, il est indispensable de combiner l'information fournie par deux

⁷⁹ La charge est définie en unité de masse par unité de temps.

⁸⁰ On déploiera plusieurs capteurs au même site afin de mesurer la variabilité à chaque site.

⁸¹ Comme nous le verrons au chapitre 6.4, l'objectif étant d'avoir une méthode d'investigation qui soit applicable en routine, tant l'utilisation des concentrations C_s (corrigées pour tenir compte des variations de paramètres environnementaux) que l'utilisation des concentrations TWA seront testées pour évaluer laquelle convient le mieux pour obtenir une méthode qui soit simple et rapide tout en minimisant le taux de faux positifs et négatifs.

traces. En effet, la charge de PCBs mesurée dans la rivière en amont de la source potentielle doit être soustraite à la charge mesurée en aval de la source potentielle.

*Remarque : Il a été décidé d'utiliser la charge de PCBs (masse de PCBs par unité de temps), plutôt que leur concentration (masse de PCBs par masse de capteur ou masse de PCBs par volume d'eau) car cela permet de tenir compte des très grandes différences de débit pouvant exister entre les sites d'échantillonnage⁸². **La connaissance du débit est donc une donnée (une information circonstancielle) nécessaire pour pouvoir utiliser cette caractéristique.***

- **Profil des PCBs**

Source : Détermination des concentrations relatives des PCBs (C_s ou TWA) à l'aide du(des) capteur(s) placé(s) dans le rejet.

Trace(s) : Détermination des concentrations relatives des PCBs (C_s ou TWA) à l'aide du(des) capteur(s) placé(s) dans la rivière. **Spécificité** : Pour que cette caractéristique puisse être comparée à celle mesurée sur l'empreinte de la source potentielle, il est indispensable de combiner deux traces. En effet, le profil de PCBs mesuré dans la rivière en amont de la source potentielle doit être connu pour pouvoir exploiter le profil mesuré en aval.

*Remarque : Cette caractéristique n'est, bien sûr, pas complètement indépendante de la précédente. En effet, elle dérive également des concentrations de chaque PCB (C_s ou TWA), mais elle utilise l'information donnée par la combinaison de ces concentrations (proportion des différents PCBs). **Ainsi, contrairement à la caractéristique précédente (charge de PCBs), la connaissance du débit n'est pas nécessaire (du moins, pas toujours)⁸³ pour utiliser cette caractéristique (profil des PCBs).***

⁸² Autrement dit, le débit permet de « standardiser » cette caractéristique (de la rendre comparable entre la trace et la source, voir chapitre 5.2). Des différences de débits particulièrement grandes sont attendues entre les rejets et la rivière (comparaison trace-source), mais des différences de débits sont également présentes entre deux sites de la rivière (comparaison trace-trace).

⁸³ Comme nous le verrons au chapitres 12 et 13, le débit n'est pas nécessaire pour des comparaisons faites entre sites de la rivière (le profil des PCBs ne change pas avec les effets de dilution). Toutefois, pour les comparaisons entre le site du rejet et ceux de la rivière, le débit de la rivière est requis (celui du rejet n'est pas nécessaire).

La caractéristique de « situation géographique » ne peut être exploitée qu'en la combinant avec une des deux autres caractéristiques : la « charge de chaque PCB » ou le « profil de PCBs ». La mise en évidence d'augmentations de charge de PCBs et/ou de changements de profils de PCBs entre deux sites dans la rivière indique qu'une (des) source(s) de pollution est (sont) présente(s) entre ces deux sites. Ceci permet de réaliser une première réduction à partir de la population de sources potentielles. Cette phase a été nommée **localisation** (Figure 13).

Dans le cas où il est possible de déployer des capteurs dans les rejets des sources potentielles, les caractéristiques de « charge de chaque PCB » et de « profil de PCBs » pourront être comparées entre la rivière (traces) et le rejet (empreinte). Il s'agit de montrer que la charge de PCBs et le profil de PCBs dans le rejet explique respectivement l'augmentation de la charge et le changement de profil dans la rivière. Cette phase a été nommée **imputation** (Figure 13).

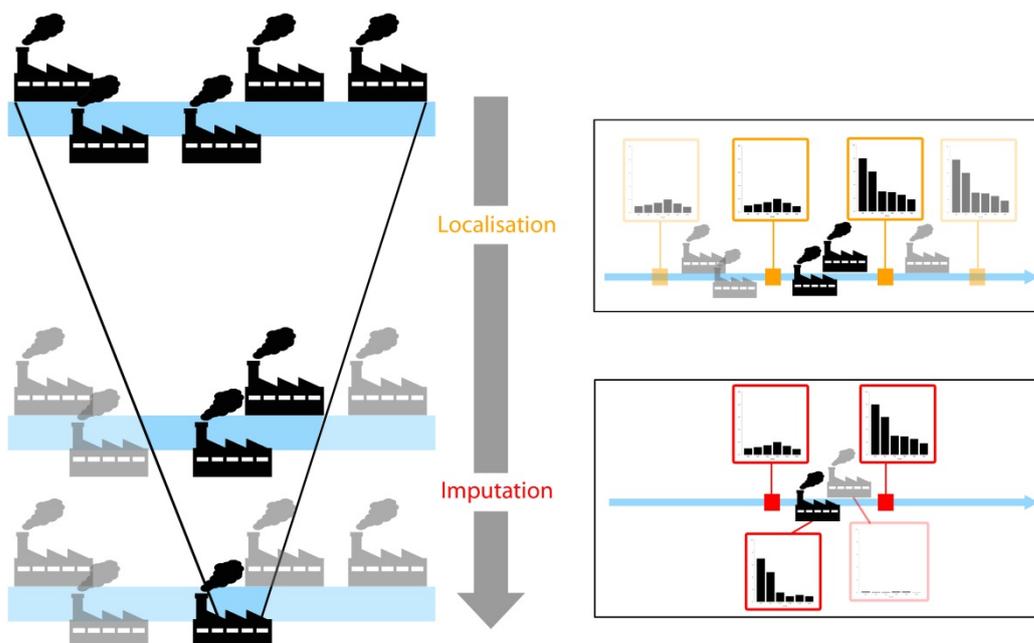


Figure 13 : Processus de réduction caractérisé par une phase de localisation et une phase d'imputation (Estoppey et al 2016a).

Sur la base des éléments théoriques présentés aux chapitres 1 à 5, voyons ce qui permet de faire l'hypothèse que les caractéristiques ci-dessus répondent suffisamment aux critères d'*unicité* et de *constance* pour pouvoir être utilisées lors du processus d'identification. Discutons également des aspects qui peuvent potentiellement réduire l'*unicité* et la *constance* de ces caractéristiques (aspects numérotés dans le texte). Ces différents aspects seront vérifiés dans la partie expérimentale de ce travail.

a. Situation géographique (combinée avec la charge ou le profil des PCBs)

Condition d'unicité : Bien que cela dépende de la rivière investiguée, il est raisonnable de penser que peu de rejets de PCBs partagent exactement la même situation géographique. Toutefois, la probabilité d'avoir plusieurs rejets de PCBs sur une même portion de rivière augmente lorsque **(a.1)** le point d'entrée du rejet dans l'environnement ne peut pas être défini précisément (source) et **(a.2)** la distance entre les sites amont et aval dans la rivière est grande (traces). Dans les deux cas, l'intra-variabilité augmente et implique une diminution de l'unicité de la caractéristique. Alors qu'il n'est pas possible d'agir au niveau de la source pour réduire l'intra-variabilité, la distance entre les sites amont-aval dans la rivière peut être réduite. Ceci permet d'éliminer davantage de sources potentielles. Toutefois, la distance entre les sites amont et aval ne peut être réduite que jusqu'à un certain point puisqu'il est nécessaire que le mélange des eaux du rejet et de la rivière soit homogène au site en aval.⁸⁴

Condition de constance : Les PCBs étant extrêmement résistants, la condition de *constance* n'est pas affectée par leur éventuelle dégradation sur le temps que dure une investigation. Deux aspects peuvent toutefois diminuer la *constance* de cette caractéristique. **(a.3)** Comme ils sont très hydrophobes, les PCBs s'adsorbent rapidement sur la matière solide et après une certaine distance parcourue dans la rivière on s'attend à ce qu'il ne soit plus possible de mettre en évidence les augmentations de charges et/ou les changements de profils dus à une source de pollution. Les distances séparant les différents sites d'échantillonnage doivent donc être choisies judicieusement. **(a.4)** La différence de conditions environnementales (vitesse, température, biofouling) entre les sites d'échantillonnage peut affecter la condition de *constance*. En effet, les différences de charges et de profils de pollution sont déterminées à partir des concentrations mesurées par les capteurs (C_s ou TWA). Si l'impact des conditions environnementales sur ces concentrations n'est pas correctement pris en compte ou corrigé (par une des méthodes décrites au chapitre 4.3.4), les comparaisons de charges ou profils de PCBs entre sites sont biaisées (critère de standardisation).

⁸⁴ Pour évaluer si un mélange des eaux du rejet et de la rivière est homogène, un conductimètre peut être utilisé pour observer si la conductivité est constante sur l'ensemble de la largeur de la rivière.

b. Charge de chaque PCB

Condition d'unicité : Si la charge de PCBs rejetée par une source potentielle correspond à l'augmentation de charge mise en évidence entre deux sites dans la rivière, la probabilité que d'autres rejets de PCB soient impliqués est extrêmement faible. En effet, comme il s'agit de comparaisons de charges (et non de concentrations), la présence d'autres rejets entre les sites amont et aval doit nécessairement se traduire par une augmentation de charge dans la rivière. **(b.1)** Un paramètre qui pourrait affecter la condition d'unicité est le fait que les PCBs ne sont pas uniquement présents à l'état soluble dans l'eau, mais qu'ils sont également adsorbés sur la matière en suspension. Or, les capteurs passifs échantillonnent uniquement les PCBs dissous. Il ne peut donc pas être exclu que des échanges de PCBs se produisent entre la matière en suspension et la phase aqueuse et que les charges rejetées ne correspondent pas parfaitement aux augmentations de charges mises en évidence dans la rivière (augmentation de l'intra-variabilité).

Condition de constance : La charge moyenne sur la période d'échantillonnage est déterminée à partir de la concentration moyenne et du débit moyen sur cette période. Il est donc nécessaire que la mesure de ces deux variables soit réalisée suffisamment fréquemment pour obtenir des moyennes qui tiennent compte des variations. Ceci est le cas pour les concentrations tant que les capteurs échantillonnent dans le domaine intégratif. Pour le débit, des mesures fréquentes peuvent souvent être obtenues des stations hydrologiques (pour les rivières) ou des services d'exploitations (p.ex. pour les STEP). Toutefois, pour un certain nombre de rejets, le débit ne peut être qu'estimé. **(b.2)** La condition de *constance* peut donc être affectée dans le cas de rejets où le débit fluctue beaucoup. La condition de *constance* peut aussi souffrir du fait que **(b.3)** les conditions d'exposition dans les rejets ont de fortes chances d'être différentes de celles dans la rivière. Les comparaisons de charges entre les sites d'échantillonnage peuvent donc être biaisées par ces différences si elles ne sont pas prises en compte ou corrigée de façon appropriée. Finalement, **(b.4)** pour que l'augmentation de charge soit mesurée correctement, il est nécessaire que le site en aval ne soit pas placé trop loin du rejet pour éviter des sous-estimations dues à l'adsorption des PCBs sur la matière solide, mais pas trop près non plus pour éviter que les eaux du rejet et de la rivière ne soit pas mélangées (risques de sous-estimation ou de surestimation selon où les capteurs sont placés).

c. Profil des PCBs

Condition d'unicité : Les profils de PCBs rejetés par un site contaminé dépendent des divers appareils ou matériaux contenant les mélanges commerciaux décrits au chapitre 2. Ils dépendent également des processus impliqués dans le transport des PCBs dans/sur le site contaminé. Lors de ces processus, des phénomènes complexes entrent en jeu tels que l'adsorption préférentielle des PCBs les plus hydrophobes sur la matière solide ou la solubilisation préférentielle des PCBs les moins hydrophobes dans l'eau. Etant donné la diversité des mélanges commerciaux et des phénomènes entrant en jeu, il est raisonnable de faire l'hypothèse que très peu de rejets partagent le même profil de PCBs. **(c.1)** Comme pour la caractéristique précédente, des échanges de PCBs entre la matière en suspension (non échantillonnées par les capteurs) et la phase dissoute pourraient affecter la condition d'unicité. En effet, la vitesse de ces échanges diffèrent selon l'hydrophobicité des PCBs et peuvent donc légèrement influencer le profil des PCBs. La similarité entre le profil rejeté et celui présent dans la rivière peut donc diminuer (augmentation de l'intra-variabilité).

Condition de constance : L'utilisation de cette caractéristique a le grand avantage de ne pas dépendre des effets de dilution et de ne pas requérir la mesure du débit du rejet. Elle ne peut donc pas être affectée par le manque de représentativité des mesures du débit dans le rejet. Comme pour les précédentes caractéristiques, **(c.2)** l'impact des conditions environnementales peut toutefois altérer la condition de *constance* s'il n'est pas correctement pris en compte ou corrigé. En effet, il est attendu que celui-ci soit différent selon les congénères (voir chapitre 4.3.1). Egalement dans le cas de cette caractéristique, **(c.3)** il est indispensable de sélectionner judicieusement le site en aval du rejet. Il ne doit pas être placé trop loin pour éviter l'adsorption des PCBs sur la matière solide. Comme ce sont préférentiellement les PCBs lourds qui s'adsorbent, on s'attend à un enrichissement du profil en PCBs légers. De plus, le site en aval ne doit pas être placé trop près du rejet afin d'éviter que les eaux du rejet et de la rivière n'aient pas le temps de se mélanger.

6.4 Objectifs

L'objectif de ce travail consiste à développer une approche basée sur l'échantillonnage passif permettant d'investiguer les sources de PCBs d'une rivière. Lorsqu'aucune source potentielle n'est suspectée, cette approche doit permettre de réduire le nombre d'emplacements géographiques potentiels. Pour ce faire, elle doit être capable de **localiser** un tronçon de rivière dans lequel une augmentation de charge et/ou une différence de profil de PCBs sont mises en évidence. Ceci en s'appuyant sur des méthodes statistiques (tests de comparaison des moyennes pour les charges et mesures de corrélation associées d'un seuil décisionnel pour les profils) (Figure 14).

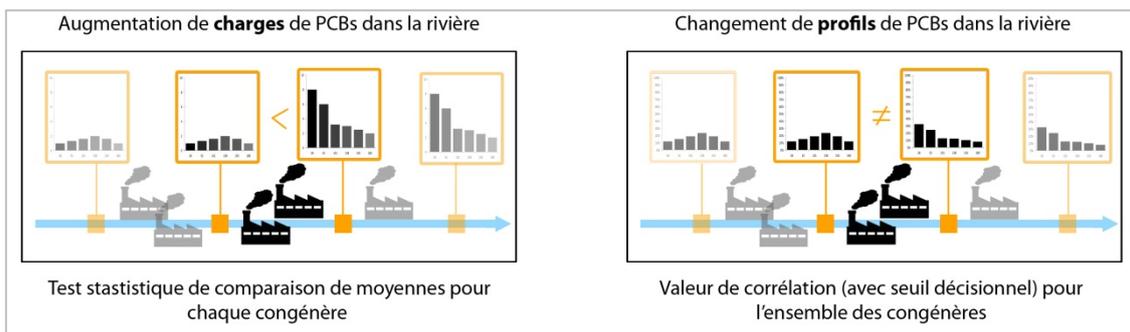


Figure 14 : Mise en évidence d'augmentations de charges (à gauche) et de changements de profils de PCBs (à droite) dans la rivière lors de la phase de localisation.

Lorsqu'une (des) source(s) potentielle(s) est (sont) suspectée(s), cette approche doit permettre d'**imputer** à celle(s)-ci l'augmentation de charge et/ou le changement de profil de PCBs mises en évidence dans la rivière. Pour ce faire, la différence de charge entre l'aval et l'amont est déterminée pour chaque congénère (pour obtenir le profil, chacune d'elle est normalisée par la somme des charges). Puis, des tests statistiques sont utilisés pour comparer les charges et/ou le profil à ceux du rejet.

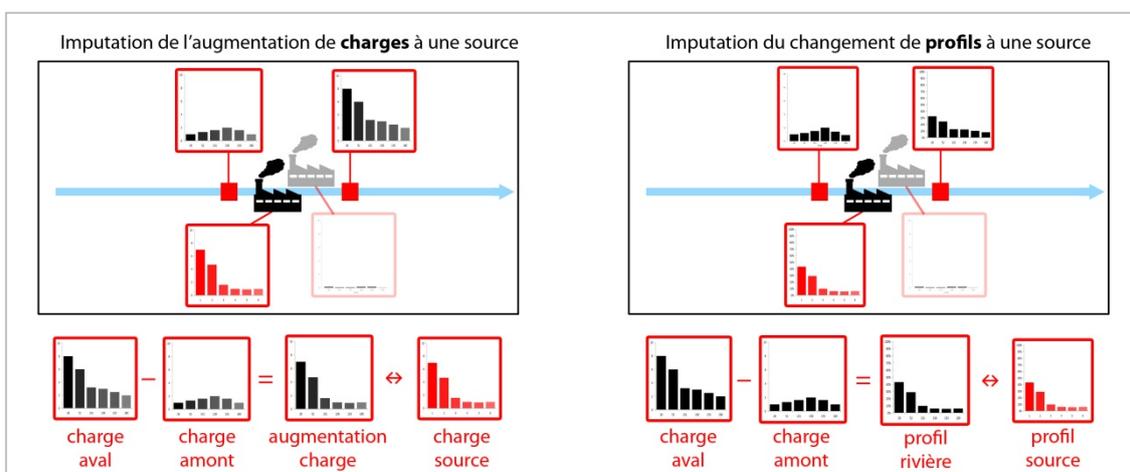


Figure 15 : Imputation de la charge (à gauche) et des changements de profil de PCBs (à droite) à une source de pollution.

Cette approche doit être simple et rapide à mettre en œuvre pour être **applicable en routine**. En même temps, elle doit **réduire au maximum le taux de faux positifs** (mise en évidence d'augmentation de charge et/ou de changements de profils de PCBs alors qu'aucune source de PCBs n'est présente) **et le taux de faux négatifs** (aucune mise en évidence d'augmentation de charge et/ou de changement de profil de PCBs alors qu'une source de PCBs est présente). Cette étude doit donc évaluer **quel type de capteur passif** parmi les trois retenus (LDPE, SR et MESCO) et **quelle méthode pour corriger les conditions environnementales** (méthode avec ou sans PRCs) permettent de remplir au mieux ces conditions.

6.5 Hypothèses de travail

Afin d'atteindre les objectifs fixés au chapitre 6.4 et en tenant compte des aspects pouvant avoir un impact sur les conditions d'*unicité* et de *constance* des caractéristiques utilisées pour les comparaisons traces-sources (chapitre 6.3.4), les hypothèses suivantes sont formulées.

Hypothèse 1 : L'approche possède des critères analytiques et physiques suffisants pour réaliser une analyse (semi-)quantitative des PCBs présents dans l'eau de rivière

Hypothèse 2 : L'approche permet de tenir compte des différences de conditions environnementales qui peuvent exister entre les sites d'échantillonnage

Hypothèse 3 : Les estimations de la concentration aqueuse obtenues par échantillonnage passif (concentrations TWA) sont suffisamment proches de la réalité pour répondre aux besoins de l'investigation de sources de pollution

Hypothèse 4 : L'approche permet de mettre en évidence dans la rivière une augmentation de charge de PCBs et une différence de profil de PCBs provoquée par une source de pollution

Hypothèse 5 : L'approche permet de localiser la source (ou le groupe de sources) à l'origine de l'augmentation de charge et/ou de la différence de profil des PCBs

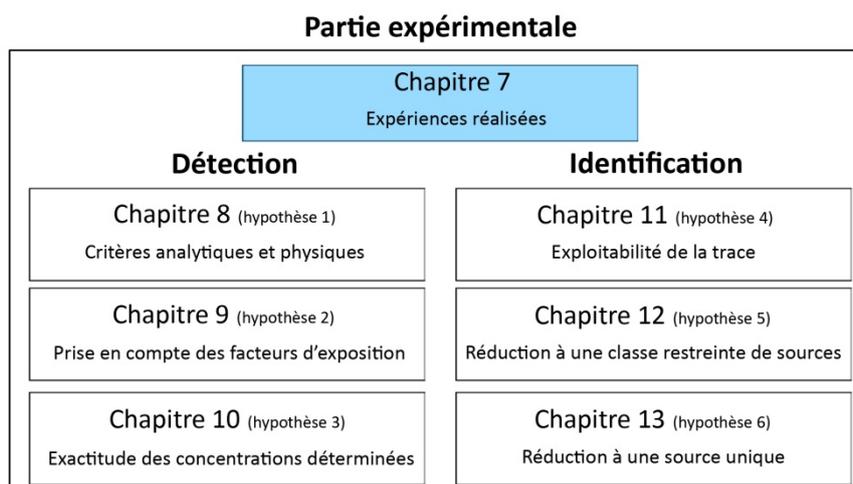
Hypothèse 6 : L'approche permet d'imputer une différence de charge et/ou de profil de PCBs à une source de pollution

La description détaillée de ces hypothèses et la façon dont elles sont évaluées sont présentées aux chapitres 8 à 13.

7 PARTIE EXPERIMENTALE – Expériences réalisées

Une expérience réalisée in-situ permet souvent de vérifier simultanément les aspects de plusieurs des hypothèses formulées au chapitre 6. Ainsi, pour des raisons pratiques, l'ensemble des expériences réalisées au cours de ce travail de thèse est présenté dans ce chapitre 7. Il y sera fait référence, ensuite, dans les chapitres 8 à 13 qui détaillent les six hypothèses.

Dans un premier temps, le chapitre 7 décrit **le matériel et les méthodes générales** utilisés pour réaliser les différentes expériences. Ensuite, les expériences sont présentées en les réunissant en quatre groupes : (1) les **expériences initiales (n°1 à 4)** qui ont permis d'évaluer certains critères analytiques et physiques de la méthode (hypothèse 1), mais qui ont aussi apporté de premiers éléments pour vérifier les autres hypothèses et qui ont permis d'apporter des améliorations pour les expériences suivantes ; (2) les **expériences réalisées avec un système de canaux (n°5 à 6)** qui ont évalué l'impact de la vitesse de l'eau sur l'absorption des PCBs dans les capteurs et l'efficacité de méthodes avec et sans PRCs pour corriger cet impact (hypothèse 2); (3) une **expérience réalisée à de multiples sites dans une rivière et des rejets (n° 7)** qui a principalement rendu possible l'évaluation des hypothèses concernant le processus d'identification (hypothèses 4 à 6), mais qui a également permis de comparer l'échantillonnage passif avec l'échantillonnage actif (hypothèse 3); (4) un **inter laboratoire (n°8)** qui a porté sur l'exactitude des concentrations déterminées (hypothèse 3).



7.1 Matériel

7.1.1 Standards et solutions de travail

Comme cela a été discuté au chapitre 6.3.1, les polluants cibles de cette étude sont les six **PCBs indicateurs** (PCBs 28, 52, 101, 138, 153 et 180). Ceux-ci ont été achetés chez Dr. Ehrenstorfer GmbH, Allemagne (expériences n°1 à 7) ou chez LGC Standards⁸⁵, Royaume-Uni (expérience n°8) sous la forme d'une solution d'isooctane contenant les six congénères (concentration de chaque congénère de l'ordre de 10 µg mL⁻¹). Cette solution a été diluée 10 fois avec de l'isooctane pour obtenir une solution *stock* (1 µg mL⁻¹). Avant les analyses GC-MS(/MS) (voir chapitre 7.2.6), six (à sept) solutions (isooctane) de concentrations de 0.5 à 450 ng mL⁻¹ ont été préparées à partir de la solution *stock afin de* construire la courbe de calibration. Le standard interne (voir ci-dessous) a été inclus dans chacune de ces solutions de calibration à une concentration de l'ordre de 100 ng mL⁻¹.

Les **étalons de récupération (surrogates)** et **standard internes**⁸⁶ doivent avoir une composition chimique et un comportement similaires aux composés cibles et ne pas être présents dans l'environnement. Le PCB189 a été utilisé dans les expériences initiales (expériences n°1 à 4) alors que les iPCBs marqués au ¹³C ont été utilisés pour les expériences suivantes (expériences n°5 à 8)⁸⁷. La solution de PCB 189 (10 µg mL⁻¹) a été achetée chez Dr. Ehrenstorfer GmbH (Allemagne) alors que la solution de iPCBs ¹³C (5 µg mL⁻¹ de chacun des congénères) provient du Cambridge Isotope Laboratories (Royaume Uni)⁸⁸. Des solutions dans l'isooctane à 25 ng mL⁻¹ ont été préparées pour être ajoutées sur les capteurs avant extractions (surrogate, voir chapitre 7.2.4). Une solution à 200 ng mL⁻¹ a été préparée pour être ajoutée aux solutions de calibration (standard interne, voir ci-dessus).

Les **PRCs** étant chargés sur les capteurs à des concentrations de l'ordre de 0.1 à 0.5 µg/bandelette (voir chapitre 7.2.2), l'utilisation de standards marqués avec des isotopes stables (¹³C ou D) n'était pas envisageable financièrement. Le choix s'est donc fait parmi les congénères qui ne sont pas présents dans les mélanges commerciaux (Smedes and Booij, 2012). Le biphenyl-d10 et les PCBs 1, 3,

⁸⁵ La solution (BCR[®]-365) contient également les PCBs 8, 20, 35 et 118.

⁸⁶ Les étalons de récupération et les standards internes sont les mêmes composés. Les étalons de récupération sont ajoutés avant l'étape d'extraction pour tenir compte des éventuelles pertes ou interférences dues à la matrice. Les standards internes quant à eux sont ajoutés aux solutions de calibration (à une concentration qui correspond à celle de l'étalon de récupération pour une récupération de 100%).

⁸⁷ Suite aux analyses préliminaires, les iPCBs marqués au ¹³C ont été employés (au lieu du PCB 189) pour avoir une meilleure représentativité des différents degrés de chloration.

⁸⁸ La solution (EC-4058) contient également le PCB-C13 209. Pour l'expérience n°8, les PCB-C13 1 et 8 ont été ajoutés afin de pouvoir normalisés les aires des PRCs les moins chlorés avec des PCBs-C13 ayant des degrés de chloration comparables.

14, 19, 30, 50, 61, 78, 104, 120, 127, 145, 189 et 204 ont été sélectionnés afin d’avoir une bonne représentativité des différents degrés de chloration et des log K_{SW} (ceci tant pour le LDPE que pour le SR, voir Tableau 12).

Tableau 12: Valeurs des log K_{OW} et des log K_{SW} (LDPE et le SR) des PRCs sélectionnés (nombre de chlores indiqué entre parenthèse). Tiré de Hawker and Connell (1988) pour les log K_{OW} et de Smedes et al. (2009) pour les log K_{SW} .

	PRC														
	<i>Biph</i> (0)	1 (1)	3 (2)	14 (2)	19 (3)	30 (3)	50 (4)	61 (4)	78 (4)	104 (5)	120 (5)	127 (5)	145 (6)	189 (7)	204 (8)
Log K_{OW}	4.09	4.46	4.69	5.28	5.02	5.44	5.63	6.04	6.35	5.81	6.79	6.95	6.25	7.71	7.30
Log K_{SW} (LDPE)	3.23	3.72	4.62	5.10	4.69	4.99	5.40	5.85	6.08	6.05	6.38	6.56	6.66	7.41	7.78
Log K_{SW} (SR)	3.82	4.23	4.87	5.28	5.05	5.27	5.62	5.94	6.10	6.20	6.39	6.52	6.70	7.25	7.63

Ces composés ont été achetés sous la forme de poudre chez Dr. Ehrenstorfer GmbH (Allemagne) et des solutions de méthanol de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ ont été préparées afin d’être utilisées lors de l’étape de chargement des PRCs sur les capteurs (voir chapitre 7.2.2). Aucune courbe de calibration n’a été réalisée pour les PRCs étant donné qu’il n’est pas nécessaire de les quantifier (uniquement des ratios d’aires entre les capteurs déployés et les capteurs non déployés⁸⁹).

Les **PBDEs** ont été utilisées dans l’expérience n°7. Les standards des PBDEs 28, 47, 99, 100, 153 et 154 ont été achetés chez LGC Standards alors que leurs équivalents ^{13}C ont été achetés chez Cambridge Isotope Laboratories (Royaume Uni). Les mêmes procédures que pour les PCBs ont été appliquées pour préparer les surrogates, les standards internes et les solutions de calibration.

7.1.2 Matériel pour la conception des capteurs

Le **LDPE** utilisé pour concevoir les capteurs a été acheté chez Semadeni AG (Suisse). Il se présente sous la forme d’un rouleau avec une feuille tubulaire de 30 m de long, 30 cm de large et 0.05 mm d’épaisseur. Le rouleau se vend au prix de 14.80 CHF.

Le **SR** utilisé dans cette étude était le silicone AlteSil fourni par Altec⁹⁰ (Royaume-Uni). Ce SR se présente sous la forme de feuilles de 30 x 30 cm, d’une épaisseur de 0.5 mm vendue au prix de 8 CHF pièce. Rusina et al. (2007) ont montré que ce SR avait les meilleures performances globales (par rapport aux critères de sélection des polymères pour l’échantillonnage passif). Un grand nombre

⁸⁹ Les aires des PRCs sont toutefois normalisées par les aires des surrogates (ayant le degré de chloration le plus proche) afin de tenir compte des éventuelles pertes lors des extractions et de l’interférence avec la matrice.

⁹⁰ A noter qu’en début 2016, la firme Altec a arrêté de produire ce silicone. Des études sont en cours pour déterminer quel autre silicone actuellement disponible sur le marché offre des caractéristiques semblables au silicone AlteSil (Booij, 2016; Vermeirssen, 2016, communications personnelles).

d'auteurs l'ont employé pour étudier des paramètres tels que le coefficient de partition polymère-eau, le coefficient de diffusion et le taux d'échantillonnage. De plus, il a été utilisé dans le cadre d'inter-laboratoires (Quasimeme) et pour élaborer des lignes directrices (Smedes and Booi, 2012).

En ce qui concerne le **MESCO**, les stir-bars ont été achetés chez la firme Gerstel (Allemagne) commercialisant ceux-ci sous le nom de « Twister ». Afin d'avoir la meilleure sensibilité possible, les Twisters possédant le plus grand volume de phase (PDMS) ont été sélectionnés. Il s'agit des Twisters ayant une phase de 2 cm de long et de 1 mm d'épaisseur. La boîte de dix Twisters était au prix de 537 CHF. La membrane et les fermetures utilisées pour le MESCO ont été achetées chez Sepctrum Labs (Etats-Unis). Il s'agit d'une membrane de dialyse en cellulose régénérée (Spectra/Por 6) mesurant 1.8 cm de large et bloquant les composés de masse moléculaires supérieurs à 1000 Da. Les 20 fermetures (Spectra/Por Closures) mesurent 35 mm de long et dix d'entre elles sont lestées. Les prix étaient de CHF 534.50 pour un rouleau de 10 m de membrane et de CHF 285 pour les fermetures.

7.2 Méthode générale - LDPE et SR

La méthode générale pour les capteurs LDPE et SR est constituée de **six étapes principales**. Elles sont décrites ci-dessous en séparant les descriptions pour le LDPE et le SR lorsque celles-ci diffèrent. Si des modifications ont été apportées entre les expériences initiales (expériences n°1 à 4) et les expériences suivantes (expériences n°5 à 7), elles sont commentées en note de bas de page pour ne pas surcharger le texte.

7.2.1 Préparation des capteurs

LDPE : A partir du rouleau de LDPE, des bandelettes de 3 x 30 cm (expériences n°1 à 4) ou de 9 x 30 cm (expériences n°5 à 7)⁹¹ ont été découpées à l'aide d'une trancheuse à papier. Le nombre de bandelettes requis pour une expérience a été lavé par extraction au Soxhlet (cartouche de 1 L)⁹² avec du dichlorométhane (24h) et du méthanol (24h). Les bandelettes ont ensuite été transférées dans une bouteille ambrée de 1 L (expériences n° 1 à 5) ou de 5 L (expérience n°7) en fonction du nombre de bandelettes.

SR : A partir des feuilles de SR, des bandelettes de 9 x 20 cm ont été découpées au cutter et quatre trous (diamètre de 4 mm) ont été réalisés à l'aide d'un emporte-pièce à environ 5 mm d'une des extrémités. Le nombre de bandelettes requis pour une expérience a été lavé par extraction au Soxhlet (cartouche de 1 L)⁹³ avec de l'acétate d'éthyle (100h) et du méthanol (48h). Les bandelettes ont ensuite été transférées dans une bouteille ambrée de 2 L (expérience n°6) ou 5 L (expérience n°7) en fonction du nombre de bandelettes.

Les bandelettes ont été conservées au congélateur jusqu'au déploiement (expériences n°1 à 4) ou jusqu'au chargement des PRCs (expériences n°5 à 7). Pour les expériences n°5 à 7, six bandelettes de chaque polymère ont été isolées du reste du batch (avant le chargement de PRCs) afin d'être utilisées comme « blancs de terrain ». Elles ont été conservées dans des récipients en aluminium.

⁹¹ Suite aux expériences initiales, il a été décidé de travailler avec des bandelettes de plus grandes surfaces afin d'en réduire le nombre et ainsi diminuer la charge de travail lors des étapes de préparation, de déploiement et d'extraction.

⁹² Environ 30 bandelettes LDPE de 9 x 30 cm peuvent être nettoyées à la fois dans une cartouche de 1 L.

⁹³ Environ 12 bandelettes de SR de 9 x 20 cm peuvent être nettoyées à la fois dans une cartouche de 1 L.

7.2.2 Chargement des capteurs avec des PRCs

Des PRCs ont été chargés sur les bandelettes utilisées lors des expériences n°5 à 7. Dans chacune des bouteilles en verre ambré contenant les bandelettes a été ajoutée une solution de méthanol de 300 mL (expériences n°5 et 6)⁹⁴ ou de 1000 mL (expérience n°7)⁹⁵ contenant les quantités suivantes de PRCs :

LDPE : l'équivalent de 0.5 ug/bandelette des PCBs 3, 14, 30, 50, 61, 78, 104 et 120 et l'équivalent de 0.15 ug/bandelette des PCBs 127, 145, 189 et 204⁹⁶.

SR : l'équivalent de 0.3 ug/bandelette des PCBs 1, 3, 14, 30, 50, 61, 78, 104 et 120 (également le biphenyl-d10 et le PCB 19 pour l'expérience n°7)⁹⁷ et l'équivalent de 0.1 ug/bandelette des PCBs 145 et 204⁹⁸.

Les bouteilles ont ensuite été agitées sur un agitateur orbital. De l'eau a été ajoutée graduellement, selon le schéma de dilution donné au chapitre 4.5.4 (méthanol dilué à 89, 80, 70, 60 et 50 % respectivement après 24, 48, 72, 120 et 168 heures) jusqu'à atteindre une solution méthanol/eau dans un rapport de 50/50. Après deux jours supplémentaires d'agitation, la solution méthanol/eau a été vidée de la bouteille ambrée. Six (expériences n°5 et 6) à dix (expérience n°7) bandelettes chargées ont été séparées du reste du batch et conservées dans des récipients en aluminium pour servir de « contrôles de préparation » (détermination de la quantité initiale de PRCs). Toutes les bandelettes ont été conservées au congélateur (-20°C) jusqu'au déploiement.

7.2.3 Déploiement

Le jour du déploiement, la bouteille ambrée contenant les bandelettes et les récipients en aluminium contenant les « blancs de terrain » ont été pris sur le terrain. Les blancs de terrain ont été exposés à l'air pendant que les capteurs étaient constitués. Les capteurs ont été montés de la façon suivante :

LDPE : Un capteur passif à proprement parler était composé de 6 bandelettes de 3x30 cm (expériences n°1 à 4) ou de 2 bandelettes de 9 x 30 cm (expériences n°5 et 7). Lors des expériences

⁹⁴ Dans ces expériences, 32 bandelettes de chacun polymères ont été chargée avec des PRCs.

⁹⁵ Dans cette expérience, 76 bandelettes LDPE et 102 bandelettes SR ont été chargée avec des PRCs.

⁹⁶ Les PRCs ayant les K_{SW} les plus faibles sont fortement dissipés lors de l'exposition sur le terrain. Il est donc nécessaire de charger de plus grandes quantités de ceux-ci sur les capteurs pour que la concentration restante en fin d'échantillonnage soit quantifiable.

⁹⁷ Ces deux PRCs ont été ajoutés lors de l'expérience n°7 afin de mieux couvrir la plage de log K_{SW} de 3.5 à 5.5 (comme suggéré par Smedes and Booij, 2012).

⁹⁸ La quantité de PRCs chargée sur les bandelettes SR est environ 2/3 fois plus faible que celle ajoutée sur les bandelettes LDPE car 10 des 30 cm des bandelettes de LDPE sont coupées et jetées avant extraction (voir chapitre 7.2.4) alors que l'entier des bandelettes SR est extrait.

initiales (expériences n°1 à 4), les bandelettes ont été nouées sur un fer à béton en renforçant le nœud à l'aide d'un fil de fer. Lors des expériences suivantes, les bandelettes étaient fixées à des tiges filetées (diamètre : 5 mm) en enroulant le bout des bandelettes autour des tiges, en fixant celles-ci avec des agrafes et les assurant avec des écrous. Pour l'expérience n°5 (système de canaux), deux tiges filetées avec chacune une bandelette (constituant ainsi un capteur) étaient maintenues côte à côte par une pièce en plexiglas (avec trois autres capteurs, voir Figure 16a). Pour l'expérience n°7 (rivière et rejets), une tige filetée avec deux bandelettes (constituant ainsi un capteur) était fixée à un fer à béton (voir Figure 16c).

SR : Un capteur passif à proprement parler était composé de 2 bandelettes de 9 x 20 cm. Les bandelettes ont été fixées à des tiges filetées (diamètre : 5 mm) en passant les tiges à travers les trous réalisés dans les bandelettes. Les bandelettes ont été maintenues en place en utilisant des écrous. Pour l'expérience n°6 (système de canaux), deux tiges filetées (avec chacune une bandelette) étaient maintenues côte à côte avec une pièce en plexiglas (voir Figure 16b). Pour l'expérience n°7 (rivière et rejets), une tige filetée avec deux bandelettes était fixée à un fer à béton (voir Figure 16d).

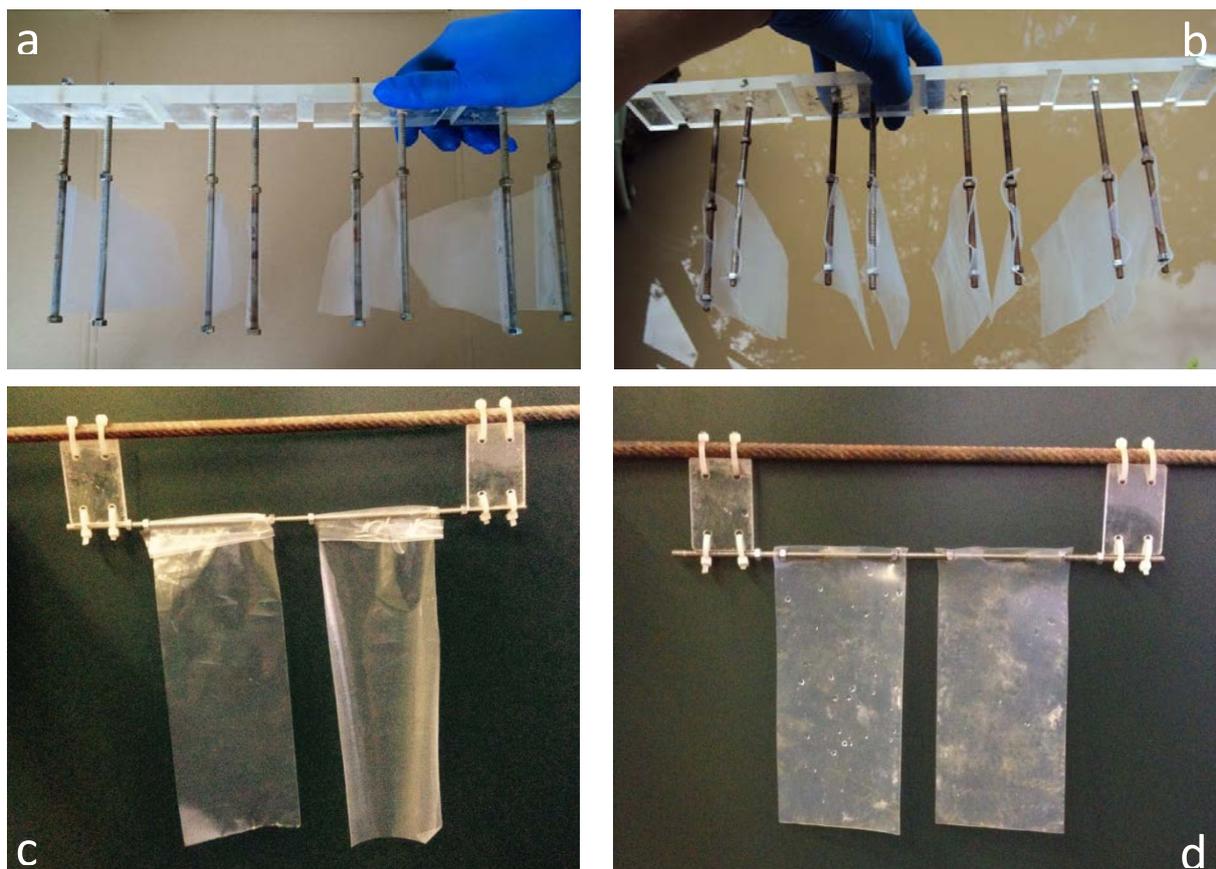


Figure 16 : Fixations des bandelettes LDPE (a et c) et SR (b et d) respectivement lors des expériences n°5 et 6 (système de canaux, photographies du haut) et de l'expérience n°7 (rivière et rejets, photographies du bas).

Lors des expériences réalisées dans le système de canaux (expériences n°5 et 6), les pièces de plexiglas ont été fixées sur les canaux (voir chapitre 7.4.2). Dans les autres expériences, les fers à béton ont été plantés verticalement dans le lit de la rivière ou été maintenus avec des cordes dans les rejets. Excepté pour l'expérience de cinétique (expérience n° 4), les capteurs ont été exposés six semaines (les blancs de méthode et les contrôles de procédure étant quant à eux conservés au congélateur pendant ce temps). Les détails sur les sites d'échantillonnage et sur les mesures réalisées sur le terrain (vitesse, température et débit) sont donnés, pour chaque expérience, au chapitre 7.4.

A la fin de la période d'échantillonnage, les capteurs sont retirés de l'eau et les bandelettes sont coupées au niveau du nœud (expériences n° 1 à 4) ou détachées de la tige filetée en retirant les écrous (expériences n° 5 à 7)⁹⁹. Les bandelettes ont été récupérées dans des récipients en aluminium (un récipient par capteur). En arrivant au laboratoire, les bandelettes ont été rincées rapidement avec de l'eau Milli-Q. Elles ont ensuite été séchées à l'air aux côtés des blancs de terrain (expériences n°1 à 4) ou en utilisant des papiers mouchoirs non pelucheux (expériences n° 5 à 7)¹⁰⁰. Une fois sèches, les bandelettes ont été conservées au congélateur jusqu'au jour de l'extraction.

7.2.4 Extraction des polluants

Toute la vaisselle était nettoyée au préalable avec de l'acétone et de l'hexane. Les « blancs de terrain » et les « contrôles de préparation » ont subi les mêmes étapes que les bandelettes déployées. De plus, trois « blancs de procédures » ont été réalisés lors des expériences n° 5 à 8 en effectuant les mêmes étapes, mais sans bandelettes (vérification de l'absence de contamination au laboratoire).

LDPE : Sur un support protégé par une feuille d'aluminium, les bandelettes de LDPE d'un capteur ont été coupées à 20 cm de longueur à l'aide d'un cutter (les 10 cm de bandelettes où se situent les agrafes ont été jetés).

SR : L'entier des bandelettes SR est gardé pour l'extraction.

Les bandelettes sont pesées, puis, les bandelettes sont coupées en lamelles¹⁰¹ (d'environ 1 cm de largeur) à l'aide de ciseaux. Les lamelles provenant d'un capteur (360 cm²) ont été placées dans un Soxhlet de 100 mL équipé d'une cartouche dont le fritté a été protégé par 0.5-1 cm de sulfate de

⁹⁹ Lors de l'expérience n°7, le biofilm formés sur les bandelettes a été enlevé en utilisant l'eau du site d'échantillonnage (comme suggéré par Smedes and Booiij (2012)).

¹⁰⁰ Les bandelettes ont été séchées avec du papier pour minimiser le temps d'exposition à l'air du laboratoire et les risques de contaminations. Cette question est traitée au chapitre 8.

¹⁰¹ La découpe des bandelettes en lamelles a été réalisée afin d'être sûr que l'entier des bandelettes est submergé par le solvant lors de l'extraction Soxhlet.

sodium. Un millilitre de la solution de surrogate (25 ng mL⁻¹) de PCB 189 (expériences n°1 à 4) ou de iPCBs ¹³C (expériences n°5 à 7) a été ajouté directement sur les bandelettes.

LDPE : L'extraction au Soxhlet a été réalisée pendant 16h avec du dichlorométhane (150 mL).

SR : L'extraction au Soxhlet a été réalisée pendant 24h avec du méthanol (150 mL).

7.2.5 Purification des extraits

Un échange de solvant a d'abord été réalisé :

LDPE : en ajoutant 2-3 mL d'hexane dans chacun des ballons contenant les 150 mL de dichlorométhane, puis en évaporant jusqu'à un volume d'environ 1 mL à l'aide d'un rotavapor (température de 40°C et pression de 850 mbar).

SR : en évaporant le méthanol contenu dans les ballons de 150 mL jusqu'à un volume d'environ 1-2 mL à l'aide d'un rotavapor (température de 40°C et pression de 335 mbar), puis en ajoutant 50 mL d'hexane et en évaporant jusqu'à un volume d'environ 1 mL (même conditions de température et pression).

Puis, afin de retirer les composés polaires, les extraits (hexane) ont subi une purification au **Florisil** (voir chapitre 3.2). La préparation de celui-ci a été réalisée la veille de la purification, en le chauffant 2 h à 640°C (activation), en le refroidissant à 130°C pendant 1 h puis au dessiccateur jusqu'à température ambiante et en le désactivant avec 4% masse/masse d'eau sous agitation pendant 30 min. Le jour de l'analyse, les colonnes de chromatographie (30 cm de long et 1 cm de diamètre) préalablement équipées d'un manchon en laine de verre ont été remplies avec de l'hexane, 5 g de Florisil et 4 g de sulfate de sodium anhydre. Après avoir quantitativement transféré les extraits dans les colonnes, 50 mL d'hexane ont été utilisés pour l'élution. Les extraits (purifiés des composés polaires) ont alors été récupérés dans un ballon en cœur de 100 mL et réduits au rotavapor jusqu'à un volume d'environ 1 mL (température de 40°C et pression de 350 mbar).

Afin de retirer les composés organiques interférents, les extraits ont subi une purification à l'acide sulfurique. Pour ce faire, les extraits ont été transférés quantitativement dans des tubes à centrifuger et 1 mL d'acide sulfurique concentré a été ajouté dans chacun de ceux-ci. Les tubes ont été secoués vigoureusement, puis centrifugés à 3000 t min⁻¹ pendant 10 min. Le surnageant a été transféré dans des vials GC et réduit à un volume de 0.5 mL sous flux d'azote. Ensuite, 1.2 mL d'hexane a été ajouté dans chacun des tubes qui ont été à nouveau secoués et centrifugés. Puis, l'hexane a été transféré dans les vials GC et réduit à un volume de 0.5 mL (flux d'azote). Pour finir, 0.8 mL d'isooctane ont été

ajoutés dans chacun des vials et le tout a été réduit à un volume de 0.3 mL. Les extraits ont alors été transférés dans des vials GC avec insert et ont été conservés au congélateur (-20°C) jusqu'à l'analyse.

7.2.6 Analyse GC-MS(MS)

Pour les expériences initiales (expériences n°1 à 4), l'analyse a été réalisée avec un GC-MS de chez Agilent Technologies (un GC « 7890A GC System » couplé avec un MS « 5975C inert XL MSD »). Deux microlitres de l'échantillon ont été injectés à 250°C en mode splitless. L'hélium a été utilisé comme gaz porteur à un flux constant (1 mL min⁻¹) avec une colonne HP-5MS (30 m x 0.25 mm, id 0.25 µm). La température du programme débutait à 50°C (2 min), augmentait à 100°C (15°C min⁻¹), puis à 290°C (10°C min⁻¹) et y était maintenue pendant 15 min. Le MS opérait en mode SIM avec un ion pour la quantification et deux ions pour la qualification par classe de chloration. La température de la ligne de transfert, de la source et du quadrupole a été fixée respectivement à 300°C, 230°C et 150 °C.

Pour les expériences suivantes (expériences n°5 à 8), l'analyse a été réalisée avec un GC-MS/MS de chez Thermo Scientific (un GC « Trace 1310 » couplé avec un MS/MS « TSQ Quantum XLS Ultra »). Deux microlitres de l'extrait ont été injectés à 280°C en mode splitless. L'hélium a été utilisé comme gaz porteur et l'argon comme gaz de collision. Tous les extraits ont été injectés d'abord sur une colonne ZB-5MS (60 m x 0.25 mm, id 0.25 µm) à un flux constant (1.5 mL min⁻¹). La température du programme débutait à 80°C (0.5 min), augmentait à 160 °C (20°C min⁻¹), puis à 300°C (4°C min⁻¹) et y était maintenue pendant 10 min. Le MS opérait en impact électronique à -70eV dans le mode SRM. Pour chaque congénère de PCB, deux transitions SRM ont été utilisées (une pour la quantification et une autre pour la qualification). La température de la ligne de transfert et de la source a été fixée respectivement à 290°C et 250°C. Pour confirmer les identifications de pics, tous les extraits ont été injectés sur une colonne ZB-XLB (20 m x 0.18 mm, id 0.18 µm) à un flux constant de 1.2 mL min⁻¹. La température du programme commençait à 80°C (0.5 min), augmentait à 170°C (60°C min⁻¹), puis à 300°C (7°C min⁻¹) et y était maintenue pendant 9.5 min. Tous les autres paramètres étaient identiques à ceux utilisés pour les injections sur la colonne ZB-5MS.

Pour quantifier les PCBs dans les échantillons, une courbe de calibration a été réalisée tous les six échantillons. Cette courbe de calibration a été construite à partir des chromatogrammes obtenus pour les solutions de iPCBs allant de 0.5 à 450 ng mL⁻¹ en normalisant les aires des iPCBs par leur équivalents marqués au ¹³C (ou par le PCB189 pour les expériences initiales). La masse¹⁰² de chacun des congénères présente dans l'extrait a ensuite été calculé à l'aide de la formule suivante :

$$M_{PCB} = M_{surrogate} \frac{\frac{A_{PCB}}{A_{surrogate}} - b}{a} \quad (26)$$

- M_{PCB} est la masse du PCB présente dans l'échantillon
- $M_{surrogate}$ est la masse du surrogate ajoutée avant extraction dans l'échantillon
- A_{PCB} est l'aire du PCB sur le chromatogramme de l'échantillon
- $A_{surrogate}$ est l'aire du surrogate sur le chromatogramme de l'échantillon
- a et b sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la courbe de calibration

Pour extraire les données de dissipation, les aires des PRCs mesurées sur les chromatogrammes des échantillons et des « contrôles de procédure » ont été normalisées par les aires des surrogates (ayant le degré de chloration le plus proche). Pour déterminer les fractions retenues de PRCs, les aires (normalisées) des PRCs des échantillons ont été divisées par les aires (normalisées) des PRCs des « contrôles de procédure ». Ces données de dissipation ont été exploitées à l'aide des méthodes par « NLS » et « 80/20 » décrites au chapitre 4.5.3.

¹⁰² Pour exprimer les résultats en concentration C_s (masse de PCB par masse de capteur), la masse moyenne des blancs de terrain et des contrôles de procédure a été utilisée.

7.3 Méthode générale - MESCO

La méthode générale pour les MESCO était constituée de quatre étapes principales. Contrairement au LDPE et au SR, l'étape de purification n'était pas nécessaire étant donné que les Twisters peuvent être directement désorbés dans le GC. La phase de chargement avec des PRCs n'a quant à elle pas été réalisée dans ce travail d'étude.

7.3.1 Préparation des capteurs

Les Twisters ont été conditionnés en les chauffant pendant 180 min à 280°C avec un flux d'azote d'environ 100 mL min⁻¹. Ils ont ensuite été conservés dans des vials au réfrigérateur jusqu'au jour du déploiement.

7.3.2 Déploiement

Le jour du déploiement, les MESCO ont été assemblés au laboratoire en plaçant les Twisters dans les membranes de dialyse (1,8 x 3 cm) remplies avec 3 mL d'eau bidistillée et scellées aux deux bouts avec les fermetures Spectra Por de 35 mm. Chacun de ces assemblages était à proprement parler un capteur. Ils ont été transportés sur les lieux dans des bouteilles ambrées avec de l'eau bidistillée pour prévenir le séchage des membranes de dialyse.

Sur site, un MESCO a été utilisé comme blanc de méthode (en l'exposant à l'air du terrain pendant que les montages étaient réalisés). Trois MESCO ont été fixés dans un dispositif de protection en acier inoxydable à l'aide d'attaches en plastique. Les dispositifs ont été fixés dans le lit de la rivière à l'aide de tiges métalliques et ont été exposés pendant six semaines (le blanc de terrain étant conservé au réfrigérateur pendant ce temps-là). A la fin de la période d'échantillonnage, les MESCO ont été transportés au laboratoire dans des bouteilles ambrées. Les Twister ont été retirés des membranes et conservés au réfrigérateur jusqu'au jour de l'extraction.

7.3.3 Extraction des polluants

Les stir bars ont été désorbés thermiquement en utilisant un désorbeur thermique TDU (Gerstel) connecté à un injecteur à froid CIS-4 injector (Gerstel). L'appareil était équipé d'un MutliPurposeSampler (Gerstel) gérant de façon automatisée la désorption thermique de 98 stir bars. Les paramètres utilisés pour la désorption thermique (TD), sont donnés dans le Tableau 13. Le choix des valeurs retenues est discuté à l'annexe 5.2.

Tableau 13 : Paramètres de la désorption thermique pour la SBSE-TD/GC-MS

TDU	<i>Température initiale de 30°C Rampe de 90°C min⁻¹ de 30°C à 300°C Isotherme de 10 min à 300°C Mode splitless Flux de désorption de 23 mL min⁻¹ et pression du Vent de 7psi.</i>
CIS-4	<i>Température initiale de -10°C Rampe de 12°C s⁻¹ de -10°C à 300°C Isotherme de 5min à 300°C Mode splitless</i>

7.3.4 Analyse instrumentale

La quantification a été effectuée sur un GC-MS de chez Agilent Technologies (un GC « 7890A GC System » couplé à un MS « Agilent Technologies 5975C inert XL MSD »). La méthode analytique est la même que celle décrite pour le LDPE et le SR (chapitre 7.2.6, méthode GC-MS). Vu qu'une injection liquide n'est pas réalisable lorsque le TDU est installé, la courbe de calibration a été réalisée en injectant les standards sur la laine de verre contenue dans des tubes à désorption.

7.4 Méthode générale – échantillonnage actif

Lors de l'expérience n°7, un échantillonnage actif a été réalisé en parallèle à l'échantillonnage passif. La méthode utilisée pour filtrer les échantillons d'eau et réaliser l'extraction sur phase solide est décrite ci-dessous.

De la résine XAD-2 (300g) a été nettoyée par extractions successives au Soxhlet avec du dichlorométhane, de l'hexane, du méthanol, de l'acétone et de l'eau milli-Q (24 h avec chaque solvant). Une colonne en verre (0.8 m de long, 50 mm de diamètre) a été remplie avec de l'eau milli-Q et la résine XAD-2 (sur une hauteur de 0.3 m). L'excès d'eau a été retiré (sans assécher la phase) et 2 mL de la solution de surrogate (iPCBs ^{13}C à 25 ng mL^{-1}) ont été ajoutés sur la résine XAD-2. De l'eau milli-Q (500 mL) a été passée à travers la colonne et un volume suffisamment a été gardé dans la colonne pour couvrir la résine. Les échantillons d'eau collectés par l'échantillonneur automatique lors de l'expérience n°7 (voir chapitre 7.5.3) ont été filtrés tous les 2-3 jours avec un à deux filtres GF/F $0.7 \mu\text{m}$ (séchés auparavant à 250°C pendant 12 h et pesés). Pour ce faire, une pression positive a été appliquée sur un système de filtre NBC (Merck Millipore, Allemagne) maintenu directement sur le haut de la colonne XAD-2. Une fois filtrée, l'eau a été directement extraite sur la résine. A chaque extraction, suffisamment d'eau a été conservée dans la colonne afin de toujours couvrir la résine. Entre chaque extraction, la colonne XAD-2 a été conservée au réfrigérateur (4°C). Les filtres quant à eux ont été conservés au congélateur (-20°C). A la fin de l'expérience, 1 mL de solution de surrogate (iPCBs ^{13}C à 25 ng mL^{-1}) a été ajouté sur les filtres et ceux-ci ont été séchés à 40°C pendant 16 h. Les filtres et la résine XAD-2 ont été extraits au Soxhlet en utilisant dans chaque cas 1.5 L d'acétone/hexane 50 :50 pendant 24 heures à 70°C . Etant donné que l'extrait de la phase XAD-2 contenait de l'eau, la phase d'hexane a été séparée de celle-ci (et de l'acétone) à l'aide d'une ampoule à décanter. La phase d'eau a été extraite trois fois avec 250 mL d'hexane. De l'hexane a également été utilisée pour extraire les PCBs potentiellement adsorbés sur les parois de la bouteille en verre utilisée pour récupérer l'eau sur le terrain. Ces extraits ont été combinés au 1.5 L d'hexane de l'extraction au Soxhlet. Les extraits des filtres et de la résine XAD-2 ont tous deux été réduits à 1 mL et ont subis les mêmes étapes de purification (Florisil et H_2SO_4) et d'analyses (GC-MS/MS) que les extraits des capteurs (voir chapitre 7.2).

7.5 Expériences réalisées pour la vérification des hypothèses

Les expériences réalisées lors de ce travail de doctorat sont listées dans le tableau 14. Les méthodes générales décrites aux chapitres 7.2 et 7.3 ont été utilisées pour toutes ces expériences. Les spécificités de chaque expérience sont brièvement décrites aux chapitres 7.5.1 à 7.5.4. Plus de détails peuvent être obtenus dans les articles publiés dans des journaux scientifiques (référéncés dans le Tableau 14).

Tableau 14 : Expériences réalisées lors du travail de recherche (avec année de réalisation) et références aux articles publiés dans des journaux scientifiques à comité de lecture.

Expériences initiales

n°1 : premier screening (2011)	(Estoppey et al., 2015)
n°2 : suivi sur une année (2012-2013)	(Schopfer et al., 2014)
n°3 : cinétique (2012)	
n°4 : études de deux rejets (2012)	(Estoppey et al., 2015)

Expériences réalisées dans un système de canaux

n°5 : influence de la vitesse sur les capteurs LDPE (2013)	(Estoppey et al., 2014; 2015)
n°6 : influence de la vitesse sur les capteurs SR (2013)	(Estoppey et al., 2014)

Expérience réalisée à de multiples sites dans une rivière et des rejets

n°7 : co-déploiement de capteurs LDPE et SR (2014)	(Estoppey et al., 2016b)
--	--------------------------

Participation à un inter-laboratoire

n°8 : mesure des iPCBs et PRCs (SR) et calculs des TWA (2014-2015)	Quasimeme 2014
--	----------------

Excepté l'expérience n°8 (inter-laboratoire), toutes les expériences ont été réalisées, in-situ, dans la Venoge et ses affluents. Cette rivière présentait l'avantage d'avoir déjà été sujette à des études qui ont montré des teneurs en PCBs type dioxines dans les poissons supérieures aux teneurs acceptées par l'UE (Schmid et al., 2010) . De plus, elle présentait l'avantage d'être à proximité du site UNIL/EPFL. Les caractéristiques et la situation de la Venoge sont données respectivement dans le Tableau 15 et la Figure 17.

Tableau 15 : Caractéristiques de la Venoge.

Source	L'Isle (pied du Jura)
Embouchure	Lac Léman
Longueur	36 km
Débit moyen	4.3 m ³ s ⁻¹
Aire du bassin versant	237 km ²

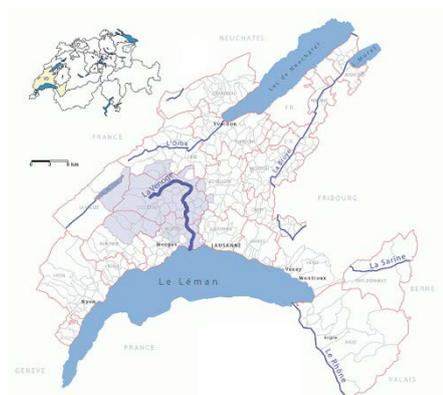


Figure 17 : Situation de la Venoge (Messieux, 2009).

7.5.1 Expériences initiales

Ces expériences initiales (expériences n° 1 à 4) ont été réalisées avec des capteurs LDPE et MESCO (non chargées en PRCs). Lors de ces expériences, les capteurs ont été déployés dans la rivière et dans des rejets. Les branches et feuilles prises dans les fers à béton ont été enlevées chaque semaine et les vitesses et températures ont été mesurées à l'aide d'un anémomètre thermomètre (Flowatch, JDC Electronic SA, CH).

Expérience n°1 : Premier screening

Un screening a été réalisé entre le 12 octobre et le 23 novembre 2011 dans la Venoge avec des capteurs LDPE. Dix-huit points d'échantillonnage ont été définis en aval et en amont de dix sources potentielles ainsi que dans leurs rejets quand cela était possible (voir carte en annexe 8.1).¹⁰³ Un capteur LDPE a été placé à chaque site d'échantillonnage pendant six semaines. Parallèlement, six capteurs MESCO ont été immergés dans le Rosey (un affluent de la Venoge), peu avant son embouchure (site n°2b sur la carte en annexe 8.1). Trois d'entre eux ont été retirés après deux semaines et les trois autres ont été laissés six semaines. Lors de ce screening, les débits des rejets n'ont pas été mesurés.

Expérience n°2 : Suivi sur une année

Du 23 janvier 2012 au 18 janvier 2013, semaine après semaine, des capteurs LDPE ont été placés en aval de la zone industrielle de Bussigny (carte en annexe 8.2) et ont été retirés après six semaines. Jusqu'au 11 mai 2012, un capteur était immergé chaque semaine, puis à partir du 18 mai 2012 deux capteurs ont été immergés à chaque fois.

Expérience n°3 : Cinétique

Une expérience de cinétique a été réalisée entre le 23 janvier et le 30 mars 2012. Treize capteurs LDPE ont été immergés, en même temps, en aval de la zone industrielle de Bussigny (voir carte annexe 8.2). Ils ont été retirés, un à un, après 1, 2, 4, 7, 14, 18, 25, 32, 39, 46, 53, 60 et 67 jours.

Expérience n°4 : Etudes de deux rejets

Entre le 14 septembre et le 2 octobre 2012, deux rejets ont été étudiés plus en détail. Il s'agit du rejet de la STEP de Bussigny et celui du bassin de décantation recevant les eaux claires d'une entreprise traitant des déchets métalliques. Deux capteurs LDPE ont été installés dans chacun des

¹⁰³ Dans ce premier screening, pour ne pas multiplier le nombre de capteurs, certains sites ont joué le rôle du site en aval d'une source suspectée et en même temps le rôle du site en amont de la source suspectée suivante.

rejets ainsi qu'en amont et aval dans la Venoge (voir carte annexe 8.3). Dans la rivière, les capteurs ont été placés proche des deux rejets (30 à 100 m) pour pouvoir exclure d'autres rejets visibles entre les sites amont et aval. Les capteurs ont été déployés six semaines. Le débit de la STEP a été obtenu du service d'exploitation alors que celui du bassin de décantation a été estimé hebdomadairement en mesurant le temps nécessaire pour remplir un volume connu.

7.5.2 Expériences réalisées dans un système de canaux

Afin d'évaluer l'influence de la vitesse sur la capture des polluants et sur le relargage des PRCs, un système de canaux (adapté de Vermeirssen et al. (2008)) a été installé aux abords de la Venoge au niveau d'un seuil situé à 1.5 km de l'embouchure (voir Figure 18a et carte en annexe 8.4). Le système de canaux a été monté sur un panneau de coffrage (2.5 m de long, 0.5 m de largeur) supporté par six pieds de hauteur ajustable. Le panneau de coffrage a été placé 1.5 m en dessous du niveau de l'eau. Par siphonage, trois tuyaux en PVC (51 mm de diamètre) délivraient l'eau de la rivière à un bac en plexiglas (0.70 x 0.40 x 0.45 m) situé à une des extrémités du panneau de coffrage (voir Figure 18b). Au fond du bac, quatre ouvertures (51 mm de diamètre) permettaient d'alimenter en eau quatre canaux en plexiglas (2 m de long, 0.09 m de large et 0.15 m de haut) placés sur le panneau de coffrage. Sur chaque ouverture était vissé un bouchon en PVC avec un trou en son centre. Chacun des quatre bouchons avait un trou de diamètre différent afin d'obtenir quatre débits différents. Ces débits ont été maintenus constants grâce au trop-plein situé au haut du bac en plexiglas (maintenant la hauteur d'eau à 0.30 m dans le bac). Les extrémités des canaux du côté du bac étaient complètement fermées. A l'autre bout, les extrémités des canaux étaient fermées par des portillons équipés de guillotines permettant d'ajuster la hauteur d'eau dans chaque canal. Les portillons ont été ajustés de façon à avoir une hauteur d'eau minimale de 0.09 m. Lors des différentes expériences, trois capteurs ont été placés dans chacun des canaux, en étant positionnés les uns derrière les autres (Figure 18c). Pour que les trois capteurs subissent les mêmes conditions durant les six semaines de déploiement, ils ont subi des rotables chaque semaine (au total chaque capteur a passé deux semaines dans chaque position). Les vitesses de l'eau dans les canaux ont été déterminées à partir des débits et des sections des canaux. Ces mesures de vitesse ont été confirmées par des mesures réalisées avec un anémomètre et la mesure du temps mis par une particule pour parcourir une distance de 1 m.



Figure 18 : Site de la Venoge où le système de canaux a été installé (a), système de siphon pour alimenter le système de canaux (b) et déploiement des capteurs dans les canaux (c).

Expérience n°5 : Influence de la vitesse sur les capteurs LDPE

Expérience n°5a : Une première expérience dans les canaux a été réalisée avec les capteurs LDPE du 11 mars au 22 avril 2013. Les diamètres des trous dans les bouchons PVC du bac en plexiglas étaient de 24, 30, 34 et 42 mm. Ceci correspondait à des débits de 0.66, 1.41, 2.28 et 3.13 L s⁻¹ et des vitesses moyennes de 6.3, 13.1, 28.4 et 37.0 cm s⁻¹.

Expérience n°5b : Une deuxième expérience dans les canaux a été réalisée avec des capteurs LDPE du 17 juin au 29 juillet 2013. La vitesse la plus faible a été réduite (diamètre du trou dans le bouchon PVC de 10 mm au lieu de 24 mm) par rapport à l'expérience n°5a. De plus, les hauteurs d'eau dans les canaux ont été légèrement adaptées. Les vitesses moyennes lors de cette expérience étaient de 1.6, 12.9, 25.7 et 35.8 cm s⁻¹.

Expérience n°6 : Influence de la vitesse sur les capteurs SR

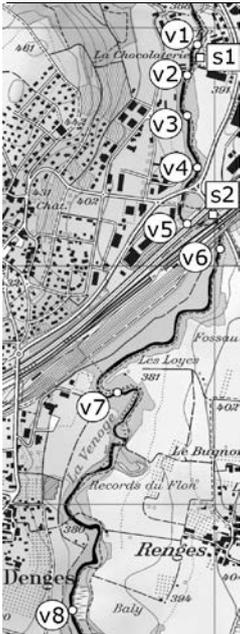
Du 9 août au 20 septembre 2013, des capteurs SR ont été installés dans les canaux. Lors de cette expérience, les vitesses moyennes dans les canaux étaient de 1.9, 8.0, 20.1 et 37.7 cm s⁻¹.

7.5.3 Expérience réalisée à de multiples sites dans une rivière et des rejets

Expérience n°7 : Co-déploiement de capteurs LDPE et SR

Du 23 mai au 4 juillet 2014, des capteurs SR et LDPE ont été installés dans les rejets de la STEP de Bussigny (s1) et dans le rejet du bassin de décantation recevant les eaux claires d'une entreprise traitant des déchets métalliques (s2). Dans la rivière, les capteurs ont été déployés en amont de ces deux sites (v1 et v5) et à plusieurs distances en aval (v2 à v5 et v6 à v8, voir Tableau 16). A chaque site, trois capteurs de chaque polymère ont été immergés. Afin de vérifier que des petits rejets (tuyaux, canalisation et ruisseaux) situés entre les sites v1 et v8 ne relâchaient pas de charges significatives de PCBs dans la Venoge, un capteur SR a été installé dans chacun d'eux (x1 à x13, voir annexe 8.5). Tous les 3-5 jours, la vitesse de l'eau et la température ont été mesurées (MiniWater20, Schiltknecht, CH) et les branches et feuilles qui étaient pris dans les fers à béton ont été enlevées. Les débits des petits rejets (s2 et x1 à x13) ont été estimés en mesurant le temps nécessaire pour remplir des contenants de volumes connus. Les débits de la STEP et de la Venoge ont été obtenus respectivement du service d'exploitation et de la station hydrologique (au site v6). Les débits aux différents sites de la Venoge ont été obtenus en additionnant/soustrayant les débits des rejets à celui de la rivière mesuré au site v6. En plus de l'échantillonnage passif, 200 mL d'eau ont été prélevés chaque heure par un échantillonneur automatique (ISCO, 6712FR) au site v6 durant les six semaines. L'eau a été collectée dans une bouteille en verre de 20 L. Chaque 2-3 jours, la bouteille a été apportée au laboratoire pour effectuer une filtration des matières en suspension suivi d'une extraction sur phase solide (voir chapitre 7.4).

Tableau 16 : Sites d'échantillonnage de l'expérience n°7.

	Site	Distance à v1 [m]
	v1	0
	s1 - STEP	10
	v2	160
	v3	310
	v4	510
	v5	760
	s2 - Bassin	900
	v6	1050
	v7	2050
	v8	3650

7.5.4 Participation à un inter-laboratoire

Expérience n°8 : Mesure des iPCBs et PRCs (SR) et calculs des TWA

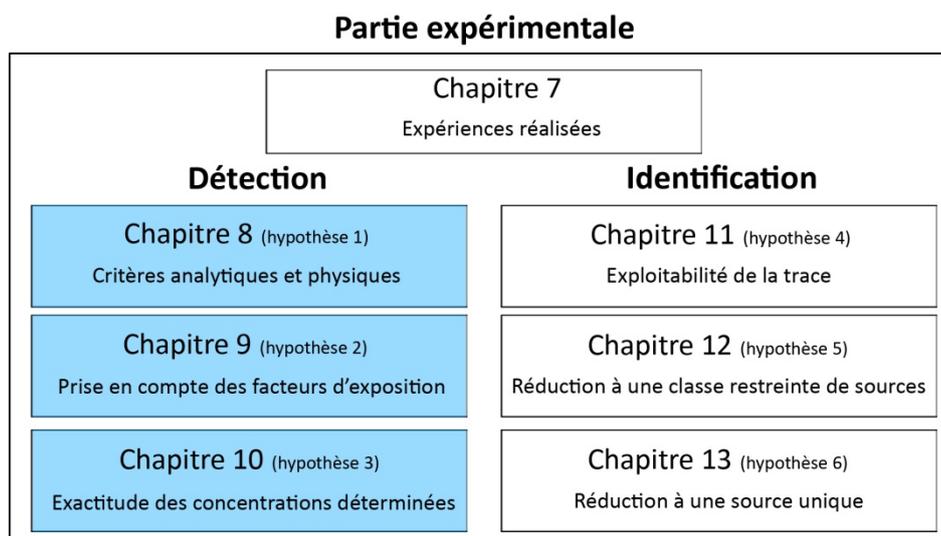
Du 20 octobre 2014 au 31 janvier 2015, la participation à l'inter-laboratoire « Quasimeme Laboratory Performance Study on passive sampling » a permis de tester certains aspects de la méthode. Cet inter-laboratoire portait sur les polluants hydrophobes dans des bandelettes de SR AlteSil (même SR que celui utilisée lors de ce travail de thèse).

La première partie de l'inter-laboratoire évaluait la capacité des laboratoires à quantifier correctement les PCBs présents dans des bandelettes SR et à semi-quantifier les PRCs (détermination des fractions retenues). Selon le protocole reçu (voir annexe 9.1), les organisateurs ont pré-extrait les bandelettes au Soxhlet et les ont chargées avec des PRCs (le biphenyl-D10 et les PCBs 1, 2, 3, 10, 14, 21, 30, 50, 55, 78, 104, 145, 204). Trois des bandelettes reçues ont été exposées pendant 91 jours dans les eaux d'une rivière aux Pays-Bas et trois autres étaient des contrôles de procédure (bandelettes non-déployées). La méthode générale décrite au chapitre 7.2 a été utilisée pour traiter les bandelettes SR de cet inter-laboratoire. Une modification a toutefois été apportée au niveau de la purification. En effet, étant donné que les hydrocarbures polycycliques étaient également inclus dans cet inter-laboratoire, la purification à l'acide n'était pas envisageable. Il a été décidé de réaliser une purification avec des colonnes silicagel-alumine à la place des purifications au Florisil et à l'acide. Elle a été faite dans les mêmes colonnes en verre que celles utilisées pour le Florisil. L'alumine a été activée durant 12 heures à 400°C alors que le silicagel a été activé durant 12 heures à 180°C. Ensuite, ces poudres ont été désactivées en ajoutant 5 % w/w d'eau milli-Q. Elles ont été agitées 20 min à l'agitateur tangentiel, puis laissées reposer deux heures. Six grammes de silicagel et six grammes d'alumine ont été utilisés. L'élution a été faite avec 20 mL d'hexane, 20 mL d'un mélange volumétrique 95:5 d'hexane : dichlorométhane et 40 mL d'un mélange volumétrique 80:20 d'hexane : dichlorométhane. Toutes les fractions ont été combinées et réduites à 1.2 mL. La suite de la procédure était la même que celle décrite au chapitre 7.2 (méthode générale).

La deuxième partie de l'inter-laboratoire évaluait l'aptitude des laboratoires à déterminer les concentrations TWA à partir de données fournies par les organisateurs. Ces données étaient les masses de polluants et de PRCs mesurées dans des capteurs déployés et non-déployés, la masse du capteur, le temps d'exposition et la température (voir annexe 9.2). La méthode de calcul à utiliser était celle décrite par Smedes and Booij (2012). Il s'agissait de la méthode où l'ensemble des données de dissipation sont prises en compte à l'aide de la méthode par NLS (voir chapitre 4.5.3), méthode également utilisée au cours de ce travail de thèse.

PARTIE EXPERIMENTALE – section « détection »

Les trois prochains chapitres de ce manuscrit sont consacrés à l'évaluation des hypothèses concernant l'aspect de « détection » de l'approche mise en place dans ce travail. Il s'agit premièrement de vérifier que la méthode basée sur les capteurs passifs possède des **critères analytiques et physiques** suffisants pour (semi-)quantifier les PCBs dans l'eau d'une rivière (sensibilité, caractère intégratif, répétabilité, flexibilité et résistance). Les trois types de capteurs ont été évalués (LDPE, SR et MESCO). Deuxièmement, il s'agit de vérifier que la vitesse de l'eau est le **paramètre environnemental** qui fluctue le plus d'un site d'échantillonnage à l'autre (lors d'une investigation de sources de pollution) et de ce fait que son impact doit être corrigé pour effectuer des comparaisons de charges et de profils de PCBs entre les sites. Des **méthodes avec et sans PRCs** sont testées dans le but de déterminer quelle méthode offre le meilleur compromis entre la simplicité et l'efficacité de la correction. Finalement, il s'agit d'évaluer avec quelle **exactitude des concentrations moyennes pondérées dans le temps (TWA)** peuvent être fournies. Bien qu'une analyse quantitative ne soit pas indispensable pour l'identification de sources (une analyse semi-quantitative est, en effet, suffisante pour comparer des charges et des profils de PCBs entre sites), la portée des résultats est plus grande si des concentrations aqueuses peuvent être fournies aux autorités ou autres mandants.



8 Hypothèse 1 : L'approche possède des critères analytiques et physiques suffisants pour réaliser une analyse (semi-)quantitative des PCBs présents dans l'eau de rivière

8.1 Description de l'hypothèse 1

Comme exposé au chapitre 6, la phase de localisation des sources de PCBs nécessite de mettre en évidence des augmentations de charges et/ou des différences de profils entre les sites d'échantillonnage dans une rivière. La phase d'imputation, quant à elle, doit pouvoir montrer que de telles augmentations de charges et différences de profils sont dues aux charges et profils de PCBs rejetés par les sources de pollution. Pour ces deux phases de l'investigation (localisation + imputation), il est donc nécessaire de quantifier (ou du moins de semi-quantifier) les PCBs aux différents sites d'échantillonnage. Pour ce faire, la méthode basée sur l'utilisation des capteurs passifs et l'analyse par GC-MS(/MS) doit remplir un certain nombre de critères analytiques et physiques :

- i. **Sensibilité** : Par définition, les micropolluants sont présents à de très faibles concentrations dans l'environnement. Les PCBs étant hydrophobes, leurs concentrations dans l'eau sont d'autant plus faibles. Dans ce travail, il a été décidé d'évaluer si la méthode mise en place possède une limite de quantification (LOQ) suffisamment basse pour réaliser une analyse (semi-)quantitative des PCBs présents dans une rivière dont les poissons présentent des teneurs en PCBs supérieures au seuil de l'UE (8 pg TEQ/g PF, au début de cette étude)¹⁰⁴. L'appareillage analytique doit donc être capable de quantifier la masse de PCBs accumulée dans les capteurs (N_s) lors du déploiement de ces derniers dans une telle rivière. Pour ce faire, les capteurs doivent posséder un taux d'échantillonnage (R_s) qui soit suffisamment grand. Le temps d'échantillonnage (t) doit également être grand pour maximiser les chances d'avoir un N_s quantifiable, mais doit rester dans un ordre de grandeur qui permette de réaliser un échantillonnage intégratif (voir le critère « ii. Caractère intégratif » ci-dessous). Finalement, la procédure doit permettre de réduire au minimum la capture de PCBs ne provenant pas de l'eau (air, verrerie,...).

¹⁰⁴ « 8 pg TEQ/g PF » signifie 8 picogrammes d'équivalents toxiques par gramme de poids frais (pour la somme des dioxines-furanes et PCBs de type dioxines). Comme discuté au chapitre 2.1.4, le seuil était de 8 pg TEQ/g PF jusqu'au 1^{er} janvier 2012 (basé sur les TEF_{OMS-98}), puis il a été modifié à 6.5 pg TEQ/g PF (basé sur les TEF_{OMS-05}). Etant donné que ce sont sur les données de Schmid et al. (2010) que s'est basé le choix de la rivière (Venoge), le seuil utilisé par ces auteurs est indiqué dans le texte (8 pg TEQ/g PF).

- ii. **Caractère intégratif** : Les rejets de certaines sources de pollution peuvent ne pas être constants. Il est donc important que les variations de concentrations de PCBs dans l'eau (C_w) puissent être prises en compte par les capteurs passifs. Pour ce faire, il est nécessaire que le temps d'échantillonnage (t) soit sélectionné de façon à ce que l'absorption se fasse dans le domaine linéaire (intégratif).
- iii. **Répétabilité** : Plus la variabilité des concentrations obtenues au sein d'un même site (intra-variabilité) est faible, plus il est aisé de mettre en évidence une petite différence de charges ou de profils de PCBs entre deux sites (inter-variabilité). Ainsi, la méthode doit être suffisamment répétable pour que de faibles différences de charges ou de profils de PCBs révélées entre les sites soient statistiquement significatives. Il est nécessaire de faire la distinction entre la variabilité liée au processus même d'utilisation des capteurs passifs (homogénéité des lots de polymères, prise en compte des pertes de composés cibles par les standards internes,...) et la variabilité due aux différences de conditions environnementales au sein d'un même site.
- iv. **Flexibilité** : Etant donné que certains sites d'échantillonnage sont difficiles d'accès, que certains capteurs sont placés dans le lit de la rivière alors que d'autres sont installés dans des canalisations bétonnées, la méthode doit offrir une grande souplesse.
- v. **Résistance** : Pour que la méthode soit applicable en routine avec des débits qui peuvent fortement varier selon les conditions météorologiques et le type de cours d'eau/de canalisations, il est important que les capteurs soient suffisamment résistants pour des périodes d'échantillonnage de plusieurs semaines, voire plusieurs mois. Une distinction a été faite entre la résistance du support et la résistance du capteur passif à proprement parler (les bandelettes dans le cas du LDPE et du SR, la membrane et le stir bar dans le cas du MESCO).

8.2 Vérification de l'hypothèse 1 pour les capteurs LDPE et SR

8.2.1 Sensibilité

Les **LOQ** ont été déterminées à partir des « blancs de terrains » lors des expériences initiales sans PRCs (expériences n°1 à 4) et à partir des « contrôles de préparation » lors des expériences réalisées avec des PRCs (expériences n°5 à 7)¹⁰⁵. Sur les chromatogrammes obtenus à partir de ces capteurs, les aires des pics présents au temps de rétention des iPCBs ont été intégrées et les concentrations ont été déterminées à l'aide de la courbe de calibration¹⁰⁶. Les moyennes (μ) et écarts-types (σ) de ces concentrations ont été calculés et les LOQ ont été déterminées en utilisant $\mu+10\sigma$. Elles sont données dans le Tableau 17 pour les capteurs LDPE (en ngPCB/gLDPE).

Tableau 17 : Limites de quantification (LOQ) déterminées lors des expériences n°1 à 5 et 7. Les *valeurs en italique* sont les LOQ déterminées à partir d'aires plus faibles que l'aire du standard de calibration le plus bas (extrapolation de la courbe de calibration vers le bas).

	LOQ [ngPCB/gLDPE]					
	28	52	101	138	153	180
Expériences initiales n° 1 à 3 (n = 7)	3.57	8.72	3.63	1.00	1.26	0.55
Expérience initiale n° 4 (n = 3)	1.90	2.75	1.13	<i>0.15</i>	<i>0.19</i>	<i>0.18</i>
Expérience n°5 (n = 3)	<i>0.60</i>	<i>0.11</i>	<i>0.19</i>	<i>0.49</i>	<i>0.50</i>	<i>0.65</i>
Expérience n°7 (n = 4)	<i>0.23</i>	<i>0.06</i>	<i>0.33</i>	<i>0.03</i>	<i>0.08</i>	<i>0.32</i>

Lors des **expériences initiales** (expériences n°1 à 4), les LOQ des congénères faiblement chlorés (PCBs 28, 52, 101) étaient plus élevées que celles des congénères davantage chlorés (PCBs 138, 153 et 180). Cela était probablement dû au fait qu'une grande partie des PCBs présents dans les « blancs de terrain » provenait des PCBs absorbés par les bandelettes lorsque qu'elles étaient en contact avec l'air (typiquement lors du séchage avant extraction). En effet, les PCBs faiblement chlorés sont plus volatiles que les PCBs davantage chlorés (voir Tableau 3). Ils sont donc présents dans l'air en plus grande quantité et ont probablement été davantage captés par les bandelettes lorsque celles-ci étaient en contact avec

¹⁰⁵ L'utilisation des « contrôles de préparation » pour déterminer les LOQ est recommandée par Smedes and Booij (2012). Les « blancs de terrain » utilisés dans les expériences avec PRCs sont utilisés pour vérifier que l'air du terrain n'est pas contaminé.

¹⁰⁶ Lorsque les aires étaient plus faibles que l'aire du standard de calibration le plus bas, la courbe de calibration a été extrapolée vers le bas (valeurs en italique dans le Tableau 17). Dans ces cas, il pourrait être choisi de déterminer la LOQ directement à partir du standard de calibration le plus bas (« LOQ analytique »). Toutefois, celle-ci est plus basse que la LOQ obtenue à partir des blancs/contrôles (« LOQ de l'ensemble de la procédure »). En effet, cette dernière prend en compte la variation des contaminations ($\mu+10\sigma$). C'est donc cette LOQ plus élevée qui a été retenue.

l'air. Lors des expériences n°1 à 3, le séchage des bandelettes avant extraction a été réalisé en laissant celles-ci dans la chapelle pendant plusieurs heures. Les bandelettes étaient exposées aux grandes quantités d'air du laboratoire évacuées par la chapelle. Elles ont donc probablement capturé les PCBs présents dans cet air. Lors de l'expérience n°4, le séchage des bandelettes avant extraction a été réalisé en laissant celles-ci dans une pièce (pas sous chapelle !) où aucun standard de PCBs n'avait été manipulé. Les LOQ plus basses obtenues pour l'expérience n°4 révèlent que le séchage des bandelettes sous chapelle en laboratoire n'était pas opportun. Pour vérifier que la présence des PCBs dans les blancs ne venait pas de la verrerie de laboratoire ou du LDPE lui-même, des extractions ont été réalisées sur des bandelettes qui n'ont pas été sujettes aux manipulations et qui n'ont pas été exposés à l'air (bandelettes directement extraites après la pré-extraction). Aucune trace de PCBs n'a été détectée. Ainsi, les expériences initiales (expériences n°1 à 4) ont montré que les bandelettes devaient être le moins possible exposées à l'air. Lors des expériences suivantes (expériences n°5 à 7), les bandelettes LDPE et SR ont été séchées avec des mouchoirs en papier.¹⁰⁷

Pour déterminer si la sensibilité obtenue lors des expériences initiales (expériences n°1 à 4) était suffisante pour réaliser une analyse (semi-)quantitative des PCBs présents dans la Venoge¹⁰⁸, les LOQ ont été comparées aux concentrations de iPCBs mesurées dans les capteurs (C_s) placés en différents sites de la rivière pendant une durée de six semaines¹⁰⁹. Lors de l'expérience initiale n°1 (voir Figure 19), excepté pour le PCB 52 qui présente une LOQ particulièrement élevée, la méthode s'est révélée suffisamment sensible pour réaliser une analyse semi-quantitative dans la partie basse de la rivière (en aval du site 10). Sur ce tronçon, les C_s obtenus dans la rivière (et les rejets) étaient, en effet, plus élevées que les LOQ. Ce tronçon est situé en aval de la zone industrielle de Bussigny où ont été échantillonnés les poissons présentant les teneurs de PCBs les plus importantes (SCAV, campagne Venoge 2011). Il est toutefois important de mentionner que pour les PCBs avec un nombre élevé de chlores, plusieurs autres sites en amont présentaient des C_s qui dépassaient les LOQ. De l'expérience initiale n°1, il est donc apparu que la sensibilité de la méthode était prometteuse mais qu'une perte d'information - particulièrement pour les PCBs faiblement chlorés et plus volatiles - pouvait probablement être évitée en réduisant la contamination des bandelettes lors de l'étape de séchage avant extraction.

¹⁰⁷ Comme recommandé par Smedes and Booij (2012), publié après les expériences initiales.

¹⁰⁸ Comme cela a été dit au chapitre 7.5, de précédentes études ont montré que les poissons de cette rivière présentaient des teneurs en PCBs type dioxine supérieures aux teneurs acceptées par l'UE.

¹⁰⁹ En se basant sur la littérature, il a été décidé d'utiliser un temps d'échantillonnage de six semaines (42 jours) pour les expériences initiales, puis en fonction des résultats d'ajuster celui-ci si nécessaire. Ceci est discuté au chapitre 8.2.2 (caractère intégratif) où il a été déterminé quels étaient les congénères qui étaient proches de l'équilibre après six semaines et quels étaient les congénères qui étaient dans la phase linéaire de l'échantillonnage.

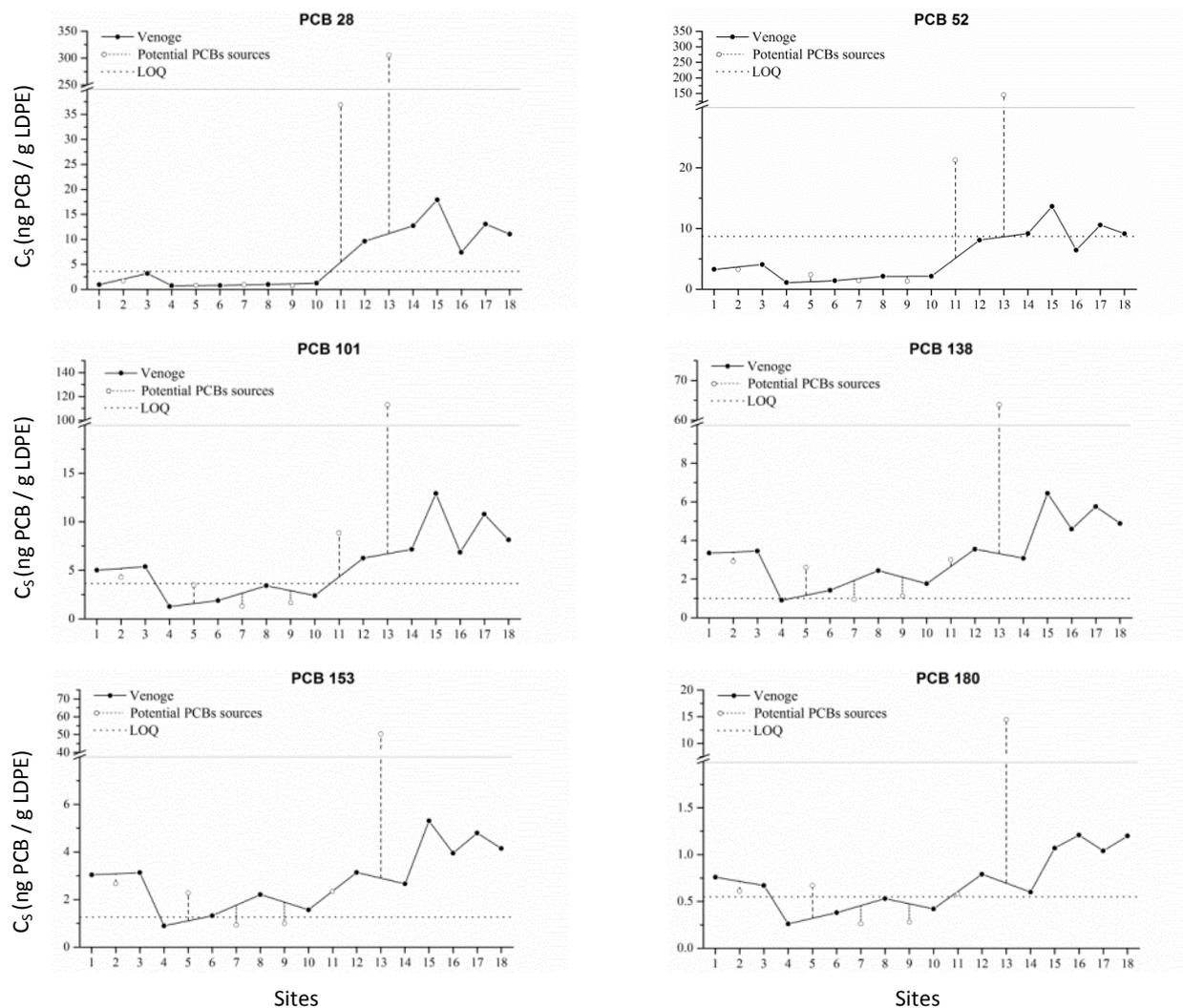


Figure 19 : Concentrations des iPCBs dans les capteurs LDPE déployés dans la Venoge (cercles remplis) et dans les rejets (cercles vides) lors de l'expérience n°1. La LOQ est indiquée par le trait pointillé (horizontal). Tiré de Estoppey et al. (2015).

Comme expliqué précédemment, lors de l'expérience n°4, le séchage des bandelettes ne s'est pas fait dans la chapelle d'un laboratoire, mais dans une pièce où aucun standard de PCBs n'a été manipulé. Malgré le gain de sensibilité, les C_s des PCBs 28 et 52 obtenus au site en amont de la zone industrielle de Bussigny (respectivement 1.0 et 2.88 ngPCB / gLDPE) se sont avérées être toujours en dessous (ou très proches) des LOQ (respectivement 1.90 et 2.75 ngPCB / gLDPE). Pour la suite de ce travail de thèse, en plus du séchage des bandelettes avec des mouchoirs en papier (plutôt que le séchage à l'air), il a été décidé de réaliser les analyses à l'aide d'un GC-MS/MS (plutôt qu'un GC-MS). Il est toutefois important de relever que cette décision a été prise pour réduire autant que possible les LOQ et extraire le maximum d'informations des expériences réalisées dans ce travail de recherche. L'utilisation d'un MS simple peut tout à fait être envisagée en routine puisqu'il s'est avéré suffisamment sensible pour le tronçon industrialisé de la Venoge (tronçon le plus problématique en ce qui concerne les rejets de PCBs).

Lors des **expériences suivantes** (expériences n°5 et 7 pour LDPE), le séchage des bandelettes avec des mouchoirs en papier et l'utilisation de la GC-MS/MS ont permis d'obtenir, pour les PCBs faiblement chlorés (PCBs 28, 52 et 101), des LOQ nettement plus faibles que lors des expériences initiales n°1 à 4 (voir Tableau 17). Pour les PCBs plus chlorés (PCBs 138, 153 et 180), la LOQ obtenues lors des expériences n°5 et 7 n'a pas été significativement abaissée par rapport à l'expérience n°4. Ceci, probablement parce que, déjà lors des expériences initiales, la contamination des bandelettes par les PCBs fortement chlorés au contact de l'air était faible et parce que les ions utilisés pour quantifier ces PCBs leurs étaient très spécifiques¹¹⁰. Comme le montre le Tableau 18, les LOQ obtenues à partir des contrôles de préparation du SR sont également très faibles (expériences n°6 et 7)¹¹¹. Ainsi, tant pour le LDPE que le SR, les C_s obtenus lors des expériences n°5 et n°6 (système de canaux) et lors de l'expérience n°7 (rivière et rejets) se sont toujours avérées être supérieures à la LOQ (voir Figure 20 et Tableau 19).

Tableau 18 : Limites de quantification (en ngPCB / g SR) obtenues avec les capteurs SR lors des expériences (avec PRCs) n°6 et n°7. Les LOQ ont été déterminées à partir d'aires plus faibles que l'aire du standard de calibration le plus bas (extrapolation de la courbe de calibration vers le bas).

	LOQ [ngPCB/gSR]					
	28	52	101	138	153	180
Expérience n°6 (n = 3)	0.09	0.05	0.03	0.01	0.02	0.07
Expérience n°7 (n = 5)	0.22	0.01	0.04	0.01	0.01	0.004

Dans l'expérience n°7, le site v1 correspond au site amont de la zone industrielle de Bussigny. Le fait que les C_s obtenus à ce site soient en dessus de la LOQ (voir Tableau 19) signifie que la méthode est suffisamment sensible pour quantifier des iPCBs dans des rivières qui peuvent être qualifiées de peu impactées (concentrations de l'ordre de 1 à 15 pg L⁻¹, voir chapitre 10.2.4). Lors des expériences n°5 et 6 (système de canaux), le fait que les C_s obtenus aux très faibles vitesses testées (< 2 cm s⁻¹) soient supérieures aux LOQ signifie que même pour les situations où le taux d'échantillonnage est faible, la sensibilité de la méthode est suffisante pour quantifier les PCBs dans les eaux de rivières.

¹¹⁰ Des ions spécifiques conduisent, déjà en MS, à une faible influence de la matrice et d'autres composés interférents.

¹¹¹ A noter que pour les expériences n°5 à 7, les concentrations de iPCBs dans les blancs de terrain étaient du même ordre de grandeur que les contrôles de préparation. Ceci tend à montrer que les (très faibles) quantités de PCBs présentes dans ces capteurs ne proviennent pas du chargement des PRCs dans les capteurs (auquel cas les concentrations auraient été plus grandes dans les contrôles de préparation), ni de l'exposition des capteurs sur le terrain (auquel cas les concentrations auraient été plus grandes dans les blancs de terrain). On peut faire l'hypothèse que ces infimes quantités de PCBs proviennent des manipulations en laboratoire (verrerie pas parfaitement propre, courts contacts avec l'air) ou de l'analyse (léger carry over).

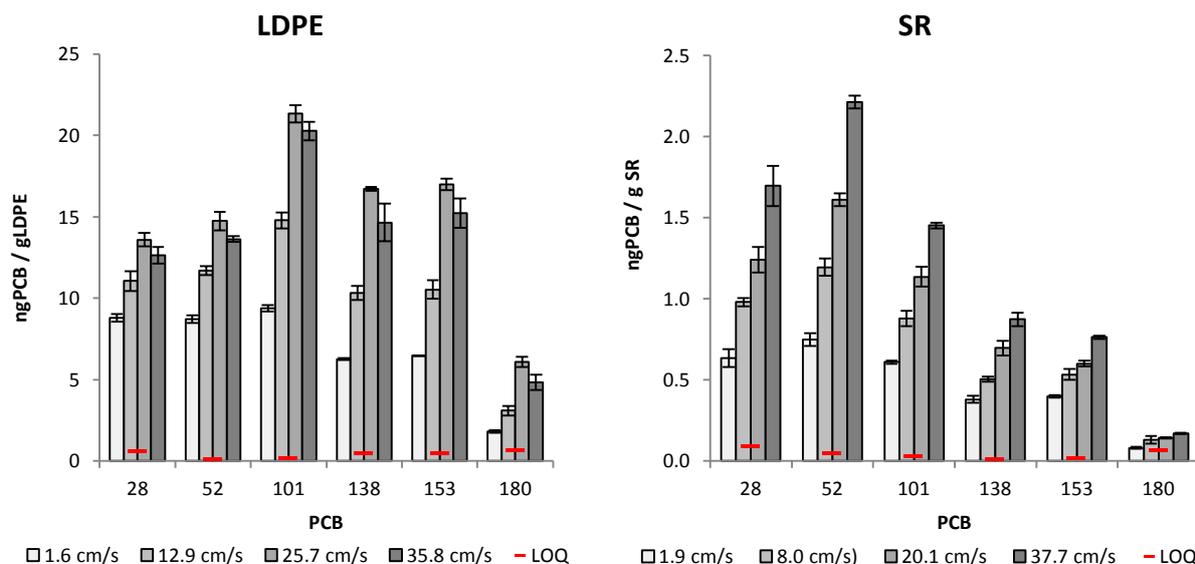


Figure 20 : Limites de quantification (LOQ) et concentrations de PCBs dans les capteurs (C_s) obtenues lors des expériences n° 5 et 6 réalisées dans les canaux respectivement avec le LDPE (à gauche) et le SR (à droite).

Tableau 19 : Limites de quantification (LOQ) et concentrations de PCBs dans les capteurs (C_s) obtenues lors de l'expérience n°7 en différents sites de la Venoge. Voir Tableau 16 pour l'emplacement des sites.

	ng PCB / g LDPE						ng PCB / g SR					
	28	52	101	138	153	180	28	52	101	138	153	180
v1	0.79	1.95	5.26	4.71	4.44	1.22	0.54	0.64	0.65	0.37	0.34	0.07
v2	11.18	6.35	7.43	5.39	4.70	1.28	2.43	1.29	0.80	0.45	0.40	0.11
v3							5.60	3.37	2.04	0.98	0.90	0.17
v4	10.01	5.96	8.64	6.38	5.66	1.50	3.09	1.68	1.00	0.49	0.44	0.09
v5	10.08	5.79	8.47	6.12	5.19	1.50	2.58	1.51	0.91	0.47	0.41	0.09
v6	10.46	6.82	7.41	5.16	4.29	1.23	1.22	0.76	0.54	0.30	0.25	0.07
v7	11.68	7.81	12.40	8.96	7.98	1.83	4.37	2.89	1.70	0.79	0.66	0.14
v8	8.32	6.39	7.39	5.68	4.40	1.37	1.17	0.79	0.57	0.31	0.27	0.06
LOQ	0.23	0.06	0.33	0.04	0.08	0.32	0.22	0.01	0.04	0.01	0.01	0.004

Comme les LOQ exprimées en « ng PCB / g capteur » sont plus grandes pour le LDPE que pour le SR, elles peuvent laisser croire que davantage de PCBs sont présents dans les blancs de LDPE que dans les blancs de SR. Toutefois, il faut garder en tête que, pour une même surface, les capteurs SR ont une plus grande masse que les capteurs LDPE (facteur 14 entre les deux polymères). Ainsi, comme l'illustre le Tableau 20 pour l'expérience n°7 (expérience dans laquelle les deux types de capteurs ont été co-déployés), une LOQ exprimée en fonction de la surface est en général plus élevée pour le SR que pour le LDPE.

Tableau 20 : Limite de quantification normalisée par une surface de 100 cm² (ngPCB 100 cm⁻²) obtenues avec les capteurs LDPE et SR lors de l'expérience n°7.

	LOQ [ngPCB 100 cm ⁻²]					
	28	52	101	138	153	180
LDPE	0.11	0.03	0.15	0.01	0.04	0.15
SR	1.45	0.09	0.28	0.05	0.08	0.02

Il est intéressant d'exprimer ces LOQ en concentrations aqueuses (masse PCB/volume d'eau). En effet, elles sont plus explicites que les concentrations C_s (masse PCB/masse capteur). Celles-ci dépendent toutefois du taux d'échantillonnage qui peut varier par exemple en fonction de la vitesse d'une rivière. En prenant le scénario le plus défavorable (du point de vue de la sensibilité), c'est-à-dire en utilisant des taux d'échantillonnage obtenus à très faibles vitesses, on peut exprimer des LOQ qui sont « conservatrices ». Pour ce faire, les R_s obtenus par Jacquet et al. (2014) à 5 cm s⁻¹ ont été utilisés (environ 5 L jour⁻¹) pour exprimer les LOQ de l'expérience n°7 en pg L⁻¹. Ces LOQ sont toutes en dessous de 1 pg L⁻¹ (Tableau 21), révélant donc la très bonne sensibilité de la méthode.

Tableau 21 : Limite de quantification obtenues avec les capteurs LDPE et SR lors de l'expérience n°7 et exprimées en pg L⁻¹ en utilisant les taux d'échantillonnages donnés par Jacquet et al. (2014).

	LOQ [pg PCB L ⁻¹]					
	28	52	101	138	153	180
LDPE	0.43	0.24	0.60	0.003	0.03	0.23
SR	0.97	0.19	0.56	0.03	0.04	0.03

8.2.2 Caractère intégratif

L'expérience initiale de cinétique (expérience n°3) a permis de réaliser les premières observations quant au caractère intégratif des capteurs LDPE. Lors de cette expérience, la vitesse moyenne de l'eau était de 30 cm s^{-1} . Il faut garder en tête qu'avec une vitesse plus élevée, l'équilibre aurait été atteint plus rapidement et qu'avec une vitesse plus lente la phase intégrative aurait duré plus longtemps. La Figure 21 donne les concentrations mesurées dans les capteurs LDPE (C_s) en fonction du temps. Le temps d'immersion correspondant à 39 jours (approximativement le temps d'immersion utilisé pour les autres expériences) est indiqué par un cercle vide. Pour prendre en compte les variations de concentrations aqueuses (C_w) durant la période d'échantillonnage, il aurait été idéal de réaliser de l'échantillonnage actif en parallèle. Toutefois, pour des raisons pratiques, ceci n'était pas faisable. Les conclusions qui peuvent être tirées de ces courbes d'absorption sont donc limitées. Afin d'avoir une estimation des variations de C_w , le débit de la Venoge est indiqué sur les graphiques (axe secondaire). En admettant que les rejets des PCBs sont constants, une diminution du débit de la rivière d'un facteur 2 signifie que C_w augmente d'un facteur 2. Notons que l'interprétation des résultats des PCBs 28 et 52 nécessite d'être prudent étant donné que plusieurs C_s mesurés durant cette campagne sont en dessous des LOQ (séchage des bandelettes fait sous chapelle lors de cette expérience initiale). Pour les PCBs 28 et 52, le fait qu'il n'y a pas d'augmentation de C_s après le jour 25 et le fait que la nette diminution de C_s aux jours 39 et 46 semble concorder à une potentielle diminution de C_w (augmentation du débit) laissent penser que ces deux congénères ont atteint l'équilibre avant six semaines. Pour le PCB 101, la courbe d'absorption tend à monter qu'il est probablement dans la phase curviligne alors que les PCBs 138, 153 et 180 sont probablement encore dans la phase intégrative après six semaines.

Pour le LDPE, un temps d'échantillonnage de six semaines est adapté pour les PCBs les plus chlorés. Il a, en effet, été montré que les C_s mesurés dans la rivière étaient supérieures aux LOQ dans la majorité des sites de la Venoge (voir chapitre 8.2.1). Une augmentation du temps d'échantillonnage n'est donc pas nécessaire et impliquerait de toute façon une méthode difficilement applicable en routine. Pour les PCBs 28 et 52, l'équilibre étant atteint après six semaines, leurs LOQ ne peuvent pas être abaissées en augmentant le temps d'échantillonnage. De plus, le caractère intégratif des capteurs passifs est perdu. Il serait donc nécessaire de diminuer le temps d'échantillonnage. Cela serait toutefois fortement dommageable pour l'analyse des PCBs 138, 153 et 180 (augmentation des LOQ). Pour cette raison, il a été décidé de conserver ce temps d'échantillonnage de six semaines et d'évaluer l'apport de l'utilisation des capteurs SR en termes de durée de la phase intégrative. Avec ces capteurs, il est attendu que la phase intégrative soit effectivement plus longue qu'avec les capteurs LDPE. En effet, à surface égale, la masse des bandelettes SR (m_s) est 14 fois plus grande que celle du LDPE. De plus, les K_{sw} des PCBs faiblement

chlorés sont plus élevés dans le SR que dans le LDPE (Smedes et al., 2009). Le terme entre crochets de l'équation (3) tend donc moins vite vers « 1 » et l'équilibre devrait être atteint après plus de temps que pour le LDPE.

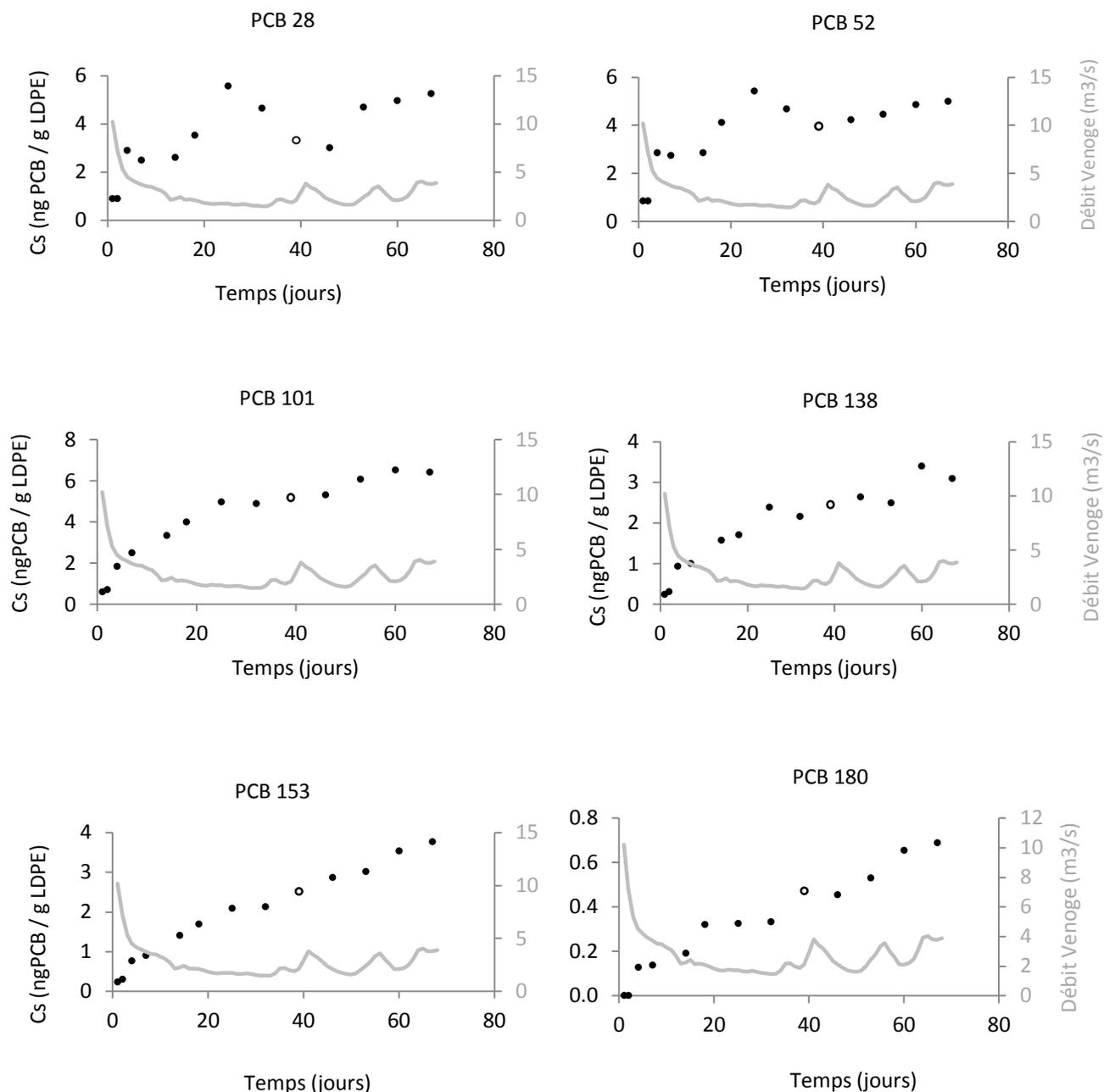


Figure 21 : Concentration de chacun des iPCB dans les capteurs en fonction du temps. Le débit de la Venoge en fonction du temps est donné par l'axe secondaire. Le cercle vide correspond au C_s obtenu après 39 jours (approximativement six semaines).

Les résultats des expériences n°5 et n°6 (système de canaux) tendent à confirmer que la durée de la phase intégrative est plus grande avec les capteurs SR qu'avec les capteurs LDPE (Figure 20). Ces résultats sont discutés en détail au chapitre 9. Brièvement, le fait que les C_s de tous les iPCBs obtenus avec les capteurs SR dans l'expérience n°6 augmentent significativement avec la vitesse démontre que ces capteurs échantillonnent de façon intégrative les iPCBs pendant six semaines (pour la plage de vitesses testées). Pour le LDPE, l'augmentation très faible (voire nulle) des C_s des PCBs 28 et 52 avec la vitesse tend à confirmer que ces congénères sont proche de l'équilibre après six semaines. Etant donné que les C_s des PCBs 101, 138, 153 et 180 n'augmentent pas lors de l'augmentation de vitesse de 25.7 à 35.8 cm s^{-1} , ces résultats laissent supposer que ces congénères sont proches de l'équilibre à de telles vitesses dans le LDPE. Cela paraît toutefois surprenant (voir ci-dessous).

La comparaison des masses de PCBs mesurées dans les capteurs LDPE et SR co-déployés lors de l'expérience n°7 permet également de mettre en évidence les différences d'absorption entre ces deux types de capteurs (Figure 22)¹¹². Les masses de PCBs les moins hydrophobes (PCBs 28, 52 et 101) sont, en effet, plus grandes dans les capteurs SR que dans les capteurs LDPE car ces congénères sont proches de l'équilibre (ou l'ont atteint) dans le LDPE. Par contre, les masses de PCBs 138, 153 et 180 sont équivalentes dans les deux types de capteurs car ces congénères sont très probablement échantillonnés de façon intégrative dans les deux types de capteurs. Notons que pour les PCBs les moins hydrophobes, le rapport entre la masse de PCB absorbée dans le SR et celle absorbée dans le LDPE ($N_{s, SR} / N_{s, LDPE}$) augmente avec la vitesse puisque ces congénères atteignent l'équilibre plus rapidement à grande vitesses dans le LDPE (voir Figure 23). Signalons que pour les PCBs plus hydrophobes le rapport « $N_{s, SR} / N_{s, LDPE}$ » est égal à « 1 » à toutes les vitesses rencontrées lors de cette expériences (8 à 59 cm s^{-1}). L'hypothèse faite précédemment (suite aux résultats de l'expérience n°5) selon laquelle l'équilibre pourrait être atteint dans le LDPE pour ces congénères à des vitesses de l'ordre de 30 cm s^{-1} ne semble donc pas se confirmer. La Figure 24 donne, le rapport moyen $N_{s, SR} / N_{s, LDPE}$ en fonction du $\log K_{ow}$. De ces données, il ressort que pour le LDPE, l'échantillonnage est intégratif sur six semaines pour les composés ayant un $\log K_{ow}$ de plus de 6.5 (pour des vitesses jusqu'à 60 cm s^{-1}).

¹¹² A signaler qu'aucune donnée est disponible au site v3 pour le LDPE car les capteurs ont été déchirés (voir chapitre 8.2.5).

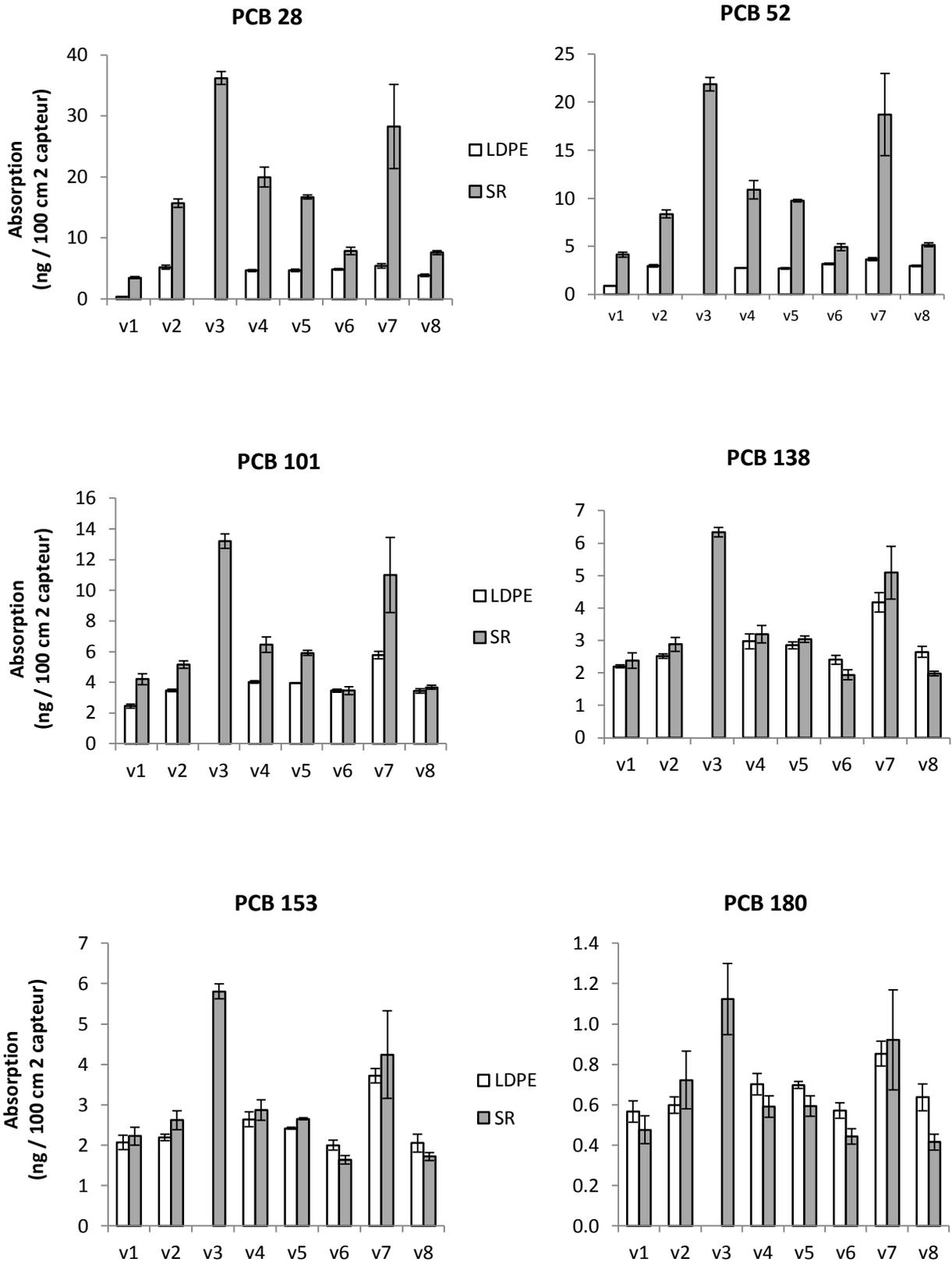


Figure 22 : Masses de iPCBs dans les capteurs LDPE et SR co-déployés lors de l'expérience n°7. Tiré de Estoppey et al. (2016b).

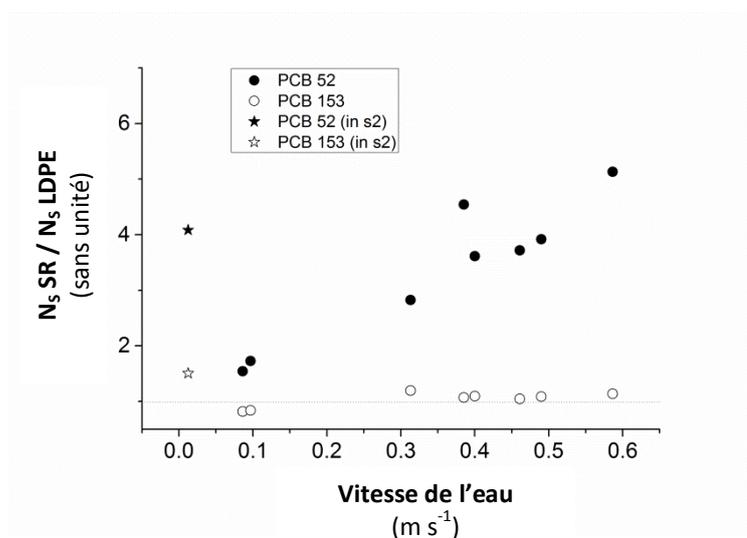


Figure 23 : Rapport moyen de la masse de PCB absorbée dans le SR et celle absorbée dans le LDPE en fonction de la vitesse pour un PCB proche de l'équilibre dans le LDPE (PCB 52, cercles remplis) et un PCB échantillonné de façon intégrative dans les deux types de capteurs (PCB 153, cercles vides). Voir la discussion aux chapitres 10.2.4 et 13.2 en ce qui concerne les rapports élevés obtenus pour s2. Tiré de Estoppey et al. (2016b).

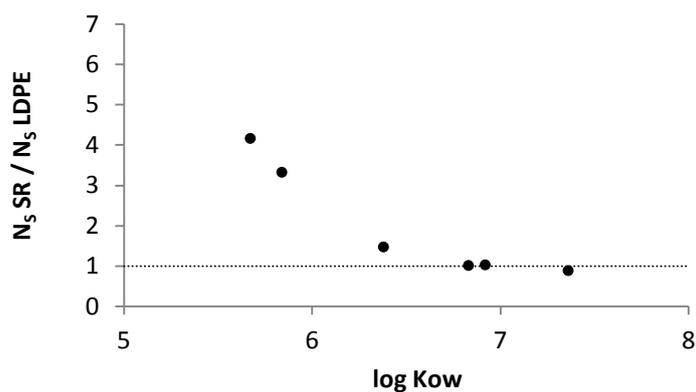


Figure 24 : Rapport moyen de la masse de PCBs absorbée dans le SR et celle absorbée dans le LDPE en fonction du log K_{ow} lors de l'expérience n°7. Tiré de Estoppey et al. (2016b).

Le fait qu'un échantillonnage intégratif ne puisse pas être assuré pour tous les congénères avec le LDPE ne remet pas en question l'utilisation des capteurs LDPE pour l'investigation de sources de pollution. En effet, comme les PCBs ont été commercialisés sous la forme de mélanges, il est très peu probable qu'il existe des sources ne rejetant que des PCBs peu chlorés. Toutefois, il est clair que cela représente un désavantage en comparaison avec le SR qui échantillonne de façon intégrative les différents congénères. Les conséquences de cette différence seront évaluées aux chapitres 11 à 13.

8.2.3 Répétabilité

Pour déterminer la variabilité des résultats obtenus avec des capteurs déployés dans les mêmes conditions environnementales (variabilité due au processus d'utilisation des capteurs passifs), les écarts-types relatifs (RSD) des C_s ($n = 3$) obtenues dans chacun des canaux lors des expériences n°5 et 6 ont été calculés. Ils sont donnés dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Ecart-type relatifs (%) des C_s ($n = 3$) mesurés avec les capteurs LDPE et SR déployés dans le système de canaux lors des expériences n°5 et 6.

	Vitesse (cm s^{-1})	Ecart-type relatif (%) des C_s					
		28	52	101	138	153	180
SR	1.9	8.8	5.1	1.7	5.7	2.0	6.4
	8.0	2.6	4.5	5.4	2.8	6.1	17.4
	20.1	6.4	2.4	5.4	6.7	3.1	3.5
	37.7	7.4	1.8	1.1	4.7	1.3	1.6
	Moyenne	6.3	3.5	3.4	5.0	3.1	7.2
LDPE	1.6	2.6	2.6	1.9	0.9	0.5	4.0
	12.9	5.4	2.5	3.3	4.3	5.4	9.3
	25.7	3.1	3.8	2.5	0.7	2.1	5.1
	35.8	4.0	1.3	2.8	8.0	5.8	9.7
	Moyenne	3.8	2.5	2.6	3.5	3.5	7.0

Ainsi, excepté pour le PCB 180 échantillonné avec le SR à 8.0 cm s^{-1} , les RSD sont tous en dessous de 10%. Selon Massart et al. (1997), en ce qui concerne la répétabilité, le RSD est acceptable jusqu'à une valeur située entre $0.5 * 2^{(1 - 0.5 \log C)}$ et $0,75 * 2^{(1 - 0.5 \log C)}$ où C est la concentration de l'analyte (rapport *analyte/solution*). Ainsi, pour un rapport de l'ordre de grandeur de 10^{-7} (environ 100 ng L^{-1}) un RSD de 15% est acceptable, pour un rapport de 10^{-8} (environ 10 ng L^{-1}) un RSD de 21% et pour un rapport de 10^{-9} (environ 1 ng L^{-1}) un RSD de 30%. Les concentrations aqueuses en PCBs étant inférieures à 1 ng L^{-1} dans l'eau de la Venoge (voir annexe 11.7), les RSD obtenus (reflétant la variation de l'ensemble de la procédure) sont donc tout à fait acceptables.

Pour déterminer la variabilité qui prend également en compte les différences potentielles de conditions environnementales présentes au sein d'un même site, les RSD ($n = 3$) des C_s obtenues avec les capteurs LDPE et SR placés dans la rivière (sites v1 à v8) et les rejets (s1 et s2) lors de l'expérience n° 7 ont été calculés. Ils sont présentés dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Ecart-types relatifs (%) des C_s ($n = 3$) mesurés avec les capteurs LDPE et SR déployés dans la rivière (sites v1 à v8) et les rejets (s1 et s2) lors de l'expérience n°7.

	Site	Vitesse (cm s^{-1})	Ecart-type relatif (%) des C_s					
			28	52	101	138	153	180
SR	v1	38	5.0	6.4	8.3	10.1	9.8	14.4
	v2	31	4.5	4.8	4.8	7.3	8.9	24.5
	v3	121	2.9	3.2	3.6	2.3	3.2	4.6
	v4	52	8.2	8.8	7.7	8.6	8.7	8.5
	v5	40	2.0	1.2	2.6	3.3	0.9	6.4
	v6	8	7.8	7.2	7.5	7.7	6.2	8.9
	v7	64	24.4	22.8	22.3	16.1	25.5	10.7
	v8	9	4.3	4.1	3.4	3.6	5.7	3.8
	s1	46	1.9	0.4	3.4	6.7	5.2	10.1
	s2	1	3.6	8.3	6.7	2.9	4.4	4.9
	Moyenne		6.4	6.7	7.0	6.9	7.9	9.7
LDPE	v1	38	7.8	3.8	5.2	2.1	8.7	9.3
	v2	31	5.8	3.7	2.1	2.7	3.4	6.7
	v3	121	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
	v4	52	3.7	0.9	2.2	7.9	6.9	7.5
	v5	40	4.7	3.2	0.5	3.8	0.9	2.6
	v6	8	2.8	2.4	2.9	6.0	6.2	6.7
	v7	64	6.9	4.3	4.2	7.0	4.8	7.2
	v8	9	6.2	2.5	4.1	6.4	10.9	10.4
	s1	46	5.8	3.5	4.0	13.7	15.1	35.2
	s2	1	2.8	7.0	7.6	6.5	13.7	2.6
	Moyenne		5.2	3.5	3.7	5.0	6.2	7.9

^a Bandelettes LDPE déchirées et perdues au site v3 (voir chapitre 8.2.5).

Les moyennes des RSD obtenus lors du déploiement des capteurs dans la rivière et les rejets ne sont que légèrement supérieures à celles obtenues lors du déploiement des capteurs dans le système de canaux (comparer Tableau 22 et Tableau 23). Ceci révèle que, dans la majorité des cas, la variabilité due aux différences de paramètres environnementaux au sein d'un même site est faible. Au site v7, le fait que la variabilité des mesures obtenues avec le SR soit plus élevée qu'aux autres sites est probablement expliquée en grande partie par le fait que ce site présente la plus grande variabilité de vitesse entre les trois positions de capteurs (RSD de 15% contre 6.6% en moyenne aux autres sites). La capacité de la méthode à corriger l'impact de ces conditions environnementales est évaluée au chapitre 9. Il sera évalué aux chapitres 11 et 12 si la variabilité entre les sites séparés par des sources de pollution (inter-variabilité) est plus grande que celle au sein de chaque site (intra-variabilité) et si des augmentations de charges ou des changements de profils peuvent donc être mis en évidence.

8.2.4 Flexibilité

Lors des multiples expériences réalisées dans la rivière et les rejets (expériences n°1 à 4 et 7), la possibilité de déployer des capteurs aux différents types de sites d'échantillonnage (rivière, ruisseaux, conduites, canaux) a été évaluée. Les capteurs, constitués de bandelettes (LDPE ou SR) fixées directement sur un fer à béton (expériences n° 1 à 4) ou sur une tige filetée (expérience n°7), ont permis d'échantillonner l'ensemble des sites (rejets, sites en amont et aval de ces rejets) nécessaires à la vérification des différentes hypothèses de travail. En ce qui concerne l'échantillonnage dans les cours d'eau, les fers à béton étant fins (diamètre 1 cm), ils ont pu être plantés dans le lit de ces cours d'eau aux différents sites, le plus souvent verticalement (Figure 25a), mais également horizontalement dans les ruisseaux avec peu de niveau d'eau (Figure 25b). La longueur du fer a pu être sélectionnée en fonction du niveau d'eau de la rivière investiguée de telle sorte qu'il dépasse suffisamment de la surface pour être planté avec un marteau tout en restant discret. Lorsque l'échantillonnage devait être réalisé dans des canalisations bétonnées, une cordelette a été utilisée pour maintenir le capteur à une grille, un regard, un pont,... (Figure 25c) ou à dispositif (un tube aluminium équipé de tiges filetées et d'écrous) conçu pour les canalisations ne présentant pas de tels « point d'accroche » (Figure 25d). Les capteurs pouvant ainsi être placés à l'horizontal, l'échantillonnage a pu être réalisé avec un niveau d'eau très faible.

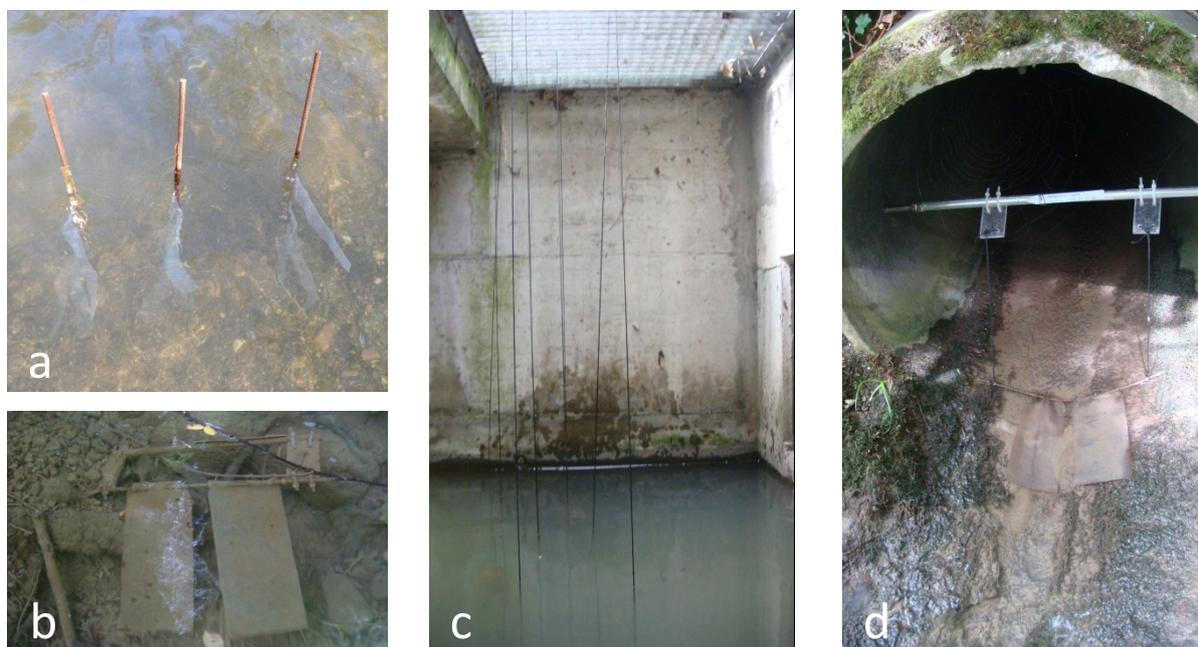


Figure 25 : Différentes possibilités de fixation des capteurs : fers à béton plantés verticalement dans le lit de la rivière (a), fer à béton planté à l'horizontal dans le lit d'un ruisseau (b), fers à béton suspendus par des cordelettes attachées à une grille (c) dispositif de fixation (cylindre + tiges filetées + écrous) pour l'intérieur de conduites (d).

8.2.5 Résistance

L'état des capteurs déployés en rivière ou dans des rejets lors des expériences n°1 à 4 (LDPE) et n°7 (LDPE et SR) a été évalué semaine après semaine. Cela a permis d'évaluer leur résistance dans une large gamme de conditions météorologiques et de vitesses.

Résistance du support

En ce qui concerne les supports prévus pour les cours d'eau (fers à béton), les cinq expériences réalisées in-situ ont permis de montrer que ceux-ci sont suffisamment résistants pour rester six semaines dans un lit de rivière. Cela, même à des vitesses de l'ordre de 120 cm s^{-1} . Des capteurs ont été emportés uniquement lors de conditions de débits extrêmes observés en novembre et décembre 2012. Au cours de ces deux mois, les débits maximaux de la Venoge (respectivement 70.4 et $50.6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) ont été douze à seize fois plus élevés que la moyenne annuelle ($4.21 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) (voir Tableau 24). Le temps de retour pour le débit maximal du mois de novembre ($70.4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) est de presque dix ans, reflétant la rareté d'une telle crue. Quoiqu'il en soit, avant d'entreprendre une campagne de recherche de sources de pollution, il est indispensable de se documenter sur les données hydrologiques historiques de la rivière investiguée pour déterminer les périodes habituelles de crue et ainsi les éviter.

Tableau 24 : Débits mensuels moyens et maximaux de la Venoge en 2012.

	Débit [$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$]												
	Jan.	Fev.	Mars	Avr.	Mai	Juin	Juill.	Août	Sept.	Oct.	Nov.	Déc.	Annuel
Moyenne mensuelle	7.85	1.98	2.80	4.97	2.90	1.88	1.15	0.63	1.32	2.01	8.59	14.2	4.21
Maximum	34.8	3.4	4.96	10.2	8.14	8.20	8.38	4.49	8.46	8.96	70.4	50.6	70.4

Notons que pour minimiser le risque que des capteurs soient emportés, des fers à béton de protection peuvent être placés quelques mètres en amont des capteurs pour éviter que des troncs et autres objets emportés par la rivière ne percutent les capteurs (voir Figure 26).



Figure 26 : Exemple d'objets pouvant percuter les capteurs (gauche) et fers à béton de protection (à droite).

En ce qui concerne les supports conçus pour les rejets, les capteurs ont toujours pu être récupérés lorsque les cordelettes qui les maintenaient étaient fixées à des grilles, des barrières ou d'autres supports « fixes ». Le dispositif de fixation pour l'intérieur des conduites a, quant à lui, lâché dans deux des plus grandes canalisations investiguées lors de l'expérience n°7 (diamètre de 150 cm) suite à un orage. La surface d'appui de la barre (1 cm de diamètre) sur les parois des canalisations nécessite d'être augmentée pour maximiser les chances de retrouver les capteurs. Bien qu'il ne s'agisse pas à proprement parler de résistance, il est à noter que les cordelettes trop longues doivent être évitées. En effet, lors de l'expérience n°7, les capteurs installés dans le rejet s2 (Figure 25c) ont été retrouvés deux fois en dessus du niveau de l'eau à la suite d'orages.

Résistance des bandelettes

Les bandelettes SR ont été retrouvées en bon état à tous les sites de l'expérience n°7 que ce soit dans la rivière ou dans les rejets (vitesses de 1 à 121 cm s⁻¹). La très grande majorité des bandelettes LDPE ont également été retrouvées entières dans les différentes expériences. Toutefois le LDPE présente des limites de résistance lorsque le courant de la rivière est très grand. En effet, lors de l'expérience n°7, des bandelettes LDPE se sont déchirées à des vitesses de l'ordre de 65 cm s⁻¹ (site v7) et se sont rompues à des vitesses de 120 cm s⁻¹ (site v3). Ainsi, en ce qui concerne la résistance des bandelettes, le SR offre davantage de garantie que les bandelettes LDPE. La généralisation de l'utilisation des capteurs SR à toutes les investigations ne peut toutefois pas être faite sans avoir évalués les aspects de prise en compte de l'influence des conditions environnementales (hypothèse 2).

Conclusion de l'évaluation de l'hypothèse 1 pour les capteurs LDPE et SR

Une évaluation des critères analytiques et physiques de la méthode (sensibilité, caractère intégratif, répétabilité, flexibilité et résistance) a été effectuée en s'appuyant sur les résultats de l'ensemble des expériences réalisées in-situ. De cette évaluation, il ressort que la méthode basée sur les capteurs LDPE et SR est suffisamment **sensible** pour (semi-)quantifier les PCBs présents dans l'eau d'une rivière (dont les poissons présentent des teneurs en PCBs supérieures aux seuils de l'UE). Ceci, même à de faibles vitesses (faibles R_s) et sur des tronçons en amont de zones industrielles (faibles concentrations). L'exposition des capteurs à l'air doit toutefois être réduite au maximum et, si possible, une spectrométrie en tandem (MS/MS) doit être utilisée. Après six semaines, **contrairement aux capteurs SR, les capteurs LDPE n'échantillonnent plus les PCBs faiblement chlorés** (PCBs 28 et 52) dans le domaine intégratif (du moins aux vitesses de plus de 20 cm s^{-1}). La réduction du temps de déploiement étant difficilement envisageable (augmentation des LOQ des PCBs les plus chlorés), il a été décidé de conserver ce temps de déploiement et de d'évaluer les conséquences pour l'investigation de sources en comparant les performances des capteurs LDPE avec celles des capteurs SR. Les capteurs LDPE et SR offrent une **très bonne répétabilité**, conduisant à une faible variabilité de mesures de concentrations au sein des différents sites (RSD inférieur à 10% pour la plupart des sites). De plus, les capteurs LDPE et SR se sont avérés **extrêmement flexibles** en offrant la possibilité d'échantillonner autant des rivières et ruisseaux que des rejets canalisés. Mis à part dans des conditions extrêmes (crues), les capteurs ont résisté aux débits des rivières et des rejets. Il a toutefois été observé qu'à de grandes vitesses **les bandelettes LDPE peuvent se déchirer** ($> 60 \text{ cm s}^{-1}$), **voire se rompre** ($> 100 \text{ cm s}^{-1}$).

8.3 Vérification de l'hypothèse 1 pour le capteur MESCO

En ce qui concerne les MESCO, ne connaissant pas leur résistance, six d'entre eux ont été placés, lors de l'expérience n° 1, dans le Rosey (point 2b, carte en annexe 8.1), un affluent de la Venoge, qui présente un faible débit. Trois MESCO ont été sortis de l'eau après deux semaines, mais aucun PCB n'a pu être détecté. Après quatre semaines, les membranes des trois MESCO encore présents dans le Rosey se sont complètement rompues. A titre de comparaison, les bandelettes LDPE qui étaient également présentes à ce site ont résisté six semaines et ont permis d'échantillonner des quantités quantifiables des PCBs 101, 138, 153 et 209 (voir annexe 10). Ainsi, à cause de la membrane de cellulose qui est fragile, le MESCO souffre d'un grand problème de résistance et cela déjà dans un cours d'eau de très faible débit. De plus, la surface de phase réceptrice (PDMS) étant faible comparée aux bandelettes et le stir bar n'étant pas en contact direct avec l'eau de la rivière, la sensibilité n'est pas suffisante pour détecter des PCBs (du moins après un temps d'échantillonnage de deux semaines). Etant donné que le MESCO est encore en mode intégratif après deux semaines, la sensibilité pourrait être accrue si l'utilisation d'une membrane plus résistante permet d'avoir un temps d'échantillonnage plus grand. Comme le propose Paschke et al. (2007), la membrane de cellulose pourrait être remplacée par une membrane moins sensible à la biodégradation, tel que le LDPE. Cependant, très peu de littérature existe à ce sujet et l'optimisation d'un tel capteur (incluant des expériences en laboratoire) représente des recherches qui sortent du cadre ce travail de thèse. Le but de ce dernier étant, en effet, de mettre au point une méthode pour la recherche de sources de pollution à partir d'un outil existant et non de développer l'outil lui-même. Ainsi, l'utilisation du MESCO, qui en l'état actuel n'est pas adapté à la recherche de source de pollution dans les rivières, n'a donc pas été poursuivie.

Conclusion de l'évaluation de l'hypothèse 1 pour le capteur MESCO

L'évaluation du capteur MESCO a révélé que, dans son état actuel, ce capteur n'offre pas suffisamment de résistance (fragilité de la membrane en cellulose) et de sensibilité (très faible surface de phase réceptrice et réduction du R_s due à la membrane) pour être utilisé dans l'investigation de sources de pollution dans les rivières.

9 Hypothèse 2 : L'approche permet de tenir compte des différences de conditions environnementales qui peuvent exister entre les sites d'échantillonnage

9.1 Description de l'hypothèse 2

Pour pouvoir comparer des charges de polluants ainsi que des profils de pollution entre des sites d'échantillonnage, il est indispensable que les différences de concentrations C_s (pour la « méthode sans PRCs ») et les différences de concentrations TWA (pour la « méthode avec PRCs ») mises en évidence entre les sites d'échantillonnage reflètent des différences de concentration aqueuse (C_w) et non des différences dues aux facteurs environnementaux (vitesse, température, biofouling). La Figure 27 illustre la situation dans laquelle des capteurs sont déployés en amont et en aval d'une source de pollution. La concentration C_s en chaque site est donnée par l'équation (3). Une différence entre $C_{s,amont}$ et $C_{s,aval}$ peut être due à une différence de concentration aqueuse entre ces deux sites ($C_{w,amont}$ et $C_{w,aval}$), mais également (lorsque les conditions environnementales ne sont pas les mêmes aux deux sites) à une différence des taux d'échantillonnage ($R_{s,amont}$ et $R_{s,aval}$). Rappelons que les K_{sw} peuvent également légèrement différer entre deux sites dans les cas de grandes différences de température (voir chapitre 4.3.3).



$$C_{s,amont} = C_{w,amont} K_{sw} \left[1 - \exp\left(-\frac{R_{s,amont}}{K_{sw} m_s} t\right) \right]$$

$$C_{s,aval} = C_{w,aval} K_{sw} \left[1 - \exp\left(-\frac{R_{s,aval}}{K_{sw} m_s} t\right) \right]$$

Figure 27 : Concentration en PCBs dans des capteurs (C_s) déployés en amont et aval d'une source de pollution.

Selon la littérature, contrairement à l'influence de la température et du biofouling, l'influence de la vitesse sur l'absorption des polluants par les capteurs est grande (voir chapitre 4.3). De plus, de grandes différences de vitesse sont attendues entre les sites d'échantillonnage d'une rivière à cause de la morphologie changeante du lit (p.ex. pente et section) alors que seules des variations très limitées de température et de biofouling sont à prévoir puisque les comparaisons lors d'investigations de source de pollution ne se font normalement pas entre des sites extrêmement éloignés ou entre des campagnes réalisées en différentes saisons. Lorsque des capteurs sont installés

dans des rejets (phase d'imputation), les différences de vitesse entre les sites d'échantillonnage sont probablement accrues. En effet, la diversité des formes et tailles des rejets pouvant être rencontrés peut s'avérer grande (tuyaux, canalisation, ruisseaux,..). Les différences de biofouling et de température entre la rivière et les rejets seront probablement suffisamment faibles pour que leur impact sur la capture des polluants soit négligeable. Il est toutefois important de le vérifier car selon le type de rejets investigués et la saison à laquelle l'investigation a lieu¹¹³, ces différences pourraient s'avérer nettement plus grandes que celles observées entre les sites de la rivière. L'hypothèse suivante est donc formulée :

Sous-hypothèse 2.1

Lors d'investigations de sources de pollution, la variation de la vitesse entre les sites d'échantillonnage (contrairement à la variation des autres paramètres environnementaux) est telle qu'elle nécessite que son impact soit corrigé pour effectuer des comparaisons entre les sites.

Une fois l'hypothèse 2.1 vérifiée, il est nécessaire de déterminer comment et avec quelle précision l'influence de la vitesse sur la capture des polluants peut être prise en compte. Pour la « méthode sans PRCs » (utilisation des C_s pour déterminer les charges de polluants et les profils de pollution), il est nécessaire de déterminer l'impact de la vitesse sur C_s ou, autrement dit, d'établir une relation entre la vitesse et C_s . Notons que cette relation est propre à un type de capteur donné et à une durée d'échantillonnage donnée et qu'elle doit être déterminée pour chaque polluant (ou du moins pour chaque groupe de polluants partageant les mêmes propriétés de diffusion et de partition). En effet, plus un polluant est proche de l'équilibre au terme de la période d'échantillonnage, plus le terme entre les crochets de l'équation (3) tend vers 1 ($C_s = C_w K_{sw} t$) et moins R_s (le paramètre influencé par la vitesse) n'a d'influence sur C_s . La relation entre C_s et la vitesse doit être suffisamment bien établie pour qu'il soit possible de déterminer les facteurs par lesquels les C_s sont modifiés lorsque des vitesses différentes sont mesurées entre des sites d'échantillonnage. Ceci afin de corriger les C_s et de les affranchir de l'influence de la vitesse. L'hypothèse suivante est donc formulée :

Sous-hypothèse 2.2

Une relation entre l'absorption des PCBs dans les capteurs et la vitesse peut être établie afin de déterminer un facteur de correction de l'impact de la vitesse.

¹¹³ La température maximale des rejets autorisée par l'OEaux étant de 30°C, les différences de température entre les rejets et la rivière seront plus grandes si les investigations sont réalisées en hiver plutôt qu'en été.

Pour la « méthode avec PRCs » (utilisation des concentrations TWA pour déterminer les charges de polluants et les profils de pollution), comme il est admis que les échanges sont isotropiques dans les capteurs, les R_s déterminés à l'aide des PRCs (PRC- R_s) tiennent compte de l'influence de la vitesse. Les concentrations TWA déterminées en insérant ces PRC- R_s dans l'équation (4) sont donc théoriquement affranchies des effets de la vitesse. Ainsi, l'hypothèse suivante est formulée :

Sous-hypothèse 2.3

Les taux d'échantillonnage déterminés à l'aide des PRCs (PRC- R_s) reflètent l'impact de la vitesse sur l'absorption et permettent ainsi d'obtenir des concentrations aqueuses (TWA) affranchies de cet impact.

9.2 Vérification de la sous-hypothèse 2.1 (impact de la vitesse)

« Lors d’investigations de sources de pollution, la variation de la vitesse entre les sites d’échantillonnage (contrairement à la variation des autres paramètres environnementaux) est telle qu’elle nécessite que son impact soit corrigé pour effectuer des comparaisons entre les sites »

Pour évaluer cette sous-hypothèse, les variations des paramètres environnementaux (vitesse, température et biofouling) mesurées lors des deux grandes investigations dans la Venoge (expériences n°1 et n°7) sont étudiées. A partir des impacts sur la capture reportés dans la littérature pour différentes variations de paramètres environnementaux, l’ordre de grandeur des impacts pour les variations de paramètres environnementaux observées dans la Venoge est estimé. Le Tableau 25 donne les variations de paramètres environnementaux observés dans la Venoge lors des expériences n°1 et n°7 (les données obtenues en chacun des sites peuvent être trouvées dans Estoppey et al. 2015 et 2016b) ainsi que les impacts sur la capture reportés par la littérature pour des variations de paramètres environnementaux proches de ceux observés dans la Venoge.

Tableau 25 : Variations des paramètres environnementaux testées dans la littérature (avec le facteur d’impact sur l’absorption) et observées dans la rivière lors des expériences n°1 et n°7.

Paramètre environnemental	Variation in-situ				Variation testée dans la littérature (-> facteur d’impact sur l’absorption)	
	Expérience n° 1 (13 km)		Expérience n° 7 (3.65 km)			
	Rivière (12 sites)	Rejets (7 sites)	Rivière (8 sites)	Rejets (15 sites)		
Vitesse (cm s ⁻¹)	5 - 45	3-60	8 - 121	2 - 95	1 - 30	(-> 3) ^a 0.14 - 9 (-> 10) ^b
Température (°C)	10 -12	8 – 17	16 – 18	14 -19	Diff. de 20	(-> 2) ^c
Biofouling (g dm ⁻²)	0.1 – 0.6	0.1 - 0.5	- ^f	- ^f	0 – 1.4	(-> 1.2) ^d 0 – 0.6 (-> max 2) ^e

^a Boojj et al. (1998). ^b Rusina et al. (2010b). ^c Boojj et al. (2003). ^d Harman et al. (2009) ^e Richardson et al. (2002) ^f masse de biofilm non déterminée car capteurs frottés avec l’eau de la rivière comme conseillé dans Smedes and Boojj (2012).

Sur les 13 km (expérience n°1) et 3.65 km (expérience n°7) de tronçon de rivière étudiés, les variations de vitesse atteignent respectivement des facteurs de 9 et 15 dans la rivière. Ces facteurs de variation sont encore plus grands (15 et 60) lorsque les capteurs installés dans les rejets sont inclus aux comparaisons. Bien que les données provenant de la littérature (impact sur l’absorption d’un facteur 3 et 10 pour des variations de vitesse d’un facteur de 30 et 60) n’aient pas été obtenues parfaitement aux mêmes vitesses que dans la Venoge, on peut raisonnablement s’attendre à des impacts sur l’absorption qui soient largement plus élevés qu’un facteur 2 lors d’investigations dans

une rivière. Ainsi, l'hypothèse que l'impact des variations de vitesse doit être corrigé peut être retenue.

En ce qui concerne la température, les variations observées entre les sites de la Venoge sont très faibles (2°C pour les deux expériences) et leur impact sur l'absorption est donc négligeable voire nul. Les variations sont légèrement plus élevées lorsque les rejets sont inclus aux comparaisons (9°C pour l'expérience n°1 et 5°C pour l'expérience n°7). Toutefois, comme la température de la rivière se situe au centre de ces plages de variations et que, lors de la phase d'imputation, les comparaisons se font toujours entre un rejet et la rivière (et pas entre des rejets), les différences de température sont très faibles. L'impact des variations de la température sur l'absorption est donc très probablement négligeable également pour ces comparaisons.

Dans l'expérience n°1, des variations de 0.1 à 0.6 g dm⁻² de biofilm ont été observées. Selon la littérature, de telles variations pourraient avoir un impact d'un facteur 2. Il est toutefois important de noter que ce facteur de 2 est une valeur maximale obtenue pour l'aldrin et que des facteurs de 1.5 sont observés pour les PAHs (hydrocarbures polyaromatiques). De plus, les deux valeurs de 0.6 g dm⁻² et 0.5 g dm⁻² obtenus dans l'expérience n°1 sont des exceptions étant donné que la moyenne des 18 valeurs entre les différents sites est de 0.134 g dm⁻². Ainsi, les variations de biofouling sont très probablement négligeables dans la grande majorité des cas. Etant donné que dans l'expérience n°7 les capteurs ont été frottés avec l'eau de la rivière à la fin du déploiement (comme cela est conseillé par Smedes and Booi (2012)), la quantité de biofilm couvrant les capteurs n'a pas pu être pesée en laboratoire. Seule une évaluation visuelle a pu être réalisée. Les variations étaient relativement faibles, mais il faut toutefois noter que pour les capteurs déployés dans la rivière, la quantité de biofilm tend à décroître avec l'augmentation de la vitesse alors que pour les capteurs installés dans les rejets, la quantité et l'aspect du biofilm dépend beaucoup plus de la nature des rejets que de la vitesse (voir photographies à l'annexe 12.9). Ainsi, dans la majorité des cas, l'impact des variations de biofilm peut être considéré comme très faible (largement plus faible qu'un facteur 1.5). Toutefois, dans des cas extrêmes de biofouling, l'investigateur devrait discuter de la possible diminution de l'absorption.

Conclusion de l'évaluation de la sous-hypothèse 2.1

Après avoir considéré les variations de vitesse, de température et de biofouling observées lors d'investigations de sources de pollution et après s'être référé à la littérature pour estimer les impacts attendus de ces variations, la sous-hypothèse 2.1 a pu être retenue : la variation de la vitesse (contrairement aux variations de température et biofouling) est telle que son impact doit être corrigé pour effectuer des comparaisons entre les sites. A noter que même si cela n'a pas été observé lors des investigations menées dans le cadre de ce projet de recherche, il ne peut pas être complètement exclu que l'impact des variations de température et de biofilm ne soit plus négligeable dans les cas de rejets présentant des valeurs extrêmes pour ces deux paramètres.

9.3 Vérification de la sous-hypothèse 2.2 (méthode sans PRCs)

« Une relation entre l'absorption des PCBs dans les capteurs et la vitesse peut être établie afin de déterminer un facteur de correction de l'impact de la vitesse. »

9.3.1 Etude de l'absorption en fonction de la vitesse dans le système de canaux

Pour vérifier cette hypothèse, les concentrations des iPCBs absorbés dans les capteurs LDPE et SR (C_s) lors des expériences réalisées dans le système de canaux (expériences n°5 et n°6) sont étudiées au regard des vitesses auxquelles les capteurs ont été exposés. Afin de s'affranchir des différences de concentrations aqueuses (C_w) entre les différentes expériences et les différents iPCBs, les C_s obtenus aux différentes vitesses dans une expérience donnée sont normalisés par les C_s obtenus à la plus faible des vitesses de l'expérience en question. Les C_s normalisés des iPCBs obtenus lors des expériences n°5b et n°6 sont donnés dans la Figure 28. Afin de déterminer une relation entre C_s et la vitesse, les données de ces deux expériences sont ajustées avec le modèle donné par Vermeirssen et al. (2008) :

$$C_s = a(1 - \exp[bv^c]) \quad (27)$$

où les paramètres d'ajustement a , b et c remplacent les paramètres de l'équation (3) qui sont constants à toutes les vitesses (pour un PCB donné). La figure 29 illustre les ajustements obtenus pour les PCBs 28 et 101 dans le LDPE et le SR. Les ajustements pour les autres PCBs sont donnés aux annexes 11.1 et 11.2. Notons que pour les capteurs LDPE, seuls les données de l'expérience n°5b sont utilisées pour établir une relation entre C_s et la vitesse. En effet, comme illustré à l'annexe 11.3, l'ajustement des données de l'expérience n°5a avec l'équation (27) souffre de l'absence de données à très faible vitesse. Les résultats de cette expérience ont donc uniquement été utilisés pour s'assurer que les résultats des expériences n°5a et n°5b soient du même ordre de grandeur (Estoppey et al., 2015).

Les coefficients de détermination (R^2) des ajustements sont bons pour le SR ($R^2 = 0.89$ pour PCB 180 et $R^2 > 0.95$ pour les autres iPCBs) et légèrement moins bons pour le LDPE (0.76 pour le PCB 180 et $R^2 > 0.85$ pour les autres iPCBs). Pour le LDPE, la qualité de l'ajustement est préteritée par le fait que de façon surprenante C_s mesuré à 26.7 cm s^{-1} est plus élevé que C_s mesuré à 35.8 cm s^{-1} . Etant donné que le relargage des PRCs est plus grand à 35.8 cm s^{-1} qu'à 26.7 cm s^{-1} (voir Figure 31), cette diminution des C_s ne provient très certainement pas d'une diminution de l'absorption. Elle pourrait être expliquée par une diminution de la concentration aqueuse (C_w) à la fin de la période d'échantillonnage due à d'importantes pluies (voir annexe 11.4). En effet, les PCBs absorbés jusqu'à

ces évènements pluvieux se sont probablement légèrement dissipés des capteurs lors de la diminution de C_w . Comme la rapidité de cette dissipation augmente avec la vitesse et avec le log K_{OW} des iPCBs (similairement à l'absorption, vu les échanges isotropiques), une diminution de C_w serait une explication plausible de la diminution de C_s entre 25.7 et 35.8 cm s^{-1} (Estoppey et al., 2015).

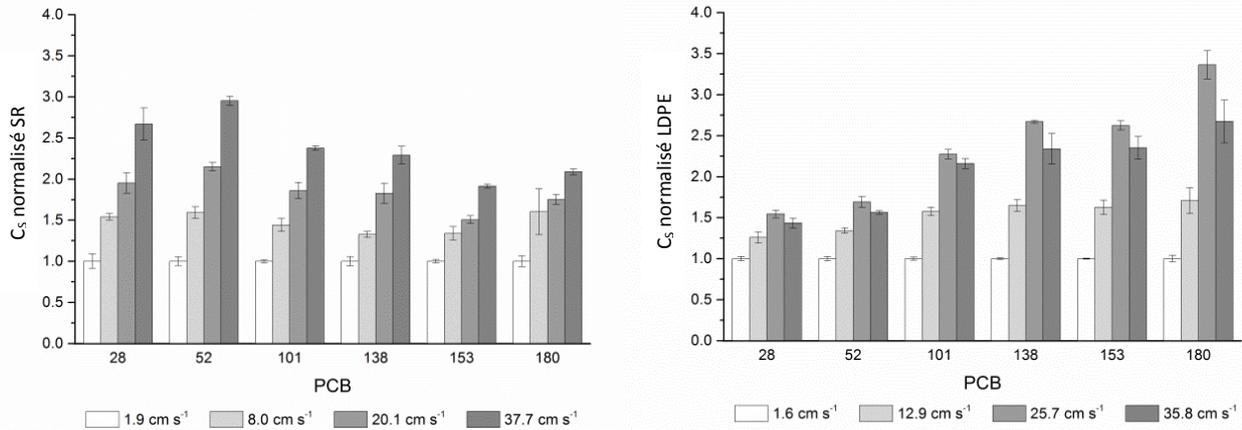


Figure 28 : Concentrations normalisées des iPCBs absorbés dans le SR (gauche) et le LDPE (droite) après six semaines d'exposition à quatre vitesses différentes. Les concentrations sont normalisées à celle obtenue à la vitesse la plus faible. Les barres d'erreur représentent l'écart-type ($n = 3$). Tiré de Estoppey et al. (2014).

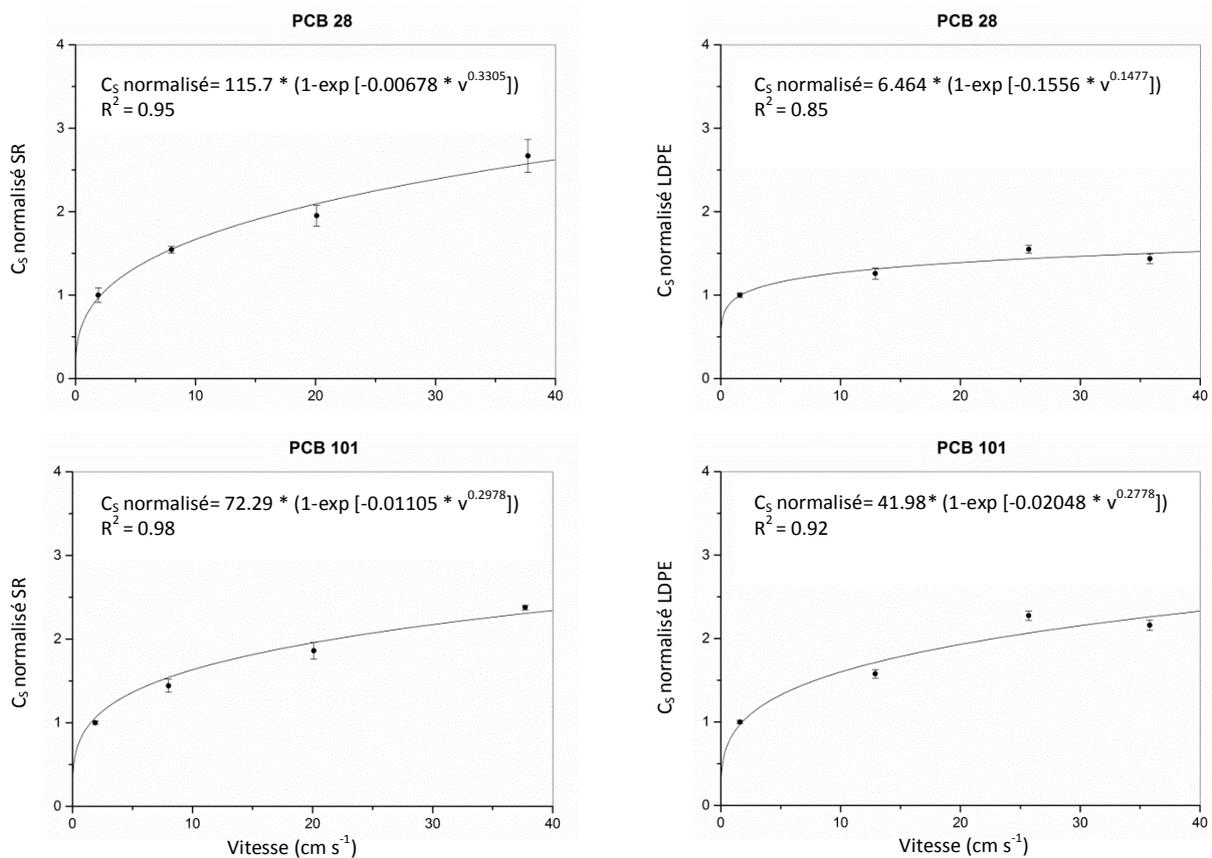


Figure 29 : Ajustement des données des expériences n°5 et 6 avec l'équation (27) pour le PCB 28 (haut) et le PCB 101 (bas) dans le cas du SR (gauche) et du LDPE (droite). Tiré de Estoppey et al. (2014).

Les relations établies entre C_s et la vitesse sont ensuite utilisées pour déterminer le facteur attendu d'augmentation (ou de diminution) du C_s en fonction des variations de la vitesse. Ces facteurs sont donnés pour des augmentations de la vitesse de 2 à 10, 2 à 30 et 2 à 100 cm s^{-1} dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Facteur d'augmentation de l'absorption des iPCBs dans le SR et le LDPE pour des augmentations de la vitesse de 2 à 10, de 2 à 30 et de 2 à 100 cm s^{-1} . Tiré de Estoppey et al. (2014).

Augmentation de vitesse	Capteur	PCB					
		28	52	101	138	153	180
2 à 10 cm s^{-1}	LDPE	1.2	1.3	1.6	1.7	1.7	1.9
	SR	1.7	1.8	1.6	1.6	1.4	1.5
2 à 30 cm s^{-1}	LDPE	1.4	1.5	2.1	2.3	2.3	2.9
	SR	2.4	2.7	2.2	2.2	1.8	1.9
2 à 100 cm s^{-1} (extrapolé)	LDPE	1.7	1.8	2.9	3.3	3.4	4.1
	SR	3.6	4.2	3.2	3.2	2.3	2.2

Une représentation qui peut s'avérer pratique à utiliser pour un investigateur est celle des tableaux à double entrées qui permettent de lire rapidement le facteur attendu entre deux sites d'échantillonnage. Le Tableau 27 en donne un exemple pour le PCB 101. Les tableaux pour les autres iPCBs sont donnés en annexe 11.5. Les équations des ajustements peuvent également être directement utilisées pour, par exemple, normaliser les C_s obtenues à tous les sites d'échantillonnage par une vitesse unique et ainsi effectuer des comparaisons entre l'ensemble des sites.

Tableau 27 : Tableaux à double entrées donnant le facteur attendu d'augmentation (ou de diminution) de l'absorption du PCB 101 en fonction de plusieurs variations de vitesse entre deux sites (x et y). En gris, les cas où le facteur est inférieur à deux. Tiré de Estoppey et al. (2015) pour le LDPE et basé sur les données de Estoppey et al. (2014) pour le SR.

PCB 101 SR	Vitesse site x (cm s^{-1})										
	1.9	5	10	15	20	30	37.7	40	50	100	
Vitesse site y (cm s^{-1})	1.9	1.0									
	5	1.3	1.0								
	10	1.6	1.2	1.0							
	15	1.8	1.4	1.1	1.0						
	20	2.0	1.5	1.2	1.1	1.0					
	30	2.3	1.7	1.4	1.2	1.1	1.0				
	37.7	2.4	1.8	1.5	1.3	1.2	1.1	1.0			
	40	2.5	1.8	1.5	1.3	1.2	1.1	1.0	1.0		
	50	2.6	2.0	1.6	1.4	1.3	1.2	1.1	1.1	1.0	
	100	3.2	2.4	2.0	1.7	1.6	1.4	1.3	1.3	1.2	1.0

PCB 101 LDPE	Vitesse site x (cm s^{-1})										
	1.6	5	10	15	20	30	35.8	40	50	100	
Vitesse site y (cm s^{-1})	1.6	1.0									
	5	1.4	1.0								
	10	1.6	1.2	1.0							
	15	1.8	1.3	1.1	1.0						
	20	2.0	1.5	1.2	1.1	1.0					
	30	2.2	1.6	1.3	1.2	1.1	1.0				
	35.8	2.3	1.7	1.4	1.3	1.2	1.0	1.0			
	40	2.4	1.8	1.5	1.3	1.2	1.1	1.0	1.0		
	50	2.5	1.9	1.5	1.4	1.3	1.1	1.1	1.1	1.0	
	100	3.1	2.2	1.9	1.7	1.5	1.4	1.3	1.3	1.2	1.0

Avant d'évaluer si les corrections effectuées à l'aide de ces facteurs sont efficaces, il est important de discuter les raisons pour lesquelles ces facteurs diffèrent entre le SR et le LPDE et entre les différents iPCBs. Pour le SR, l'influence de la vitesse sur l'absorption tend à légèrement décroître avec l'augmentation de l'hydrophobicité des PCBs ($\log K_{ow}$) alors que l'effet opposé est observé pour le LPDE (voir Figure 28). Ces tendances peuvent être dues à plusieurs causes. L'une d'entre elles est le

fait que l'absorption des PCBs approchant l'équilibre est moins influencée par la vitesse que celle des PCBs qui sont encore dans la phase linéaire¹¹⁴. Après six semaines d'échantillonnage, tous les iPCBs sont très probablement encore dans la phase linéaire à toutes les vitesses pour le SR alors que ce n'est plus le cas pour le LPDE. En effet, alors que pour le SR une augmentation significative des C_s avec la vitesse est observable (ANOVA, $p = 0.05$ et Tukey, $\alpha = 0.05$), pour le LDPE cette augmentation est faible (voire nulle) pour les PCBs 28 et 52 et pour tous les iPCBs aux deux vitesses les plus élevées (Estoppey et al. 2014). Ces observations sont en accord avec celles faites par Jacquet et al. (2014) qui ont déterminé qu'à 5 cm s^{-1} tous les iPCBs étaient dans la phase linéaire après six semaines pour le SR alors que les PCBs les moins hydrophobes approchaient l'équilibre dans le LDPE.

La cause discutée ci-dessus (faible impact de la vitesse sur l'absorption des PCBs approchant l'équilibre) explique la tendance observable dans le LDPE (augmentation de l'impact de la vitesse avec l'augmentation du $\log K_{ow}$). Pour le SR, une autre cause doit être à l'origine de la faible diminution de l'impact de la vitesse avec l'augmentation du $\log K_{ow}$. Cela pourrait être lié au fait que R_s augmente avec le $\log K_{ow}$ lorsque l'absorption est contrôlée par le transfert dans la membrane alors qu'il diminue avec le $\log K_{ow}$ lorsque l'absorption est contrôlé par la WBL (Huckins et al., 2006; Rusina et al., 2010b). Or, dans les conditions de l'expérience n°6, R_s était très probablement complètement contrôlé par la WBL pour tous les iPCBs (Rusina et al 2010b, Booij and Smedes 2010)¹¹⁵. Pour lier cette tendance à la diminution de l'impact de la vitesse avec le $\log K_{ow}$, il serait nécessaire de montrer que, sous contrôle de la WBL, les R_s des PCBs avec un faible $\log K_{ow}$ (donc un grand R_s) sont davantage influencés par des variations de vitesse que les R_s des PCBs avec un grand $\log K_{ow}$ (donc un petit R_s). Très peu d'auteurs ont étudié ceci. Rusina et al. (2010b) ont montré que les pentes des relations entre R_s et $\log K_{sw}$ ne sont pas significativement différentes l'une de l'autre pour des vitesses de 0.14 et 9 cm s^{-1} . Ainsi, de telles variations de vitesse ne semblent pas influencer de façon différente les R_s des composés en fonction de leur $\log K_{ow}$. Des expériences supplémentaires seraient nécessaires pour expliquer la diminution de l'impact de la vitesse en fonction du $\log K_{ow}$ observée dans le cas du SR (Estoppey et al., 2014).

¹¹⁴ Plus l'équilibre est approché, plus le terme entre les crochets de l'équation (3) tend vers 1 ($C_s = C_w K_{swt}$) et moins R_s (le paramètre influencé par la vitesse) n'a d'influence sur C_s .

¹¹⁵ En effet, à une vitesse de 9 cm s^{-1} , Rusina et al. (2010b) ont montré que les R_s de tous les iPCBs étaient complètement contrôlés par la WBL. De plus, Booij and Smedes (2010) ont déterminés que l'absorption de composés avec un $\log K_{ow} > 4.5$ est contrôlée par la WBL avec un R_s de 20 L d^{-1} . Etant donné que les R_s obtenus à la vitesse la plus élevés dans le système de canaux étaient du même ordre de grandeur, cela tend également à montrer que les R_s étaient contrôlés par la WBL à toutes les vitesses étudiées.

9.3.2 Evaluation de la « méthode sans PRCs » dans la rivière

L'efficacité de la correction de l'impact de la vitesse est compliquée à évaluer en condition réelles (dans une rivière). Il faut, en effet, trouver des situations où les capteurs peuvent être exposés à des vitesses différentes, mais à une concentration aqueuse (C_w) identique. Dans un premier temps, il a été décidé d'utiliser les trois capteurs au sein d'un même site d'échantillonnage de l'expérience n°7 lorsqu'ils étaient exposés à des vitesses suffisamment différentes (RSD des vitesses au sein d'un site > 10%). Ceci permet de s'assurer que C_w est identique, mais ne permet pas d'évaluer la correction pour de grandes différences de vitesses. Dans un second temps, l'efficacité de la correction a été évaluée sur les capteurs déployés en aval de chacune des deux sources de pollution de l'expérience n°7 (v2 à v5 pour s1, v6 à v8 pour s2). Ceci permet d'évaluer la correction sur de plus grandes différences de vitesses, mais n'assure pas que C_w est parfaitement identique au sein de chaque groupe de sites (augmentation possible de C_w due à des rejets inconnus et diminution possible de C_w due à des phénomènes tels que l'adsorption ou la vaporisation des PCBs).

Evaluation au sein des capteurs d'un même site

Les trois sites où l'écart type relatif (RSD) des vitesses était supérieur à 10% lors de l'expérience n°7 ont été utilisés (sites v4, v6 et v7). Le Tableau 28 donne, pour les six iPCBs, la moyenne des RSD des C_s (non corrigée et corrigées) obtenus aux trois sites d'échantillonnage.

Tableau 28 : Moyenne des RSD (%) des C_s obtenus aux sites v4, v6 et v7 de l'expérience n°7, avant et après la correction de l'impact de la vitesse par la « méthode sans PRCs ».

	Moyenne des RSD (%)					
	28	52	101	138	153	180
SR – C_s non corrigée	13.5	12.9	12.5	10.8	13.5	9.4
SR – $C_{s,corrigée}$	10.2	9.3	9.4	8.1	11.2	7.8
LDPE – C_s non corrigée	4.5	2.5	3.1	7.0	6.0	7.1
LDPE – $C_{s,corrigée}$	4.1	2.2	1.9	3.9	2.6	5.8

La correction de l'impact de la vitesse permet de réduire la variabilité pour chacun des iPCBs. Comme attendu, la réduction de la variabilité est plus importante pour les iPCBs subissant davantage l'impact de la vitesse, c'est-à-dire les iPCB les moins hydrophobes dans le cas du SR et les iPCBs les plus hydrophobes dans le cas du LDPE. Pour le LDPE, les RSD des $C_{s,corrigées}$ sont très proches des RSD déterminés dans chaque canal lors de l'évaluation de la répétabilité (voir Tableau 22, chapitre 8.2.3). Cela tend à montrer que la variabilité résiduelle (après correction de l'impact) serait due aux paramètres analytiques plutôt qu'à la vitesse. Dans le cas du SR, la variabilité résiduelle après la

correction est légèrement supérieure à celle obtenue lors de l'évaluation de la répétabilité (voir Tableau 22, chapitre 8.2.3). Il se pourrait donc que la correction de l'impact de la vitesse ne soit pas optimale dans le cas de SR. Voyons ci-dessous ce qu'il en est pour de plus grandes différences de vitesse.

Evaluation au sein d'un groupe de capteurs en aval de sources de PCBs

Comme cela a été dit précédemment, l'évaluation de la correction de l'impact de la vitesse sur les capteurs situés en aval des sources s1 et s2 (expérience n°7) implique qu'il n'y ait pas d'autres rejets majeurs qui fassent augmenter C_w sur ce tronçon. Le déploiement de capteurs dans les différents rejets situés sur ce tronçon (x1 à x13) a permis de montrer que leur contribution était négligeable (voir chapitre 12), permettant ainsi d'admettre qu'il n'avait pas d'autre rejets majeurs que s1 et s2. Il est également nécessaire de se rappeler que des dilutions ou des phénomènes tels que l'adsorption ou la vaporisation des PCBs peuvent conduire à une diminution de C_w au sein des sites en aval d'une source de pollution. Il est attendu que de tels phénomènes conduisent à une légère et progressive diminution de C_w . Ainsi, si une telle tendance n'est pas observée au sein des $C_{S,corrigées}$ (p.ex. grande diminution ou augmentation à seulement un des sites), l'efficacité de la correction peut être questionnée.

La Figure 30 donne les C_s et les $C_{S,corrigées}$ obtenus aux sites v2 à v5 (aval de s1) et v6 à v7 (aval de s2) lors de l'expérience n°7 pour les PCBs 52 et 153. Dans le cas du SR, bien que l'impact de la vitesse ait été réduit, il n'est apparemment pas complètement corrigé dans le cas de grandes différences de vitesse. En effet, après correction, les C_s obtenus aux sites les plus rapides (121 cm s⁻¹ au sein du groupe v2 à v5 et 64 cm s⁻¹ au sein du groupe v6 à v8) sont toujours légèrement plus élevés que celles obtenues aux autres sites de ces groupes. Dans le cas du LDPE, aucune donnée n'est malheureusement disponible pour le site présentant une vitesse de 121 cm s⁻¹ (capteurs déchirés, voir chapitre 8.2.5). Pour les sites v6 à v8, les C_s des PCBs faiblement chlorés (PCBs 28 et 52) étant très faiblement influencés par la vitesse (équilibre), ce qu'il est possible de dire est que la correction n'a pas provoqué de sur-corrrection pour ces iPCBs. Pour les PCBs davantage chlorés (tel que le PCB 153), contrairement au SR, la méthode a permis de complètement corriger l'effet de la différence de vitesse de 8 à 64 cm s⁻¹ (sites v6 à v8).

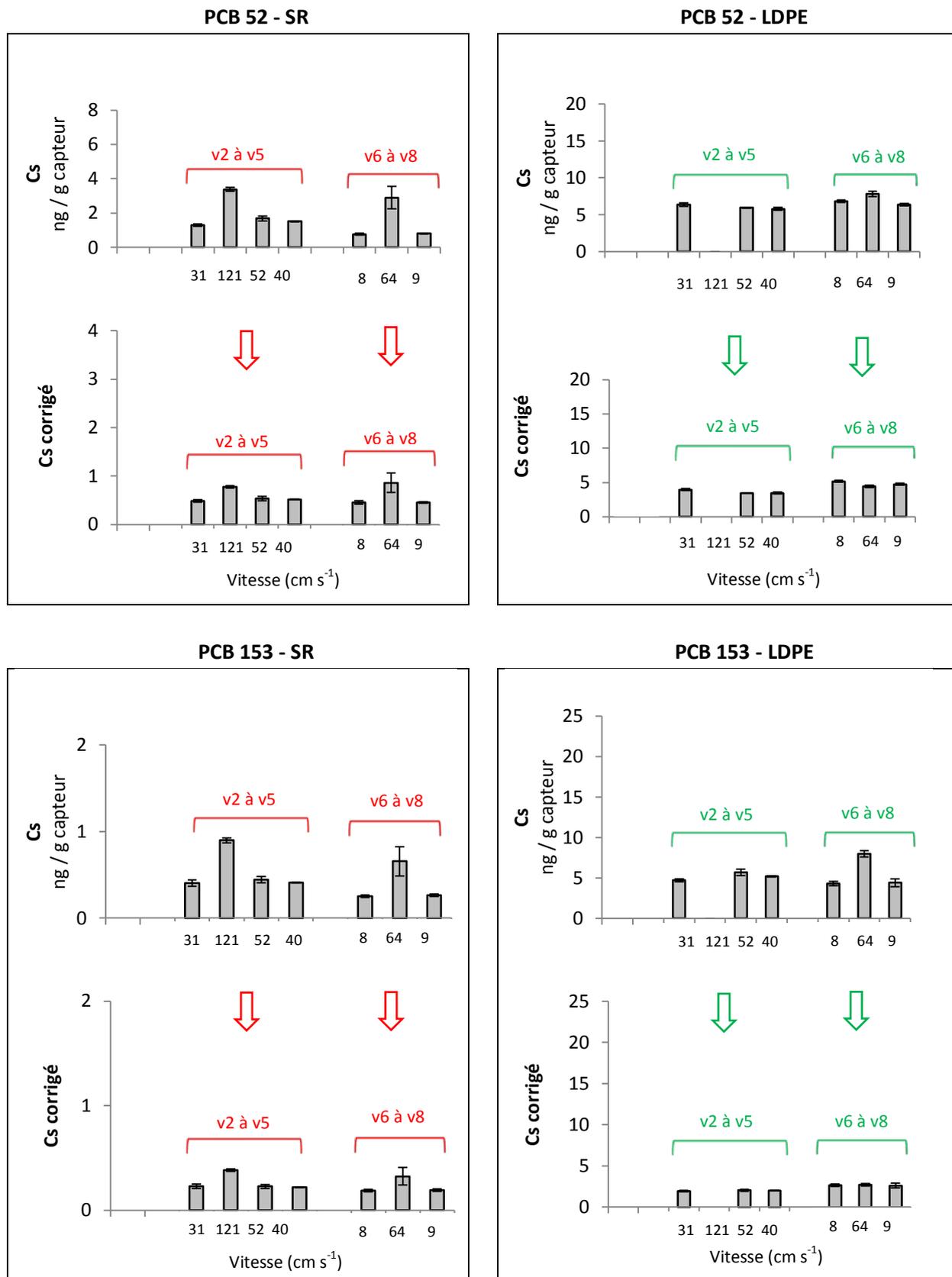


Figure 30 : C_s et $C_{s,corrigées}$ (méthode sans PRCs) obtenus aux sites v2 à v5 (aval de s1) et v6 à v8 (aval de s2) lors de l'expérience n°7.

Conclusion de l'évaluation de la sous-hypothèse 2.2

Après avoir ajusté les données de C_s mesurées à différentes vitesses à un modèle du premier ordre (équation 27), des relations entre C_s et la vitesse ont pu être déterminées pour chacun des iPCBs avec les capteurs LDPE et SR. A partir de ces relations, des prédictions d'augmentation (ou de diminution) du C_s en fonction des variations de la vitesse ont été faites et utilisées comme facteurs de correction de l'impact de la vitesse. En rivière, ces facteurs ont permis de réduire la variabilité des C_s due à la vitesse. Toutefois, la correction pour le SR n'est pas parfaite pour les grandes différences de vitesse.

9.4 Vérification de la sous-hypothèse 2.3 (méthode avec PRCs)

« Les taux d'échantillonnage déterminés à l'aide des PRCs (PRC-R_s) reflètent l'impact de la vitesse sur l'absorption et permettent ainsi d'obtenir des concentrations aqueuses (TWA) affranchies de cet impact »

9.4.1 Evaluation dans le système de canaux – choix de la méthode pour exploiter les PRCs

Afin de vérifier cette hypothèse, les données de dissipation des PRCs obtenues aux différentes vitesses du système de canaux (expérience n°5b et n°6) sont discutées puis utilisées pour déterminer les concentrations TWA à partir des C_s. Les fractions de PRCs retenus (N_s/N₀) dans les capteurs SR et LDPE après les six semaines d'exposition sont données dans la Figure 31. Pour pouvoir comparer les données de dissipation du SR et du LDPE, N_s/N₀ a été ajusté en fonction du log K_{OW}, mais comme illustré à l'annexe 11.6, la qualité de l'ajustement est améliorée en utilisant log K_{SW} M^{-0.47}.

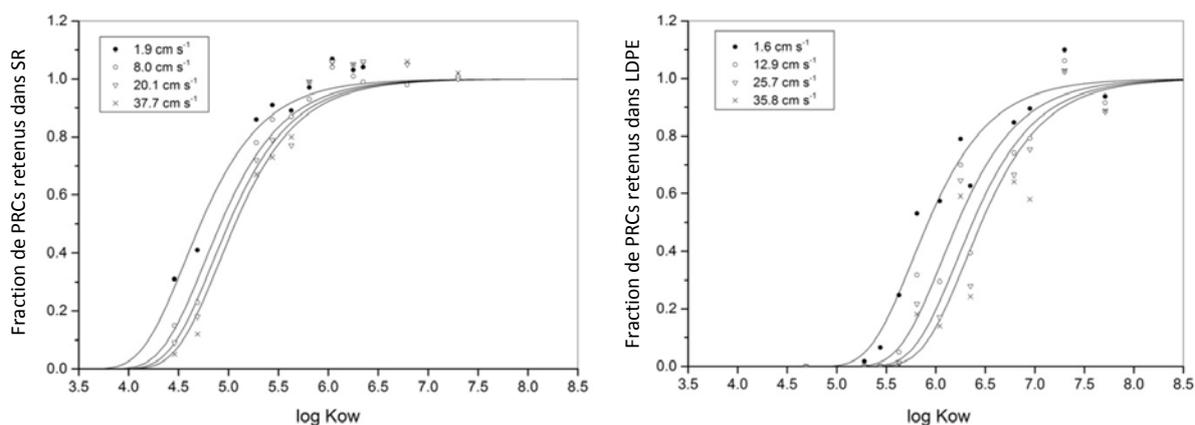


Figure 31 : Fraction de PRC retenu (N_s/N₀) dans le SR (gauche) et le LDPE (droite) après six semaines d'exposition à différentes vitesses. Les courbes ont été obtenues en ajustant N_s/N₀ en fonction de log K_{OW} par la méthode des moindres carrés non-linéaire (NLS). Tiré de Estoppey et al. (2014).

L'augmentation de la dissipation des PRCs avec la vitesse (aussi bien pour le SR que le LDPE) est une première observation qui tend à montrer que la dissipation des PRCs reflète l'impact de la vitesse sur les échanges entre les capteurs et l'eau. Seuls les PRCs avec des N_s/N₀ proches de 1 ne suivent pas parfaitement cette tendance pour tous les canaux.¹¹⁶ Une seconde observation qui tend à montrer que la dissipation des PRCs reflète l'impact de la vitesse sur les échanges est le fait que le caractère isotropique des échanges a pu être mis en évidence. En effet, les PRCs avec un log K_{OW} similaires à ceux des PCBs 28 et 52 (log K_{OW} de 5.67 et 5.84) sont largement dissipés du LDPE alors qu'ils sont presque complètement retenus dans le SR. Ceci concorde avec le fait que les PCBs 28 et 52

¹¹⁶ Ceci pourrait être dû en grande partie aux variations de quantité de PRCs initialement chargées sur les capteurs (variation de 5% selon Smedes and Booij (2012)).

approchaient l'équilibre dans le LDPE et étaient dans la phase linéaire dans le cas du SR (voir chapitre 9.3.1).

Pour évaluer l'efficacité des PRCs à corriger l'impact de la vitesse, les concentrations TWA ont été calculées à partir des N_s/N_0 et des C_s . Pour ce faire, la méthode utilisant uniquement un PRC (« méthode 80/20 » proposée par Huckins et al. (2006)) ainsi que la méthode utilisant tous les PRCs (« méthode par NLS » proposée par Booij and Smedes (2010)) ont été testées. Les concentrations TWA absolues des iPCBs obtenues aux quatre vitesses sont données à l'annexe 11.7. Afin de s'affranchir des différences de concentrations aqueuses existantes entre les expériences (et entre les iPCBs), les concentrations TWA obtenues aux quatre vitesses testées ont été normalisées par la concentration TWA obtenue à la vitesse la plus faible (Figure 32). Comme les quatre canaux étaient alimentés par la même eau, tous les capteurs ont été exposés à la même concentration aqueuse. Ainsi, plus la dispersion des concentrations TWA (exprimée en écart-type relatif, RSD, sur la Figure 32) obtenues aux quatre vitesses est faible, meilleure est l'efficacité des PRCs à corriger l'impact de la vitesse. Les RSD obtenus avec les différentes méthodes testées sont donnés dans le Tableau 29.

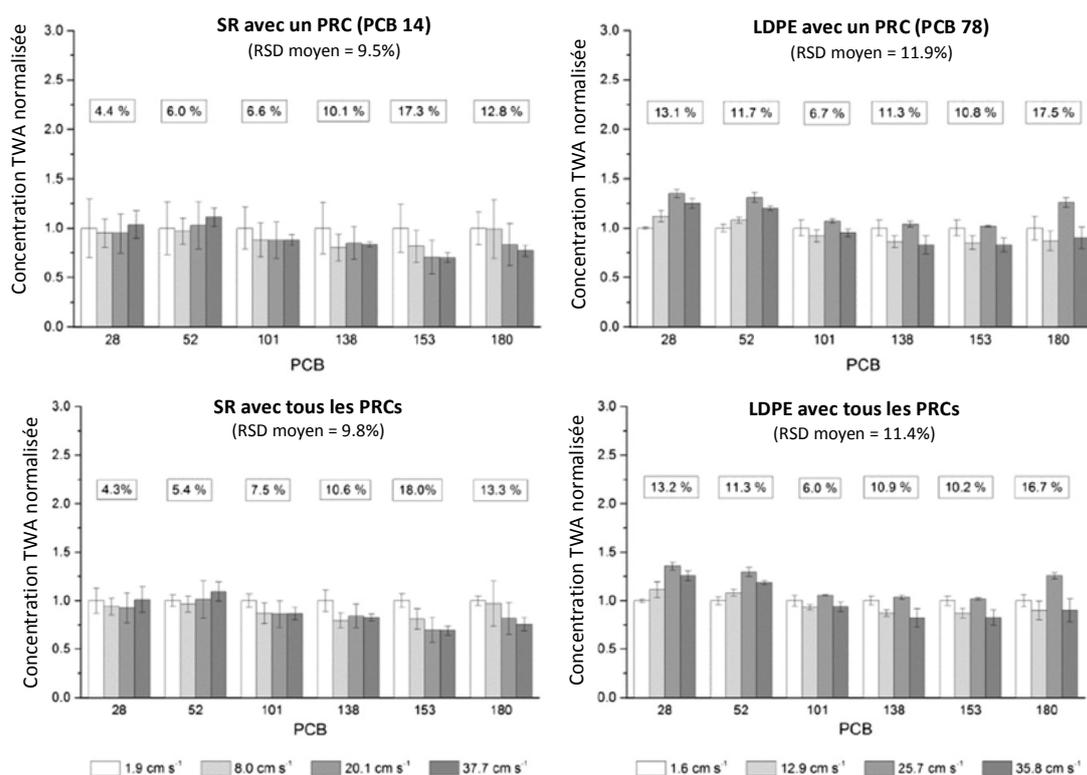


Figure 32 : Concentrations TWA normalisées des iPCBs calculées à partir de la dissipation des PRCs (N_s/N_0) et des concentrations des iPCBs (C_s) dans les capteurs SR (gauche) et LDPE (droite). Les concentrations TWA ont été normalisées par la concentration obtenue à la vitesse la plus faible. Une méthode utilisant un PRC (graphiques du haut) et une méthode utilisant tous les PRCs (graphiques du bas) ont été utilisées pour chaque polymère. Les barres d'erreur représentent les déviations standards ($n = 3$). Les encadrés correspondent aux écarts types relatifs (RSD) qui reflètent la dispersion des concentrations TWA. Tiré de Estoppey et al. (2014).

Tableau 29 : Ecarts-types relatifs (RSD) des concentrations TWA obtenues aux quatre vitesses testées. Différentes méthodes utilisant un PRC et une méthode utilisant l'ensemble des PRCs ont été testées. Tiré de Estoppey et al. (2014).

	RSD (%)						Moyenne
	28	52	101	138	153	180	
SR – méthode avec un PRC							
PCB 3 ^a	11.7	14.1	6.2	9.3	11.3	5.6	9.7
PCB 14 ^a	4.4	6.0	6.6	10.1	17.3	12.8	9.5
PRC $N_s/N_0 \approx 0.5$ ^b	31.1	33.8	28.3	26.8	24.0	30.5	29.1
PRC $V_{m,PRC} \approx V_{m,iPCB}$ ^c	15.9	35.4	33.3	34.0	36.5	33.2	31.4
SR – méthode avec tous les PRCs							
NLS avec 11 PRCs	4.3	5.4	7.5	10.6	18.0	13.3	9.8
LDPE – méthode avec un PRC							
PCB 61 ^a	10.1	7.8	10.3	16.1	16.0	17.6	13.1
PCB 78	13.1	11.7	6.7	11.3	10.8	17.5	11.9
PCB 104 ^a	15.6	15.5	9.2	11.2	10.5	19.7	13.6
PCB 120 ^a	10.1	8.3	5.8	9.7	9.1	17.5	10.1
PCB 145	16.9	18.1	16.5	18.5	17.7	28.3	19.4
PRC $N_s/N_0 \approx 0.5$ ^b	10.2	7.9	16.4	25.2	25.3	23.3	18.1
PRC $V_{m,PRC} \approx V_{m,iPCB}$ ^c	12.0	10.0	10.5	18.5	17.7	28.3	16.2
LDPE – méthode avec tous les PRCs							
NLS avec 12 PRCs	13.2	11.3	6.0	10.9	10.2	16.7	11.4

^a PRC utilisable si les limites sont étendues de 20-80% à 10-90%.

^b méthode utilisant le PRC dont le ratio N_s/N_0 est le plus proche de 0.5 dans chaque canal.

^c méthode utilisant le PRC dont le volume molaire de LeBas est le plus proche de celui du iPCB pour lequel R_s est extrapolé.

SR – méthode à un PRC (« méthode 80/20 »)

Pour le SR, il n'a pas été possible de trouver un PRC qui présentait un ratio N_s/N_0 compris entre 20 et 80% pour les quatre vitesses. Ainsi, pour appliquer la méthode de Huckins et al. (2006) qui n'utilise qu'un PRC, différentes alternatives ont été testées. Comme la GC-MS/MS offre une grande sensibilité, les limites ont été étendues à l'intervalle 10-90%. De cette façon, les PCBs 3 et 14 (log K_{ow} de 4.69 et 5.28) ont pu être sélectionnés. Avec ces deux PRCs, une bonne correction de l'impact de la vitesse a été obtenue. En effet, comme le montre le Tableau 29, une faible dispersion des concentrations TWA est observée pour les six iPCBs (moyenne des six RSD de 9.7% en utilisant le PCB 3 et de 9.5% en utilisant le PCB 14). Les résultats obtenus avec le PCB 14 sont illustrés graphiquement dans la Figure 32. Dans le cas où les variations de vitesses s'étendent sur une plus grande plage que celle testée avec les canaux, il n'est plus possible de trouver un PRC utilisable pour toutes les vitesses (le ratio N_s/N_0 sortant des limites fixées). Ainsi, deux alternatives qui n'utilisent pas le même PRC pour toutes les vitesses ont été testées. La première utilise le PRC dont le ratio N_s/N_0 est le plus

proche de 0.5 dans chaque canal (" $PRC N_s/N_0 \approx 0.5$ " dans le Tableau 29) alors que la deuxième utilise le PRC dont le volume molaire de LeBas est le plus proche de celui du iPCB pour lequel R_s est extrapolé (" $PRC V_{m,PRC} \approx V_{m,iPCB}$ "). Ces deux alternatives ont conduit à des dispersions des quatre concentrations TWA plus grandes (RSD moyen d'environ 30%) qu'avec les méthodes n'utilisant qu'un PRC par canal. Ceci est dû au fait que les concentrations TWA absolues déterminées avec un PRC peuvent largement différer de celles déterminées avec un autre PRC (voir concentrations TWA absolues à l'annexe 11.7). Par exemple, les concentrations déterminées avec le PCB 14 sont environ deux fois plus grandes que celles déterminées avec le PCB 3. Comme cela sera discuté plus en détails au chapitre 10.2.4, ces différences proviennent très probablement des incertitudes dans les valeurs de K_{sw} des PRCs (Jacquet et al., 2014). La valeur de K_{sw} du PRC 14 tirée de Smedes et al. (2009) doit donc probablement être surestimée et/ou celle du PRC 3 légèrement sous-estimée. Ainsi, la méthode utilisant un seul PRC (« méthode 80/20 ») montre de grandes limitations lorsque les variations de vitesses s'étendent sur une large plage. En effet, un même PRC ne peut pas être utilisé pour toutes les vitesses et l'incertitude risque d'être grande si plusieurs PRCs sont utilisés.

SR – méthode avec tous les PRC (« méthode par NLS »)

La méthode par NLS permet de surmonter les limitations de la méthode à un PRC. En effet, cette méthode utilise l'information fournie par tous les PRCs et moyenne les incertitudes de leur $\log K_{sw}$ (Jacquet et al., 2014). En appliquant cette méthode, une efficacité à corriger l'impact de la vitesse similaire à celle de la méthode avec un seul PRC a été obtenu (RSD moyen de 9.8%, voir aussi Figure 32 et Tableau 29). Ainsi, en raison des avantages qu'offre la méthode utilisant tous les PRCs, celle-ci a été retenue pour la suite du travail de recherche. Il faut toutefois signaler que le RSD des concentrations TWA a tendance à croître avec l'augmentation du $\log K_{ow}$ (Figure 32 et Tableau 29). Effectivement, l'effet de la vitesse semble avoir été sur-corrigé pour les PCBs les plus hydrophobes (concentrations TWA normalisées plus faible que 1 sur la Figure 32). Ceci pourrait être lié au fait que l'impact de la vitesse sur l'absorption diminue avec le $\log K_{ow}$ (voir chapitre 9.3.1). En effet, cette influence spécifique aux composés n'est pas prise en compte par les PRC- R_s (le ratio entre deux PRC- R_s obtenus à deux vitesses différentes est le même pour tous les iPCBs). Ainsi, si les ratios reflètent correctement l'influence de la vitesse sur l'absorption des PCBs les moins hydrophobes, il sur-corrigera l'influence de la vitesse pour les PCBs les plus hydrophobes. Pour la suite du travail, cet effet sera appelé « *effet de l'influence spécifique de la vitesse en fonction de l'hydrophobicité* ».

LDPE – méthode à un PRC (« méthode 80/20 »)

Pour le LDPE, les PCBs 78 et 145 ($\log K_{ow}$ de 6.35 et 6.25) avaient un ratio N_s/N_0 compris entre 20 et 80% pour toutes vitesses. Ils ont donc été utilisés pour appliquer la méthode de Huckins et al. (2006). Comme illustré dans le Tableau 29, la correction de l'impact de la vitesse obtenue avec le PCB 78 est meilleure que celle obtenue avec le PCB 145 (moyennes des RSD de 11.9 et 19.4%, respectivement). Les résultats obtenus avec le PCB 78 sont illustrés graphiquement dans la Figure 32. Pour tester l'utilisation de PRC dont les quantités retenues sont proches des limites détection ou de la quantité initiale (N_0), les limites ont été étendues à 10-90% comme cela a été fait pour le SR. Les PCBs 61, 104 et 120 ont ainsi été utilisés et la correction de l'impact de la vitesse était également bonne (moyenne des RSD de 13.1, 13.6 et 10.1%). Notons que les concentrations TWA absolues obtenues avec les PRCs 61, 78, 104, 120 et 145 concordent (facteur de différence de 1 à 1.7 en fonction du iPCB). Il est ainsi pas étonnant que les méthodes alternatives n'utilisant pas le même PRC pour tous les canaux (PRC avec $N_s/N_0 \approx 0.5$ et PRC avec $V_m, PRC \approx V_m, iPCB$) aient également permis d'obtenir de bonnes corrections de l'impact de la vitesse (moyenne des RSD de 18.1 et 16.2%).

SR – méthode avec tous les PRC (« méthode par NLS »)

La méthode utilisant tous les PRCs offre une correction similaire (moyenne des RSD de 11.4%) à celle des méthodes utilisant un seul PRC (voir Tableau 29). Ainsi, pour le LDPE, c'est également la méthode avec tous les PRCs qu'il a été décidé de conserver pour la suite de ce travail de recherche. Toutefois, comme pour le SR, la dispersion des concentrations TWA n'est pas la même pour tous les iPCBs (voir Figure 32). Alors que dans le cas du SR l'impact de la vitesse était légèrement sur-correcté pour les iPCBs avec un grand $\log K_{ow}$, dans le cas du LDPE, l'impact de la vitesse ne semble pas être suffisamment corrigé pour les iPCBs avec les $\log K_{ow}$ les plus petits (PCBs 28 et 52). A nouveau, la correction est donc entachée de ce qui a été appelé un « *effet de l'influence spécifique de la vitesse en fonction de l'hydrophobicité* ». Toutefois, comme expliqué au chapitre 9.3.1, pour le LDPE, cet effet est lié au fait que ces deux PCBs approchent l'équilibre. Leur absorption pourrait donc ne plus être totalement contrôlée par la WBL à toutes les vitesses. Or, tant pour la méthode à un PRC que pour la méthode utilisant tous les PRCs, ce sont des modèles prenant en compte une absorption contrôlée par la WBL qui ont été utilisés.

9.4.2 Evaluation en rivière de la « méthode avec PRCs » – via les concentrations TWA

Evaluation au sein des capteurs d'un même site

Comme pour la « méthode sans PRC », l'efficacité de la correction de l'impact de la vitesse en conditions réelles a été évaluée premièrement en utilisant les données des sites de l'expérience n°7 au sein desquelles des variations de vitesses avec un RSD de plus de 10% ont été mesurées (sites 4, 6 et 7). Le Tableau 30 donne, pour les six iPCBs, la moyenne des RSD des concentrations TWA obtenus aux trois sites d'échantillonnage ainsi que celle des N_s (non corrigés) pour pouvoir se rendre compte de l'efficacité de la correction. Pour le SR, la méthode avec les PRCs permet de réduire clairement la variabilité pour les iPCBs les moins hydrophobes alors que l'efficacité est moins bonne pour les iPCBs les plus hydrophobes (voire plus mauvaise pour le PCB 180). Ceci est probablement lié au phénomène discuté au chapitre 9.4.1 de sur-corrrection de l'impact de la vitesse pour les PCBs les plus hydrophobes («*effet de l'influence spécifique de la vitesse en fonction de l'hydrophobicité*»). Pour le LDPE, la méthode avec les PRCs ne réduit pas la variabilité des iPCBs les plus légers. Ceci probablement parce qu'ils sont très proches de l'équilibre et que le R_s n'a presque plus d'impact sur leur absorption (la variabilité est davantage due à l'analytique qu'à l'impact des conditions environnementales) et/ou parce que la méthode avec les PRCs ne corrige pas assez l'effet de la vitesse sur l'absorption des iPCBs proches de l'équilibre («*effet de l'influence spécifique de la vitesse en fonction de l'hydrophobicité*»).

Tableau 30 : Moyenne des RSD (%) des C_s obtenus aux sites v4, v6 et v7 de l'expérience n°7, avant et après la correction de l'impact de la vitesse par la « méthode avec PRCs ».

	Moyenne des RSD (%)					
	28	52	101	138	153	180
SR – N_s (non corrigé)	13.5	12.9	12.5	10.8	13.5	9.4
SR – concentration TWA	8.2	7.9	8.9	10.8	10.7	10.6
LDPE – N_s (non corrigé)	4.5	2.5	3.1	7.0	6.0	7.1
LDPE – concentration TWA	4.5	2.5	3.7	3.1	3.0	6.4

Evaluation au sein d'un groupe de capteurs en aval de sources de PCBs

L'évaluation de la correction de l'impact de la vitesse a ensuite été réalisée sur les capteurs situés en aval des sources s1 et s2 (expérience n°7), comme cela a été fait pour la « méthode sans PRCs ». La Figure 33 donne les N_s et les concentrations TWA obtenus aux sites v2 à v5 (aval de s1) et v6 à v7 (aval de s2) pour les PCBs 52 et 153.

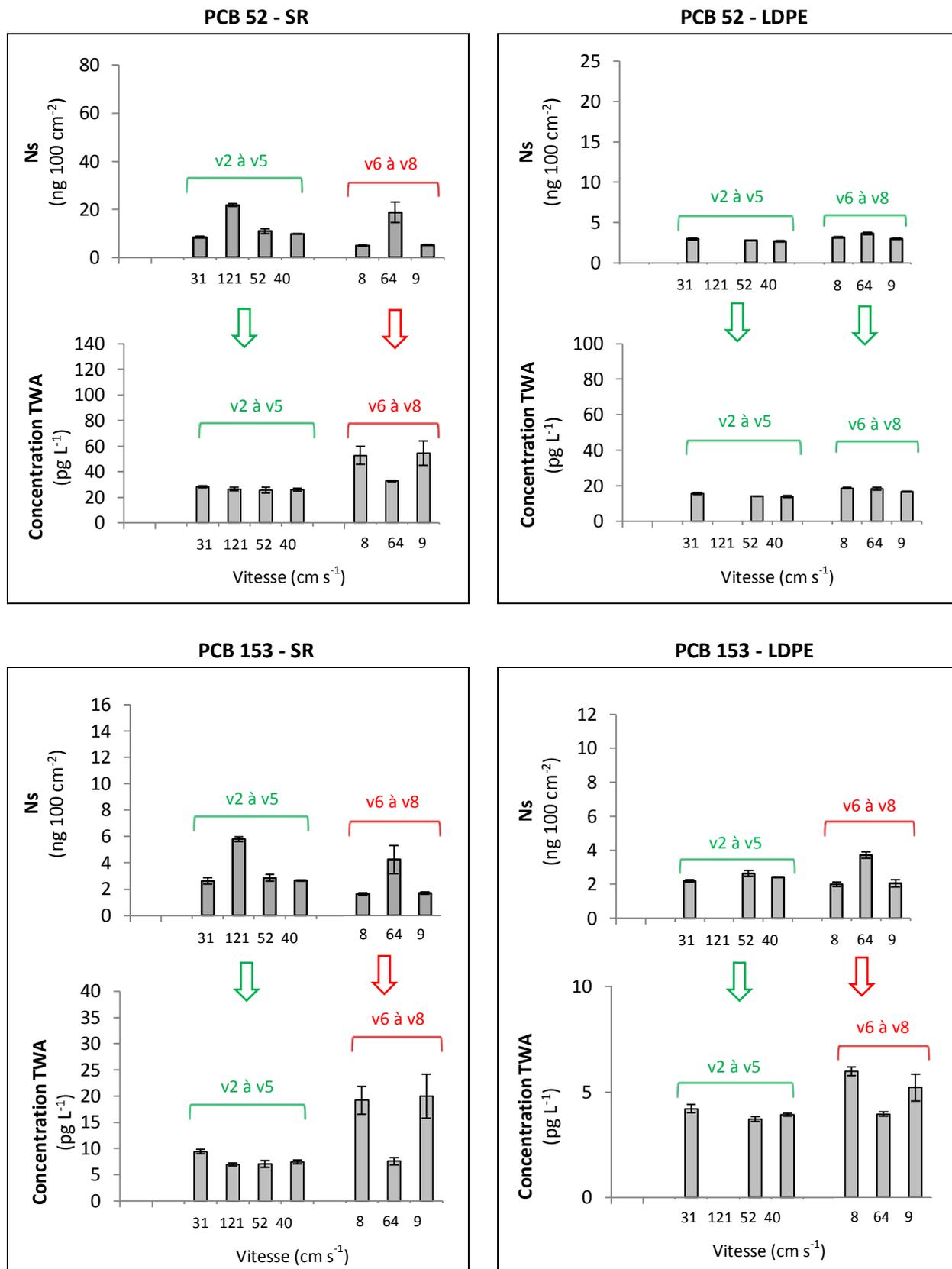


Figure 33 : N_s (ng 100 cm⁻² capteur) et concentrations TWA (pg L⁻¹) obtenues aux sites v2 à v5 (aval de s1) et v6 à v8 (aval de s2) lors de l'expérience n°7.

Dans le cas du SR, la correction de l'impact de la vitesse aux sites v2 à v5 (variations de vitesse de 31 à 121 cm s⁻¹) est bonne. Par contre, dans le cas des différences de vitesse rencontrées aux sites v6 à v8 (8 à 64 cm s⁻¹), la méthode sur-corrige l'impact de la vitesse. En effet, les concentrations TWA aux sites présentant de faibles vitesses (8 et 9 cm s⁻¹) sont plus grandes que celle au site présentant une grande vitesse (64 cm s⁻¹). En admettant que cette sur-correction soit liée aux incertitudes des valeurs de K_{SW} , cela suggère que les valeurs de K_{SW} de certains PRCs ont des incertitudes plus grandes que d'autre. Ainsi, l'erreur sur la concentration TWA peut fluctuer en fonction de la distribution des PRCs le long de l'ajustement (NLS). Comme l'illustre la figure 34, à faible vitesse (< 10 cm s⁻¹), seuls le biphenyl-d10 et les PCBs 1 et 3 avaient des fractions retenues plus basses que 80%. Or, aucune valeurs mesurées de K_{SW} ne sont disponibles pour ces trois PRCs dans Smedes et al. (2009). Seules des valeurs modélisées sont données. Ainsi, si les différences entre les valeurs modélisées et réelles des K_{SW} sont plus grandes pour ces trois PRCs que pour les PRCs plus hydrophobes, les erreurs sur les concentrations TWA sont davantage perçues à faibles vitesses qu'à grandes vitesses. A titre d'exemple, si les concentrations TWA sont recalculées en ajoutant 0.4 unité de log aux valeurs de log K_{SW} du biphenyl-d10 et des PCBs 1 et 3 (sans modifier les valeurs de K_{SW} des autres PRCs), les concentrations TWA de tous les iPCBs sont réduits d'un facteur 2 aux sites présentant une faible vitesse (< 10 cm s⁻¹) et seulement par un facteur 1.2 au site présentant la vitesse de 64 cm s⁻¹. Pour la suite de ce travail, cet effet sera appelé « **effet de l'influence spécifique des incertitudes de K_{SW} en fonction de la vitesse** ». Comme l'illustre la Figure 33 avec les PCBs 52 et 153, cet effet est davantage prononcé pour les PCBs fortement hydrophobes que les PCBs faiblement chlorés. Le ratio entre la concentration TWA du site v7 (64 cm s⁻¹) et celle au site v6 (8 cm s⁻¹) augmente, en effet, de 1.6 (PCB 28) à 3.1 (PCB 180). Ceci est lié à l'autre effet évoqué au chapitre 9.4.1, à savoir l'« **effet de l'influence spécifique de la vitesse en fonction de l'hydrophobicité** ». Ainsi, ces deux effets, peuvent réduire l'efficacité de la correction de la « méthode avec PRCs ».

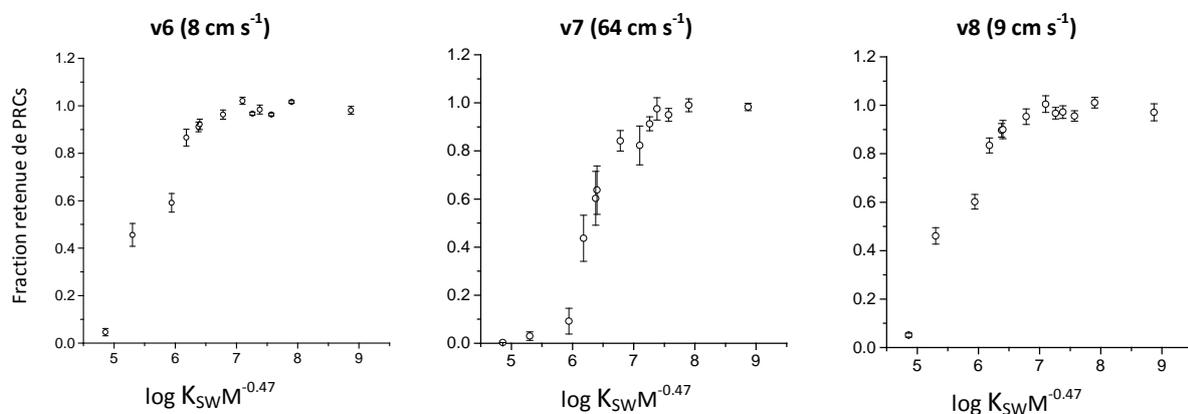


Figure 34 : Fractions retenus des PRCs dans les capteurs SR aux sites v6, v7 et v8 de l'expérience n°7. Tiré de Estoppey et al. (2016b).

Dans le cas du LDPE, comme cela a été dit au chapitre 9.3.2, aucune donnée n'est malheureusement disponible pour le site présentant une vitesse de 121 cm s^{-1} (capteurs déchirés). L'« **effet de l'influence spécifique des incertitudes de K_{sw} en fonction de la vitesse** » décrit ci-dessus pour le SR est également observé pour le LDPE, mais de façon moins prononcée et uniquement pour les PCBs les plus chlorés. En effet, le ratio entre la concentration TWA du site v7 (64 cm s^{-1}) et celle du site v6 (8 cm s^{-1}) est environ de 1 pour les PCBs peu chlorés (28, 52, et 101), puis elle augmente de 1.6 (PCB 138) à 2.1 (PCB 180). L'incertitude des valeurs de K_{sw} des PRCs utilisés pour le LDPE est sans doute plus homogène que pour le SR et l'« **effet de l'influence spécifique de la vitesse en fonction de l'hydrophobicité** » est moins prononcé car les composés sont plus proches de l'équilibre que dans le SR.

9.4.3 Evaluation en rivière de la « méthode avec PRCs » – via les PRC-R_S

Etant donné que la détermination des PRC-R_S ne dépend pas de la concentration aqueuse (C_w), il est possible d'évaluer si les PRC-R_S déterminés en différents sites reflètent les différences de vitesse rencontrées entre ces sites. L'avantage de cette évaluation, par rapport à l'évaluation via les concentrations TWA (chapitre 9.4.2), est que les PRC-R_S de tous les sites de l'expérience n°7 peuvent être étudiés (pas uniquement ceux où il est attendu que C_w est constant). Le désavantage de cette évaluation est qu'elle évalue seulement le facteur de correction (PRC-R_S) et pas l'entier de la correction (N_S/PRC-R_S). Toutefois, comme nous allons le voir, elle peut donner de précieuses informations. L'évaluation a été effectuée d'abord avec les sites de la rivière, puis en ajoutant ceux dans les rejets.

Sites dans la rivière

Comme cela est illustré à la Figure 35 pour le PCB 153 (voir annexe 12.1 pour les autres PCBs) les PRC-R_S sont linéairement corrélés à la vitesse pour les capteurs déployés dans la Venoge (LDPE : R² = 0.91, SR : R² = 0.96).

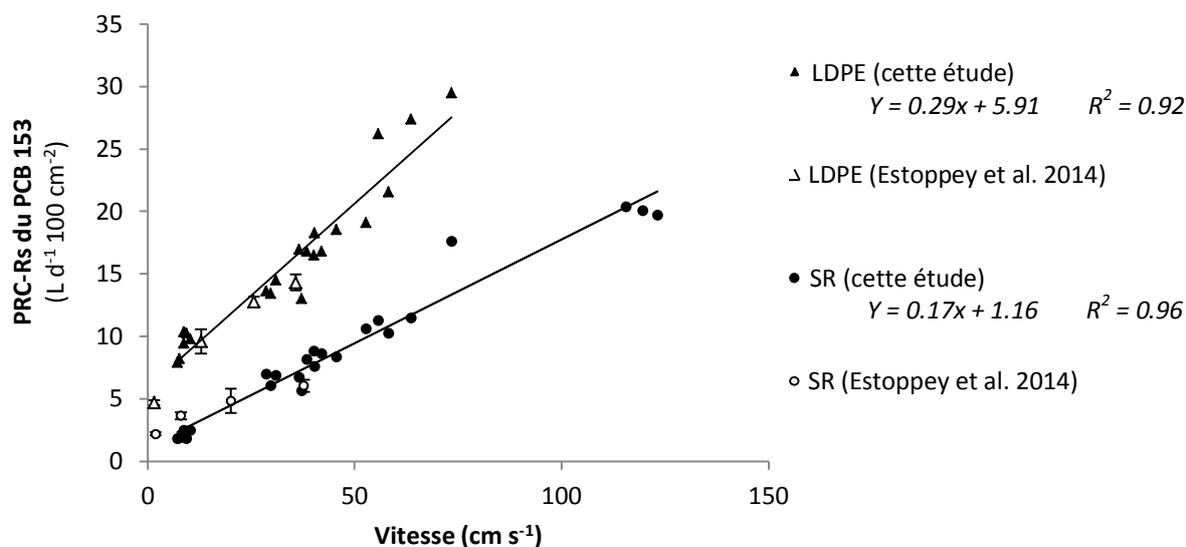


Figure 35 : PRC-R_S du LDPE (triangle plein) et du SR (cercle plein) en fonction de la vitesse de l'eau mesurée aux huit sites de la Venoge lors de l'expérience n°7. Les triangles (LDPE) et cercles (SR) vides sont les PRC-R_S obtenus lors des expériences n°5 et n°6 (canaux) avec des vitesses allant de 1.6 à 37.7 cm s⁻¹. Tiré de Estoppey et al. (2016b).

Une comparaison des PRC-R_S obtenus dans l'expérience n°7 avec ceux obtenus dans les expériences des canaux (expériences n°5 et n°6, symboles vides sur la figure 35) permet d'illustrer l'« effet de l'influence spécifique des incertitudes de K_{SW} en fonction de la vitesse » décrit au chapitre 9.4.2. En effet, sur la plage de vitesse partagée par les deux études (8 à 38 cm s⁻¹), les PRC-R_S sont proches, mais présentent tout de même des différences (facteur maximal de différence de 1.1 pour le LDPE et

1.4 pour le SR). Les pentes des approximations linéaires des données des canaux (LDPE : 0.14, SR 0.05)¹¹⁷ sont plus faibles que les pentes obtenues dans l'expérience n°7 (LDPE : 0.29, SR 0.17). Or, des pentes plus faibles signifient que l'«*effet de l'influence spécifique des incertitudes de K_{SW} en fonction de la vitesse*» est moins prononcé. Une partie importante des différences entre l'expérience n°7 et les expériences n°5 et 6 provient probablement des légères différences de valeurs de K_{SW} utilisés pour les PRCs entre les deux études. Dans l'expérience n°7 (rivière), les valeurs modélisées de K_{SW} tirées de Smedes et al. (2009) ont été utilisées pour tous les PRCs, ceci afin d'être en accord avec le protocole d'un récent inter-laboratoire de Quasimeme (20 octobre 2014 au 31 janvier 2015, voir expérience n°8). Dans les expériences n°5 et n°6 (canaux) par contre, les valeurs mesurées des K_{SW} tirées de Smedes et al. (2009) ont été utilisées quand elles étaient disponibles. Comme illustré à l'annexe 12.3, si les PRC- R_s obtenus dans l'expérience n°7 (rivière) sont calculés en utilisant les mêmes valeurs de K_{SW} que dans les expériences n°5 et n°6 (canaux), ils diminuent d'un facteur de 1.1 pour le LDPE et 1.9 pour le SR. Cela démontre une fois de plus l'importance de l'exactitude des valeurs de K_{SW} (Estoppey et al., 2016b).

Sites dans les rejets

Pour déterminer si les PRC- R_s reflètent également les variations de vitesse dans les rejets, les PRC- R_s déterminés dans les sources s1 et s2 (LDPE et SR) et les rejets x1 à x13 (seulement SR) lors de l'expérience n°7 ont été étudiés au regard des vitesses mesurées. Comme cela est illustré dans la Figure 36, ces PRC- R_s ne suivent les régressions linéaires obtenues à partir des capteurs déployés dans la rivière que pour quelques sites (x1, x8, x9, x10 et x13). Pour les autres sites, les PRC- R_s sont plus élevés qu'attendu (excepté pour x11). Ces différences sont probablement principalement dues aux différents niveaux d'eau rencontrés dans les rejets étudiés. Aux sites x1, x8, x13 (tuyaux en béton) et x9, x10 (ruisseaux), les niveaux d'eau étaient suffisamment élevés pour mesurer précisément la vitesse avec l'anémomètre et permettre une immersion complète des capteurs. Les conditions étaient donc très probablement similaires à celles de la rivière. Par contre, les sites x4 (canal en béton rectangulaire) et x12 (tuyau en béton) étaient à sec plus de 50% du temps. Ainsi, pendant l'exposition des capteurs à l'air, les PRCs se sont dissipés plus rapidement que dans l'eau et n'ont donc pas révélés les vitesses très faibles mesurées en ces sites. De façon similaire, les capteurs installés dans s2 ont été retrouvés deux fois en dessus du niveau de l'eau (après des orages) et une grande partie des PRCs ont probablement été dissipés dans l'air. Aux sites x2, x3, x5 (tuyaux en béton) et x7, s1 (canaux en béton), les capteurs étaient toujours immergés dans l'eau, mais le niveau

¹¹⁷ Les PRC- R_s obtenus aux faibles vitesses dans le système de canaux suggèrent que la relation entre le R_s et la vitesse est non-linéaire, mais qu'un modèle linéaire peut approximer cette relation en dessus de 10 cm s^{-1} (voir annexe 12.2).

était bas. L'accumulation de matières solides s'est souvent produite sur la surface en béton et contre la tige filetée du capteur (positionnée horizontalement). A cause de la faible submersion, les rugosités de surface et de forme (et donc les turbulences) sont probablement davantage perçues par les capteurs dans ces rejets que dans la rivière (pour une même vitesse). Le contact des capteurs avec l'air (et la dissipation des PRCs dans l'air) ne peut pas non plus complètement être exclu à cause de la proximité entre les capteurs et la surface de l'eau. Il ne peut pas être exclu non plus que des mesures hebdomadaires de la vitesse ne soient pas suffisantes pour obtenir une mesure représentative de la vitesse (parfois très fluctuante) dans les rejets. Pour le site x11, l'écart avec la droite de régression est probablement dû à une surestimation de la vitesse de l'eau causée par un faible diamètre de tuyau qui obligeait à placer l'anémomètre près de la chute d'eau du rejet.

Ainsi, pour les capteurs installés dans les rejets avec de grandes turbulences (faible niveau d'eau) et avec des vitesses fluctuant fortement, l'utilisation des PRCs est essentielle. Toutefois, si les capteurs ont un risque d'avoir un contact avec l'air, l'utilisation des PRCs a également ses limites.

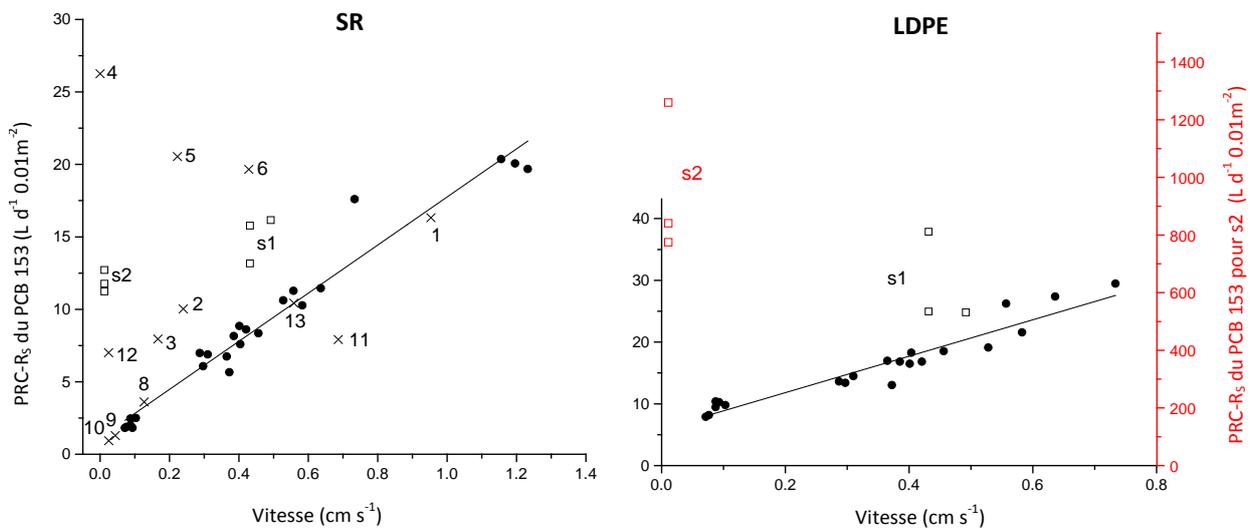


Figure 36 : PRC- R_5 pour le SR (gauche) et le LDPE (droite) en fonction de la vitesse de l'eau pour les sites de la Venoge (cercles), des sources connues de PCBs (carrés) et des rejets testés (croix). Pour le LDPE, les PRC- R_5 (très élevés) obtenus dans le rejet s2 sont donnés par l'axe secondaire (en rouge). Les lignes correspondent aux droites de régression des PRC- R_5 obtenus dans la Venoge (équations et R^2 donnés dans la Figure 35). Tiré de Estoppey et al. (2016b).

Conclusion de l'évaluation de la sous-hypothèse 2.3

Après avoir exposé les capteurs LDPE et SR à des vitesses de 1.6 à 37.7 cm s⁻¹ dans un système de canaux et évalué la variabilité des concentrations TWA obtenues aux différentes vitesses, il a pu être démontré que les PRCs corrigeaient efficacement l'impact de vitesse. En effet, tant la méthode utilisant l'ensemble des PRCs (Booij and Smedes, 2010) que celle n'utilisant qu'un PRC (Huckins et al., 2006) ont permis d'obtenir des RSD moyens entre 10 et 20% pour le LDPE et inférieurs à 10% pour le SR¹¹⁸. La méthode utilisant tous les PRCs est toutefois privilégiée pour la suite du travail, car elle permet de moyenniser les incertitudes liées aux valeurs des K_{SW} des PRCs qui peuvent avoir un grand impact sur les concentrations TWA¹¹⁹. En évaluant cette méthode dans la rivière, il a pu être montré que l'impact de la vitesse était réduit, mais que deux effets pouvaient réduire l'efficacité de la correction. (1) Les PRCs ne tiennent pas compte du fait que l'impact de la vitesse sur l'absorption des iPCBs varie légèrement avec le log K_{OW}. Ainsi, l'impact de la vitesse semble être sur-correcté pour les PCBs avec un grand log K_{OW}. Cet effet a été appelé « *effet de l'influence spécifique de la vitesse en fonction de l'hydrophobicité* ». (2) L'incertitude des valeurs de K_{SW} n'est pas la même pour tous les PRCs. Ainsi, l'incertitude des concentrations TWA peut varier selon la dissipation des PRCs (ou autrement dit, selon la vitesse). Cet effet a été appelé « *effet de l'influence spécifique des incertitudes de K_{SW} en fonction de la vitesse* ». L'évaluation de la méthode dans les rejets a montré que l'utilisation des PRCs était indispensable dans les rejets avec un faible niveau d'eau et avec des vitesses qui fluctuent fortement. Elle a aussi montré qu'il faut absolument éviter que les capteurs courent le risque d'avoir un contact avec l'air (dissipation des PRCs et surestimation des PRC-R₅).

¹¹⁸ Avec la méthode utilisant un PRC, le RSD était inférieur à 10% pour autant que le même PRC ait été utilisé à toutes les vitesses.

¹¹⁹ La variabilité des concentrations TWA obtenues aux vitesses 1.6 à 37.7 cm s⁻¹ a triplé lorsque les concentrations aux différentes vitesses n'étaient pas toutes déterminées avec le même PRC.

10 Hypothèse 3 : Les estimations de la concentration aqueuse obtenues par échantillonnage passif (concentrations TWA) sont suffisamment proche de la réalité pour répondre aux besoins de l’investigation de sources de pollution

10.1 Description de l’hypothèse 3

L’exactitude avec laquelle la concentration aqueuse (C_w) peut être estimée par échantillonnage passif (ou autrement dit la capacité de la méthode à réaliser une analyse quantitative) n’est pas déterminante pour l’investigation de sources de pollution. En effet, pour comparer des charges et profils de PCBs entre des sites d’échantillonnage, la méthode doit avant tout permettre de réaliser une analyse semi-quantitative. Toutefois, la portée des résultats d’une investigation de sources de pollution est largement réduite si aucune information sur la concentration absolue de PCBs ne peut être transmise aux autorités ou aux autres mandants. Effectivement, il paraît peu probable que ces derniers prennent/imposent des mesures de mise en conformité si les rejets de polluants dans la rivière sont de moindre importance.

L’estimation de C_w à partir des quantités de polluants accumulées dans les capteurs passifs (N_s) nécessite d’avoir recours aux PRCs. C’est à partir de leurs données de dissipation que les taux d’échantillonnage (PRC- R_s) peuvent être déterminés en chaque site d’échantillonnage et que des concentrations moyennes pondérées dans les temps (concentrations TWA) peuvent être calculées. Très peu d’études ont évalué l’exactitude des concentrations TWA des POPs obtenus par échantillonnage passif. Les expériences en laboratoire sont effectivement difficiles à réaliser à cause de l’adsorption de ces polluants aux parois des contenants et les expériences sur le terrain nécessitent l’échantillonnage actif, la filtration et l’extraction de grands volumes d’eau qui peuvent être entachés d’importantes incertitudes (Sacks and Lohmann, 2012). Jaquet et al. (2014) ont élégamment géré ces problèmes en utilisant le « dosage passif »¹²⁰ dans une expérience en laboratoire. Avec le SR et le LDPE, ils ont obtenu des concentrations TWA qui étaient en moyenne respectivement 2.1 fois plus grandes et 0.7 fois plus petites que les concentrations attendues. Quelques études ont comparé les concentrations TWA obtenues par différents capteurs (Allan et al., 2009, 2010; Jaquet et al., 2014; Miège et al., 2012). Bien que ces études n’aient pas évalué à

¹²⁰ Une grande quantité de feuilles de SR chargées en PCBs a été immergée dans le réservoir de l’expérience. Le tout a été laissé s’équilibrer sous agitation pendant deux jours, puis les capteurs ont été déployés. Les concentrations de PCBs dans l’eau ont été calculées à partir des concentrations dans les feuilles en utilisant les coefficients de partition PDMS-eau.

proprement parler l'exactitude des concentrations TWA, elles ont mis en évidence que les concentrations obtenues étaient comparables malgré la variété de capteurs et de méthodes de calcul (Lohmann et al., 2012; Jacquet et al., 2014).

10.2 Vérification de l'hypothèse 3

Dans un premier temps, la capacité de la méthode à déterminer correctement N_S ainsi que les fractions retenues des PRCs (chapitre 10.2.1) et à remonter des N_S aux concentrations TWA à l'aide des PRC (chapitre 10.2.2) a été évaluée lors de l'inter-laboratoire de Quasimeme (expérience n°8). Dans un deuxième temps (chapitre 10.2.3), les concentrations TWA déterminées lors de l'expérience n°7 ont été comparées avec les concentrations obtenues par échantillonnage actif et filtration/extraction. Finalement (chapitre 10.2.4), les concentrations TWA obtenues aux différents sites de l'expérience n°7 avec le LDPE ont été comparées à celles obtenues avec le SR.

10.2.1 Evaluation de la détermination de N_S

Les Z-scores obtenus pour la détermination des N_S des iPCBs lors de l'inter-laboratoire Quasimeme sont donnés dans la Figure 37 (marqués en rouge). Ceux-ci étant largement inférieurs à une valeur de 2, ils peuvent être considérés comme « satisfaisants ». Les étapes d'extraction, purification et d'analyse GC-MS/MS utilisées dans ce travail peuvent donc être validées. Comme illustré à l'annexe 13.1, les Z-scores obtenus pour les fractions retenues des PRCs étaient également largement inférieur à une valeur de 2. Ceci révèle que l'erreur analytique dans la détermination des PRC- R_S à partir des données de dissipation des PRCs peut être considérée comme négligeable.

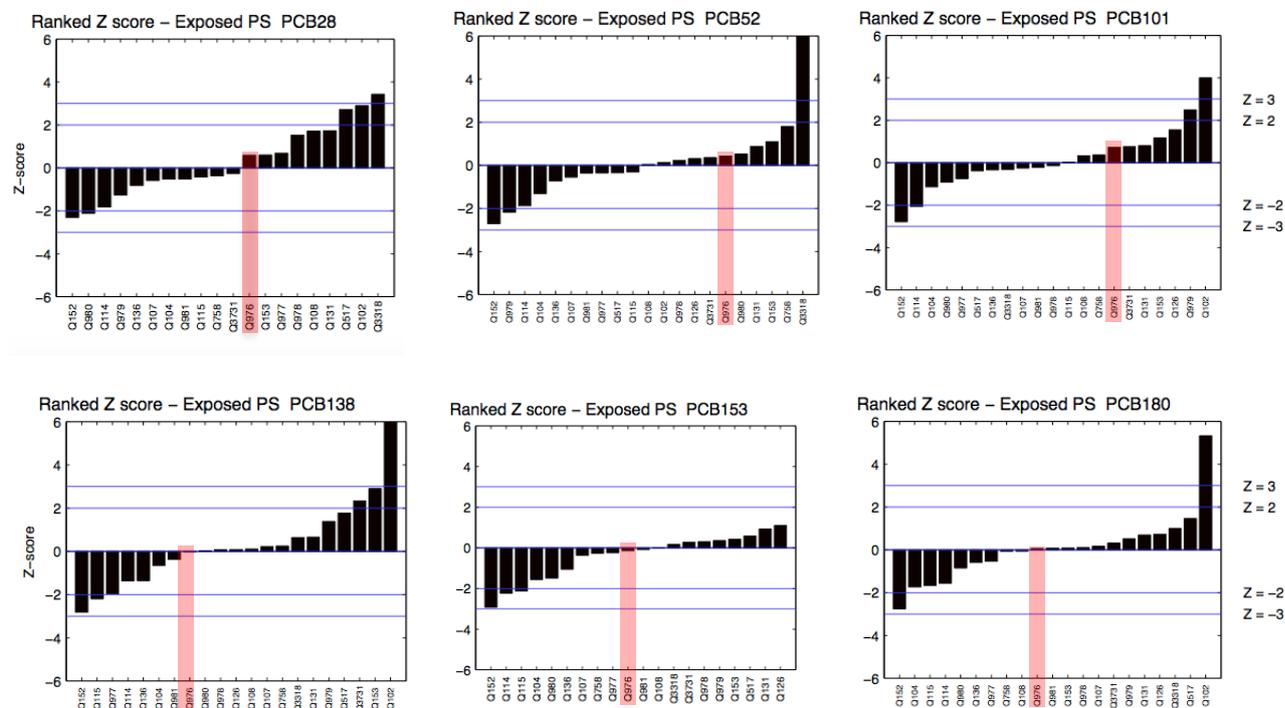


Figure 37 : Z-scores obtenus pour la détermination des N_S des iPCBs lors de l'inter-laboratoire Quasimeme (expérience n°8).

10.2.2 Evaluation de la « méthode avec PRCs » pour remonter aux concentrations

TWA

La méthode de calcul (détaillée pas à pas à l'annexe 13.2) utilisée pour remonter aux concentrations TWA à partir des données de dissipation des PRCs et des N_s fournis dans le protocole de l'inter-laboratoire s'est avérée être exacte. Les résultats obtenus à l'aide de cette méthode (tout comme les résultats fournis par 13 autres des 18 laboratoires participant à l'inter-laboratoire) ont, en effet, été qualifiés d'« excellents » par les organisateurs. Les ratios entre les données soumises par ces 14 laboratoires et les valeurs calculées par les organisateurs étaient de 1.000 +/- 0.025. Il faut noter toutefois que les organisateurs imposaient l'utilisation des valeurs modélisées de K_{SW} provenant de Smedes et al. (2009). Nul doute que si certains participants avaient utilisé des valeurs mesurées de K_{SW} ou des valeurs provenant d'autres études, de plus grandes différences auraient été observées entre les concentrations TWA obtenues. Toujours est-il que les résultats de cet inter-laboratoire ont permis de vérifier que la méthode de calcul utilisée dans ce travail est bonne.

Concernant l'exactitude des concentrations TWA, il est important de mentionner que dans les résultats rendus aux organisateurs, les quantités de polluants retrouvées dans les capteurs exposés n'ont pas été corrigées en fonction de celles retrouvées dans les capteurs non-exposés. En effet, la correction à appliquer est spécifique à chaque composé puisqu'elle dépend du degré d'équilibre atteint par celui-ci. Par exemple, la présence dans les capteurs non-exposés d'un PCB qui a atteint l'équilibre dans les capteurs exposés n'a pas besoin d'être prise en compte, alors que la présence dans les capteurs non-exposés d'un PCB encore très largement dans la phase linéaire dans les capteurs exposés devraient être retranchée complètement. Etant donné qu'il n'y a pas encore d'accord au sein de la communauté scientifique en ce qui concerne la meilleure correction à appliquer et que les quantités de polluants dans les capteurs non-exposés étaient largement inférieures à 10% des quantités retrouvées dans les capteurs exposés, il a été décidé de suivre la recommandation de Smedes and Booij (2012) de ne pas effectuer de correction. L'investigateur doit toutefois toujours être attentif à la quantité de PCBs retrouvée dans les capteurs non-exposés pour ne pas rendre des conclusions qui soient erronées.

10.2.3 Comparaison des concentrations TWA avec les concentrations aqueuses déterminées par échantillonnage actif

Selon la littérature, les capteurs passifs ont le grand avantage de mesurer la fraction dissoute libre des PCBs. Celle-ci est liée à la biodisponibilité et offre une relation directe avec l'écotoxicité (Monteyne et al., 2013). Cela implique toutefois que des méthodes mesurant la concentration totale en PCBs dans l'eau¹²¹ ne peuvent pas être utilisées telles quelles pour comparer les concentrations de PCBs déterminées à partir d'échantillons d'eau avec les concentrations TWA. C'est pourquoi les échantillons d'eau prélevés par échantillonnage actif au site v6 de l'expérience n°7 ont été filtrés (> 0.7µm) avant d'être extraits (résine XAD-2). Dans cette expérience, les concentrations en PCBs dissous ($C_{W, \text{dissous}}$) et particulaires ($C_{W, \text{particulaire}}$) ont été déterminées et comparées aux concentrations TWA dans le but de confirmer que les concentrations TWA reflètent effectivement les $C_{W, \text{dissous}}$ et non la combinaison de $C_{W, \text{dissous}}$ et $C_{W, \text{particulaire}}$.

Sur les six semaines d'échantillonnage, 203 litres d'eau ont été échantillonnés par le préleveur automatique. Cette quantité d'eau contenait un total de 4.25 g de matière particulaire en suspension (> 0.7µm), correspondant à une concentration de 20.9 mg L⁻¹. Les $C_{W, \text{dissous}}$ et $C_{W, \text{particulaire}}$ sont données dans la Figure 38 (voir discussion ci-après quant à l'absence de données pour les PCBs 28 et 52).

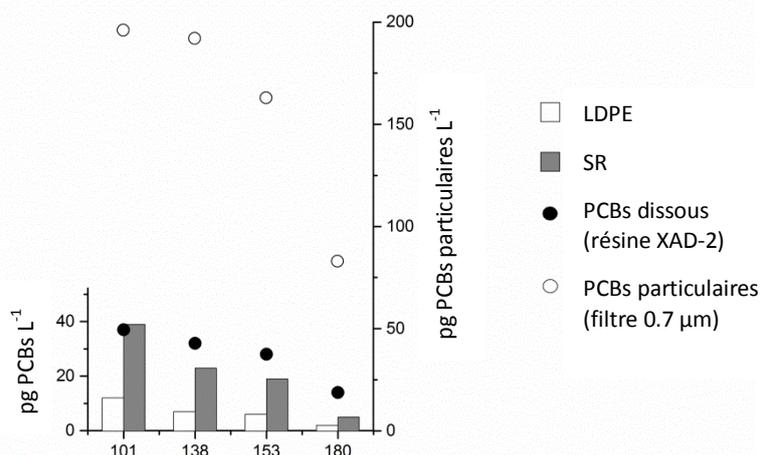


Figure 38 : Concentrations en PCBs dissous et particulaires (obtenues par échantillonnage actif et filtration/extraction) et concentrations TWA (obtenues avec les capteurs LDPE et SR). Tiré de Estoppey et al. (2016b).

¹²¹ Méthodes qu'il est actuellement nécessaire d'utiliser pour évaluer si la qualité de l'eau répond aux NQE de la DCE (ces normes étant définies en concentration totale).

Les $C_{W, \text{particulaire}}$ étaient de 5.3 (PCB 101) à 6.1 (PCB 180) fois plus élevés que les $C_{W, \text{dissous}}$. Le ratio “concentration TWA/ $C_{W, \text{dissous}}$ ” variait de 1.06 (PCB 101) à 0.4 (PCB 180) pour le SR et de 0.32 (PCB 101) à 0.13 (PCB 180) pour le LDPE. Cela tend à confirmer que les capteurs passifs mesurent les PCBs dissous (plutôt que la combinaison de $C_{W, \text{dissous}}$ et $C_{W, \text{particulaire}}$). La correspondance entre les concentrations TWA et les $C_{W, \text{dissous}}$ peut être considérée comme relativement bonne étant donné les nombreuses sources d’erreur potentielles attachées à la détermination de $C_{W, \text{dissous}}$. En effet, selon Sacks and Lohmann (2012), les $C_{W, \text{dissous}}$ incluent également la phase colloïdale et tout ce qui peut passer à travers le filtre (0.7 μm dans cette étude). Ceci expliquerait pourquoi, dans la majorité des cas les $C_{W, \text{dissous}}$ sont plus élevées que les concentrations TWA. Une autre cause d’erreur provient du fait que, dans cette étude, après 28 jours, des fissures sont apparues dans la résine XAD-2 utilisée pour extraire les PCBs dissous de l’eau filtrée (démontrant qu’une telle colonne de chromatographie n’est pas parfaitement adaptée à recevoir irrégulièrement de l’eau sur une aussi longue période). Les PCBs 28 et 52 marqués au ^{13}C qui ont été placés sur la résine au début des six semaines d’échantillonnage n’ont pas été retrouvés lors de l’analyse GC-MS/MS alors que le rendement d’extraction des PCBs 101, 138, 153 et 180 n’étaient que de 30%. Ces quatre PCBs marqués ont été utilisés comme surrogates pour compenser les pertes des quatre PCBs analogues extraits de l’eau filtrée. Toutefois, comme ces surrogates ont été élués par les 203 L d’eau durant l’extraction alors que les PCBs présents dans l’eau filtrée ont été élués en moyenne par deux fois moins d’eau, l’utilisation des surrogates pour compenser les pertes peut avoir provoqué des surestimations des $C_{W, \text{dissous}}$.

Bien que la correspondance entre les concentrations TWA et les $C_{W, \text{dissous}}$ ne soit pas parfaite (particulièrement pour le LDPE), les résultats ci-dessus révèlent que les concentrations TWA peuvent être utilisées comme de bonnes estimations des concentrations aqueuses. Elles peuvent être fournies aux autorités ou autres mandants pour autant que ceux-ci soient avertis des avantages et désavantages d’utiliser ces concentrations plutôt que celles déterminées par les méthodes traditionnelles.

10.2.4 Comparaisons des concentrations TWA obtenues avec différents types de capteurs

Etant donné que la détermination de la concentration aqueuse à partir d'échantillons d'eau peut s'avérer complexe et être entachée de grandes incertitudes (voir 10.2.3), la comparaison des concentrations TWA fournies par différents types de capteurs est un moyen de déterminer où peuvent se trouver les sources d'erreur dans la détermination des concentrations TWA. Ainsi, les concentrations TWA obtenues avec les capteurs LDPE et SR dans la Venoge (v1 à v8) et dans les rejets connus de PCBs (s1 à s2) lors de l'expérience n°7 ont été comparées. La Figure 39 donne ces comparaisons pour les PCBs 52 et 153, les autres comparaisons étant à l'annexe 12.4.

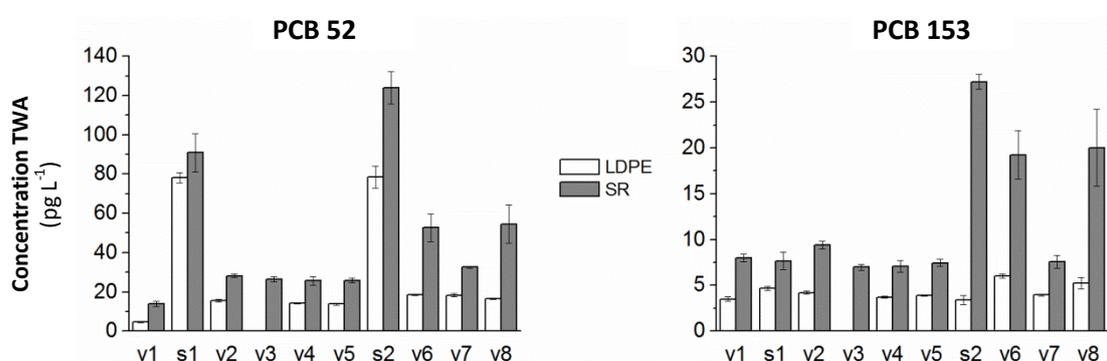


Figure 39 : Concentrations TWA obtenues avec les capteurs LDPE et SR dans la Venoge (v1 à v8) et dans les rejets de PCBs connus (s1 et s2) lors de l'expérience n°7. Tiré de Estoppey et al. (2016b).

Les concentrations obtenues avec les capteurs SR dans la Venoge sont supérieures à celles obtenues avec les capteurs LDPE d'un facteur de 1.4 (± 0.8) pour les PCB 28 et d'environ 2.4 (± 0.7) pour les cinq autres iPCBs (voir Figure 40). Ces résultats sont en accord avec les observations de Jacquet et al. (2014) qui ont obtenu des concentrations TWA avec les SR et les LDPE qui étaient respectivement égales à 2.1 et 0.7 fois la concentration nominale de leur expérience. Ainsi, similairement à leur étude, les concentrations TWA étaient probablement sous-estimées pour le LDPE et surestimées pour les SR dans la présente étude. La compréhension de l'origine des différences entre les concentrations obtenues avec le LDPE et le SR peut amener un élément de réponse pour améliorer l'exactitude des concentrations TWA. Pour ce faire, une distinction entre les PCBs approchant l'équilibre et ceux dans la phase linéaire est faite.

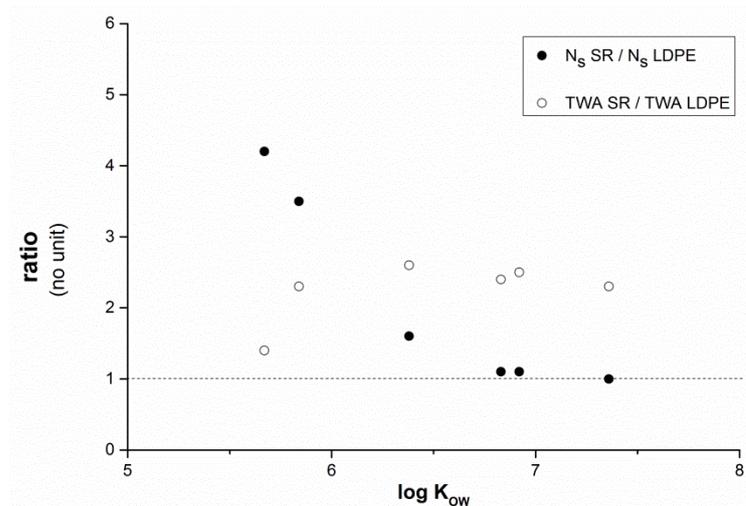


Figure 40 : Ratios moyens entre les absorptions des iPCBs par le SR et le LDPE (cercles remplis) et entre les concentrations TWA des iPCBs obtenues avec le SR et le LDPE (cercles ouvert) versus le log K_{ow} . Tiré de Estoppey et al. (2016b).

A la fin des six semaines d'échantillonnage, les PCBs 138, 153 et 180 sont dans la phase linéaire dans le SR et le LDPE (voir chapitre 8.2.2). Leur absorption peut être approximée par l'équation (7). Comme t et C_w sont les mêmes et que N_s était presque similaire pour les deux types des capteurs (chapitre 8.2.2 et figure 40), les PRC- R_s obtenus pour le LDPE et le SR devraient être similaires pour satisfaire l'équation (7). Toutefois, comme cela est visible sur la figure 35, les PRC- R_s étaient de 2.2 à 3.3 fois supérieurs pour le LDPE que pour le SR (en fonction de la vitesse)¹²². Ceci a donc conduit à des concentrations TWA plus faibles pour le LDPE que pour le SR. La cause majeure de l'incertitude liée aux PRC- R_s est très probablement celle de l'incertitude des valeurs de K_{sw} des PRCs utilisés (les autres causes potentielles sont discutées à l'annexe 12.5). La variabilité inter-laboratoire du log K_{sw} peut, en effet, atteindre 0.19 unité de log pour le LDPE et 0.55 unité de log pour le SR. Ceci peut résulter dans un biais important des PRC- R_s (Booij and Smedes, 2010; Lohmann et al., 2012). Dans la présente étude, les valeurs de K_{sw} modélisées tirées de Smedes et al. (2009) ont été utilisées pour tous les PCBs. Comme les concentrations TWA obtenues avec le SR étaient plus élevées que celles obtenues avec le LDPE, cela suggère que les valeurs de K_{sw} des PRCs utilisés étaient sous-estimées dans le cas du SR et/ou surestimées dans le cas du LDPE. Pour le LDPE, parmi les douze PRCs utilisés,

¹²² Un facteur de 3.3 at 8 cm s^{-1} et de 2.2 at 64 cm s^{-1} a été observé. A 5 cm s^{-1} , Jacquet et al. (2014) ont observé des PRC- R_s environ 2.5 plus élevés pour le LDPE que pour le SR. La plus faible différence obtenue dans leur expérience en laboratoire pourrait être due au fait que les capteurs LDPE avait une orientation (perpendiculaire) à la direction du flux qui induisait de plus faibles échanges que l'orientation (parallèle) des capteurs SR. Une autre raison pourrait être l'utilisation d'un set différent de PRCs entre l'étude de Jacquet et al. (2014) et celle-ci. Les incertitudes liées aux valeurs de K_{sw} variant d'un PRC à l'autre, les PRC- R_s sont dépendants des PRC sélectionnés (voir discussion chapitre 9.4.3).

six des sept valeurs de K_{SW} mesurées disponibles étaient plus faibles que les valeurs des K_{SW} modélisés (par une différence absolue moyenne de 0.07 unité de log). Ainsi, avec le LDPE, il est possible que les valeurs de K_{SW} modélisées des douze PRCs utilisés aient été généralement légèrement surestimées. Pour le SR, parmi les treize PRCs utilisés, les sept valeurs mesurées de K_{SW} n'étaient pas plus grandes que les valeurs modélisées. Ceci tend à montrer que ce n'est pas l'utilisation des valeurs modélisées qui est à la cause des concentrations TWA plus élevées obtenues avec le SR. Toutefois pour les quatre PRCs les moins hydrophobes (biphenyl-d10, PCBs 1, 3 and 19), aucune valeur mesurée n'était disponible pour évaluer les valeurs modélisées de K_{SW} . Or, excepté aux grandes vitesses (121 cm s^{-1}), ces quatre PRCs étaient les seuls PRCs à avoir une fraction de PRCs retenus de moins de 50% (voir annexe 12.6). Ainsi, si leur valeurs modélisées de K_{SW} sont sous-estimées, cela pourraient significativement surestimer les concentrations TWA¹²³ (Estoppey et al., 2016b).

Pour les PCBs qui approchent l'équilibre après les six semaines d'échantillonnage (typiquement les PCBs 28 et 52 dans le LDPE), l'impact du R_s sur l'absorption tend à être négligeable (voir chapitres 9.3 et 9.4). L'incertitude liée aux K_{SW} des PRCs est donc négligeable également. Toutefois, comme cela est montré dans l'équation (6), l'incertitude des valeurs de K_{SW} des iPCBs a un impact sur l'exactitude des concentrations TWA. Pour les PCBs 28 et 52 dans le LDPE, les concentrations calculées avec les valeurs mesurées de $\log K_{SW}$ (5.40 et 5.55) étaient respectivement 0.78 et 1.18 fois plus élevées que les concentrations mesurées avec les valeurs modélisées des K_{SW} (5.29 et 5.53). Pour les PCBs dans la phase curviligne (typiquement le PCB 101 dans le LDPE), les incertitudes liées aux valeurs de K_{SW} tant des PRCs que des iPCBs ont eu un impact sur l'exactitude des concentrations TWA (Estoppey et al., 2016b).

Afin d'illustrer l'impact de faibles différences de K_{SW} sur les concentrations TWA, les concentrations TWA de l'expérience n°7 ont été recalculées en soustrayant 0.1 unité de log aux valeurs de $\log K_{SW}$ des PRCs du LDPE, en ajoutant 0.2 unités de $\log K_{SW}$ aux PRCs du SR et en prenant les valeurs de K_{SW} mesurées pour les iPCBs. Le ratio " TWA_{SR}/TWA_{LDPE} " est réduit à environ 1.2 (au lieu de 1.4 à 2.4).

¹²³ Il ne peut pas être exclu non plus que les valeurs de K_{SW} mesurées tirées de Smedes et al. (2009) soient généralement légèrement sous-estimées (ou, qu'avec les feuilles SR de leur étude, les PCBs aient des valeurs de K_{SW} plus faibles qu'avec les feuilles utilisées dans la présente étude). Des différences relativement larges de valeurs de K_{SW} mesurées ont effectivement été reportées par Jonker et al. (2015) au sein des études qui ont utilisé les feuilles de SR provenant du producteur Altec. Comme les valeurs de K_{SW} de Smedes et al. (2009) sont parmi les plus grandes valeurs reportées dans la littérature (Jonker et al., 2015 ; ter Laak et al., 2008 ; Yates et al., 2007), une sous-estimation suggèrerait que les valeurs de K_{SW} données dans la littérature sont généralement sous-estimées (ou que les caractéristiques de sorption peuvent légèrement varier d'un batch de SR à un autre).

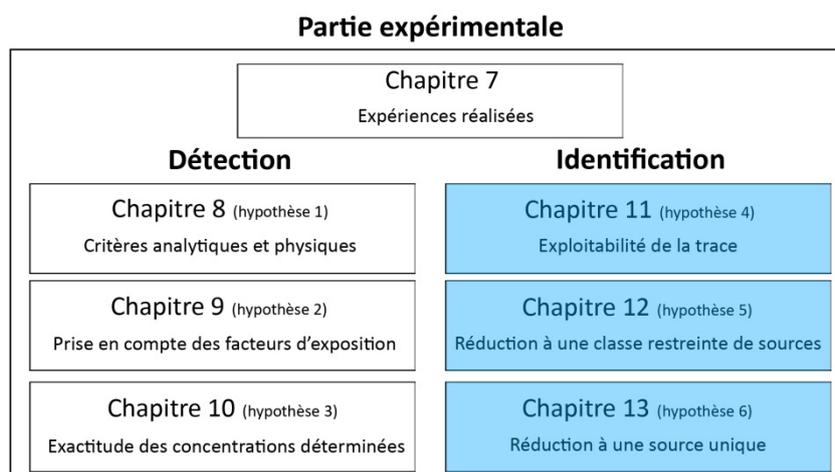
Avant de conclure ce chapitre, soulignons les limitations importantes de la détermination des concentrations TWA dans les rejets. Dans le cas de l'expérience n°7, ces concentrations ont probablement été sous-estimées (et parfois de manière importante). En effet, la dissipation des PRCs dans l'air peut avoir causé des surestimations de PRC-R_s, alors que celle des iPCBs peut avoir conduit à des sous-estimations de N_s. La différence entre les PRC-R_s déterminés dans les rejets et les PRC-R_s prédits par la régression linéaire dans la rivière (Figure 36) peut être utilisée pour associer une erreur potentielle au résultat final de concentration TWA due à la dissipation des PRC dans l'air. Par exemple pour le cas de s1, les concentrations TWA des PCBs qui sont dans la phase linéaire peuvent avoir été sous-estimés jusqu'à un facteur 2 à cause de la dissipation des PRCs dans l'air. Le fait que les concentrations TWA du PCB 28 obtenue avec le SR (phase linéaire) soit 1.8 fois plus bas que celle obtenue avec le LDPE (approchant l'équilibre) tend à confirmer cette hypothèse. Pour s2, les concentrations TWA des PCBs en phase linéaire peuvent avoir été sous-estimées jusqu'à un facteur dix pour le SR et jusqu'à un facteur 200 pour le LDPE à cause de la dissipation des PRCs dans l'air. L'erreur potentielle liée aux concentrations TWA qui est due à la dissipation des iPCBs dans l'air est plus difficile à estimer puisque la durée de l'exposition, le moment où celle-ci a eu lieu et la constante de dissipation des PCBs sont requis. Une exposition plus faible que $t_{1/2}$ peut être considérée comme négligeable. Ainsi, pour s2, l'erreur potentielle liée aux concentrations TWA due à la dissipation des iPCBs est très faible avec le SR alors que les concentrations TWA des iPCBs les moins hydrophobes obtenues avec le LDPE sont probablement sous-estimés jusqu'à un facteur 4.5 (voir ratio N_s SR/N_s LDPE sur la figure 23).

Conclusion de l'évaluation de l'hypothèse 3

La participation à un inter-laboratoire a montré que la détermination des N_s était correcte et a permis de vérifier la bonne utilisation de la méthode de calcul pour remonter des N_s aux concentrations TWA à l'aide des PRC. En réalisant un échantillonnage actif (automatisé) en parallèle à l'échantillonnage passif, il a été montré que les concentrations TWA étaient des estimations acceptables des C_{W, dissous} obtenues après filtration et extraction des échantillons d'eau. Les concentrations TWA obtenues lors d'investigations de sources de pollution peuvent donc être fournies à une autorité ou à d'autres mandants pour autant que les avantages et désavantages de l'échantillonnage passif comparés à l'échantillonnage actif leur soient clairement exposés. La comparaison des concentrations obtenues avec des capteurs SR et LDPE co-déployés a montré que, parmi les sources d'erreurs liées aux concentrations TWA, il faut inclure les incertitudes liées aux valeurs des K_{sw} et les risques de sous-estimer les concentrations aqueuses dans les rejets à cause de la possible dissipation des PRCs et des iPCBs lorsque les capteurs entrent en contact avec l'air.

PARTIE EXPERIMENTALE – section « identification »

Les hypothèses portant sur l’aspect de détection ayant été vérifiées, ce sont maintenant les trois hypothèses ayant trait à l’identification qui vont être évaluées (hypothèses 4 à 6). Cette section commence avec une brève présentation des **résultats des expériences préliminaires n°1 et 4** qui ont permis de déterminer des sources de pollution appropriées pour tester les trois hypothèses. L’hypothèse 4 porte sur l’**exploitabilité de la trace** laissée par une source de PCBs dans la rivière. Il s’est agi de vérifier que des capteurs situés en amont et aval, à proximité des sources de PCBs, permettaient de mettre en évidence des augmentations de charges et des différences de profils de PCBs. Une fois cette condition de base remplie, l’hypothèse 5, portant sur la **phase de localisation**, a pu être évaluée. Il a été vérifié que les augmentations de charges et différences de profils pouvaient être mises en évidence sur des distances suffisamment grandes pour que la localisation soit possible sans devoir déployer des capteurs à des intervalles trop rapprochés dans la rivière. Finalement, l’hypothèse 6, ayant trait à la **phase d’imputation**, a été évaluée en déterminant si les augmentations de charges et différences de profils pouvaient être attribuées aux sources de pollution. Ces trois hypothèses ont été évaluées en utilisant les capteurs LDPE et SR couplés aux méthodes avec et sans PRCs. Ceci, dans le but de déterminer quelle combinaison offre le meilleur compromis entre la simplicité et la minimisation des erreurs (faux positifs et faux négatifs).



Expériences préliminaires

Pour vérifier les hypothèses ayant trait à l'identification de sources de pollution, il a été nécessaire d'identifier des sources de PCBs dans la Venoge. Des phases de localisation et d'imputation ont été réalisées en utilisant les capteurs LDPE et la « méthode sans PRCs » (expériences n°1 et 4). Il peut paraître contradictoire d'avoir utilisé la méthode à évaluer (capteurs passifs) pour trouver les sources de PCBs qui ont permis de vérifier des hypothèses faisant intervenir cette même méthode. Toutefois, l'utilisation de méthodes traditionnelles (échantillonnage actif) étant extrêmement difficile (voire impossible) à mettre en œuvre pour l'identification de sources de PCBs, aucune autre alternative n'a pu être envisagée. Les résultats des expériences n°1 et 4 sont détaillés dans Estoppey et al. (2015). Bien qu'après ces campagnes préliminaires des améliorations aient été apportées au processus d'identification, les résultats sont présentés ci-dessous comme ils ont été présentés dans l'article.

Lors de l'expérience n°1, seul un capteur a été placé à chacun des 18 sites et les débits des différents rejets n'ont pas été mesurés. La phase de localisation a donc été réalisée en mettant en évidence des augmentations de C_s (et non de charges) entre les sites de la rivière (cela revenant à considérer que les débits des rejets étaient négligeables par rapport au débit de la Venoge). Le profil des PCBs n'a pas été exploité dans cette campagne préliminaire. Les graphiques du haut de la Figure 41 donnent les C_s des PCBs 28 et 101 dans les capteurs LDPE déployés dans la Venoge en amont et en aval des sources potentielles (ligne continue) ainsi que dans les rejets de ces sources potentielles quand un déploiement de capteurs était possible (ligne traitillée). Les graphiques du bas de la Figure 41 donnent les vitesses moyennes mesurées à chaque site. Les comparaisons des C_s entre l'amont et l'aval ont été réalisées seulement si les concentrations aux deux sites étaient en dessus de la LOQ (ligne pointillée).

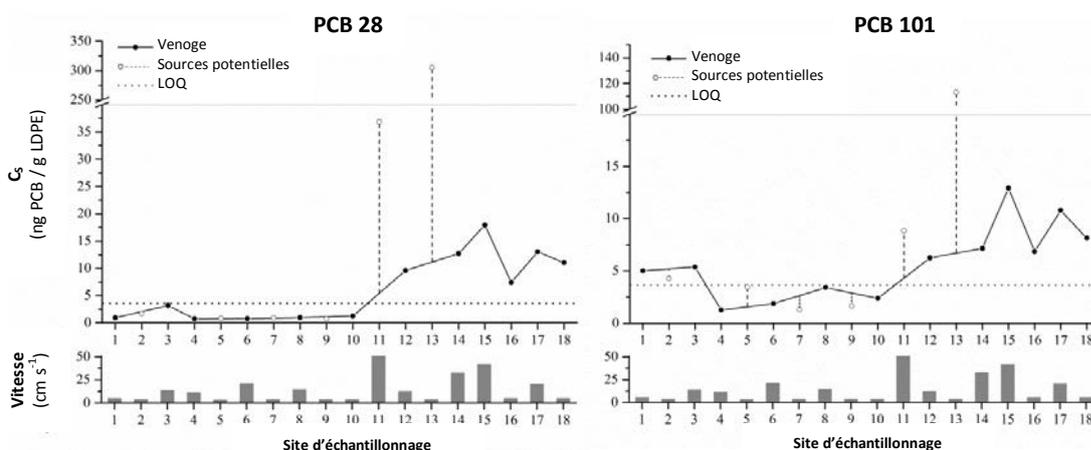


Figure 41 : Haut : concentrations des PCBs 28 (gauche) et 101 (droite) absorbés dans les capteurs LDPE (C_s) déployés en amont et en aval des sources potentielles de PCBs de la Venoge (ligne continue) ainsi que dans les rejets de sources potentielles (lignes traitillées). La LOQ est indiquée par la ligne pointillée. Bas : Vitesse moyenne à chaque site. Tiré de Estoppey et al. (2015).

Quatre situations présentant des augmentations de C_s entre l'amont et l'aval ont pu être mises en évidence. Comme dans chaque cas la vitesse en aval était supérieure à la vitesse en amont, il a été vérifié (à l'aide des facteurs de correction présentés au chapitre 9.3.1) que l'augmentation de C_s était effectivement plus grande que le facteur d'augmentation de l'absorption due à la vitesse.¹²⁴ Ceci a pu être confirmé pour quatre PCBs dans le cas de l'augmentation entre les sites 10 et 12 (rejets d'une STEP), pour un PCB dans les cas de l'augmentation entre les sites 12 et 14 (rejets d'un bassin de décantation), pour six PCBs pour l'augmentation entre les sites 14 et 15 (tuyaux provenant probablement de sites industriels) et pour deux PCBs dans le cas de l'augmentation entre les sites 16 et 17 (décharge). Pour l'expérience n°4, le rejet de la STEP et le rejet du bassin de décantation ont été sélectionnés car ils avaient l'avantage de présenter chacun une canalisation dans laquelle des capteurs pouvaient être installés (pour évaluer la phase d'imputation).¹²⁵

Lors de l'expérience n°4, deux capteurs LDPE (sans PRCs) ont été placés dans les rejets de la STEP et du bassin de décantation, ainsi que dans la rivière, en amont et aval de chacun de ces rejets. Les C_s des six iPCBs mesurés aux différents sites sont donnés dans la Figure 42. Cela a premièrement permis de confirmer les augmentations de C_s entre les sites amont et aval de chacune des sources. Des augmentations statistiquement significatives de C_s (t-test, $p < 0.05$) pour tous les iPCBs ont, en effet, été mises évidence dans le cas du rejet de la STEP. Ces augmentations ne pouvaient pas être dues à l'impact de la vitesse étant donné que la vitesse était plus grande en amont (35.8 cm s^{-1}) qu'en aval (33.4 cm s^{-1}). Pour le bassin de décantation, seul le PCB 52 présentait une augmentation significative de C_s entre les sites amont et aval (pour les autres PCBs, la grande intra-variabilité ne permettait pas de montrer que les augmentations étaient statistiquement significative). Comme la vitesse au site en aval (38.2 cm s^{-1}) était plus grande que celle en amont (23.9 cm s^{-1}), il a été vérifié que l'augmentation de C_s était plus grande que le facteur d'augmentation de l'absorption due à la vitesse (à l'aide des facteurs de correction présentés au chapitre 9.3.1).

¹²⁴ Une autre façon de faire aurait pu être la suivante : (1) utiliser les équations des ajustements donnés au chapitre 9.3.1 pour normaliser l'ensemble des C_s à une vitesse unique, puis (2) mettre en évidence des augmentations de $C_{s,\text{corrigées}}$. On obtient ainsi un graphique qui est plus facilement interprétable puisque les données représentées sont affranchies de l'impact de la vitesse. Cette façon de faire a été utilisée dans l'expérience n° 7 (voir chapitres 11 à 13), en ajoutant également la conversion des $C_{s,\text{corrigées}}$ en charges (grâce à la connaissance du débit).

¹²⁵ La phase d'imputation a été réalisée dans l'expérience n°4 car un plus grand nombre de capteurs ont été placés à chaque site. A noter tout de même que le capteur installé dans le rejet de la STEP ainsi que celui placé dans le rejet du bassin de décantation lors de l'expérience n°1 ont révélé des C_s élevés (voir Figure 41).

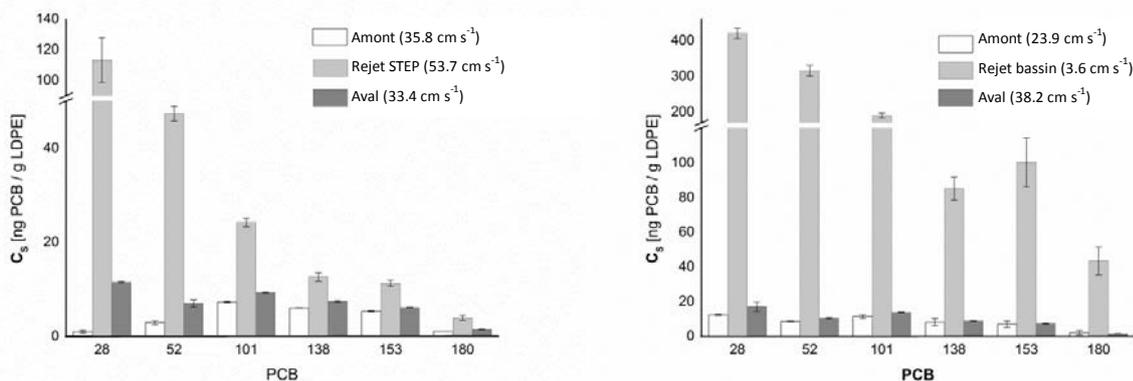


Figure 42 : Concentrations des iPCBs absorbés dans les capteurs LDPE (C_s) déployés dans les rejets de la STEP (gauche) et du bassin de décantation (droite) ainsi que dans la rivière aux sites amont et aval de chacun des rejets. Tiré de Estoppey et al. (2015).

Dans un second temps, pour réaliser la phase d'imputation, les concentrations C_s obtenues en amont, aval et dans les rejets ont été normalisées à la vitesse la plus faible des trois sites (à l'aide des équations des ajustements donnés au chapitre 9.3.1). Puis, les $C_{s, corrigées}$ ont été multipliées par les débits de chaque site ($0.03 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ pour la STEP, $0.001 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ pour le bassin de décantation, de 1.87 à $1.90 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ pour la Venoge) pour obtenir des charges (exprimées en $\text{ngPCB gLDPE}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Le pourcentage de l'augmentation de charge dans la rivière expliqué par la charge du rejet est donné dans le Tableau 31.

Tableau 31 : Pourcentage de l'augmentation de charge des iPCB expliquée par la charge des iPCBs dans les rejets.

	charge rejet / (charge aval - charge amont) (%)					
	28	52	101	138	153	180
Rejet STEP	16.0	16.7	14.6	10.8	14.7	10.6
Rejet bassin	-	37.0	-	-	-	-

Seul un faible pourcentage de l'augmentation de charge dans la rivière est expliqué par la charge du rejet. Une des explications les plus probables émise dans Estoppey et al. (2015) était que les sites en aval étaient situés trop près des rejets (30 m pour la STEP et 100 m pour le bassin). Le mélange des eaux des rejets et de la rivière n'a donc pas pu se faire complètement. Les mesures de conductivité (réalisées après les expériences) ont montré que ce n'était effectivement pas homogène sur l'ensemble de la largeur de la rivière. Cet aspect est évalué plus en détails aux chapitres 11 à 13 en se basant sur les résultats de l'expérience n°7 (déploiement de capteurs à plusieurs distances en aval des rejets). Les rejets de la STEP et du bassin de décantation (respectivement s1 et s2 dans

l'expérience n°7) ont été retenus pour la suite de ce travail de recherche car ils constituent des sites d'études particulièrement intéressants. Tous deux rejettent des PCBs, mais le débit du rejet de la STEP étant une trentaine de fois plus élevé que celui du bassin de décantation, ceci donne lieu à des augmentations de la concentration de PCBs dans la rivière qui sont différentes, avec la nécessité d'avoir une méthode extrêmement sensible et précise pour le rejet du bassin de décantation.

11 Hypothèse 4 : L'approche permet de mettre en évidence dans la rivière une augmentation de charge et une différence de profil de PCBs provoquée par une source de pollution

11.1 Description de l'hypothèse 4

Une trace d'un domaine « classique » de la science forensique (p.ex. une trace digitale) qui a été déposée sur une scène de crime par un malfrat doit, après détection, être jugée exploitable par l'expert pour qu'un processus d'identification puisse être réalisé. Dans ce travail, pour évaluer les phases de localisation (hypothèse 5) et d'imputation (hypothèse 6) de sources de PCBs, il était nécessaire d'avoir, au préalable, vérifié l'exploitabilité des traces de PCBs qui ont été "déposées" par les sources dans la rivière. Si, à proximité d'un rejet de PCBs, une augmentation de charge et/ou une différence de profil de PCBs ne peuvent pas être mises en évidence dans la rivière, il est vain d'espérer que de celles-ci soient visibles à de plus grandes distance en aval¹²⁶ (localisation) et il est impossible de pouvoir imputer une pollution de la rivière à une source suspectée¹²⁷ (imputation). Les deux hypothèses suivantes ont donc été formulées :

Sous-hypothèse 4.1

La méthode permet de mettre en évidence une augmentation de la charge de PCBs dans une rivière entre les sites amont et aval à proximité d'une source de pollution.

Sous-hypothèse 4.2

La méthode permet de mettre en évidence une différence de profil des PCBs dans la rivière entre les sites amont et aval à proximité d'une source de pollution.

Pour ces deux sous-hypothèses, il est nécessaire d'apporter un complément sur les éléments suivants :

¹²⁶ Pour autant, bien sûr, que les sites à proximité aient été choisis judicieusement (p.ex. la proximité du site en aval doit être déterminée en se basant sur une conductivité homogène sur la largeur de la rivière) et que les mesures à ces sites n'aient pas été faussées par des effets spécifiques à ces sites (p.ex. l'« effet de l'influence spécifique des incertitudes de K_{SW} en fonction de la vitesse » discuté au chapitre 9.4.2).

¹²⁷ Si des PCBs sont présents dans le rejet, cela représente déjà une faute selon la LEaux. Toutefois, si la méthode ne permet pas de mettre en évidence des charges ou des différences de profils dans la rivière, il est beaucoup plus difficile d'évaluer le lien de causalité entre le rejet et la pollution de la rivière.

- Comme évoqué au chapitre 6.3.4 (et observé lors de l'expérience n°4), la notion de **proximité** des sites amont et aval par rapport à la source de pollution est importante. Plus les sites seront proches de la source, moins grande est la probabilité de prendre en compte une autre source de pollution sur l'intervalle entre les deux sites. Toutefois, le site en aval doit être suffisamment éloigné du rejet afin que les eaux de la rivière et du rejet soient complètement mélangées.
- La mise en évidence de l'**augmentation** de la charge (sous-hypothèse 4.1) et de la **différence** de profil des congénères (sous-hypothèse 4.2) doit être faite de façon **objective**. Pour l'augmentation de la charge, cela signifie que la charge moyenne en aval doit être significativement plus élevée que la charge moyenne en amont. Un test statistique doit donc être utilisé pour comparer les moyennes (obtenues à l'aide des différents capteurs placés à chaque site). Pour la différence de profil de iPCBs, la similarité des profils *intra-site* (profils obtenues par les capteurs au sein du site amont et au sein du site aval) doit être plus grande que la similarité des profils *inter-amont/aval* (voir Figure 43). Des mesures de corrélation doivent être utilisées pour chiffrer ces similarités.

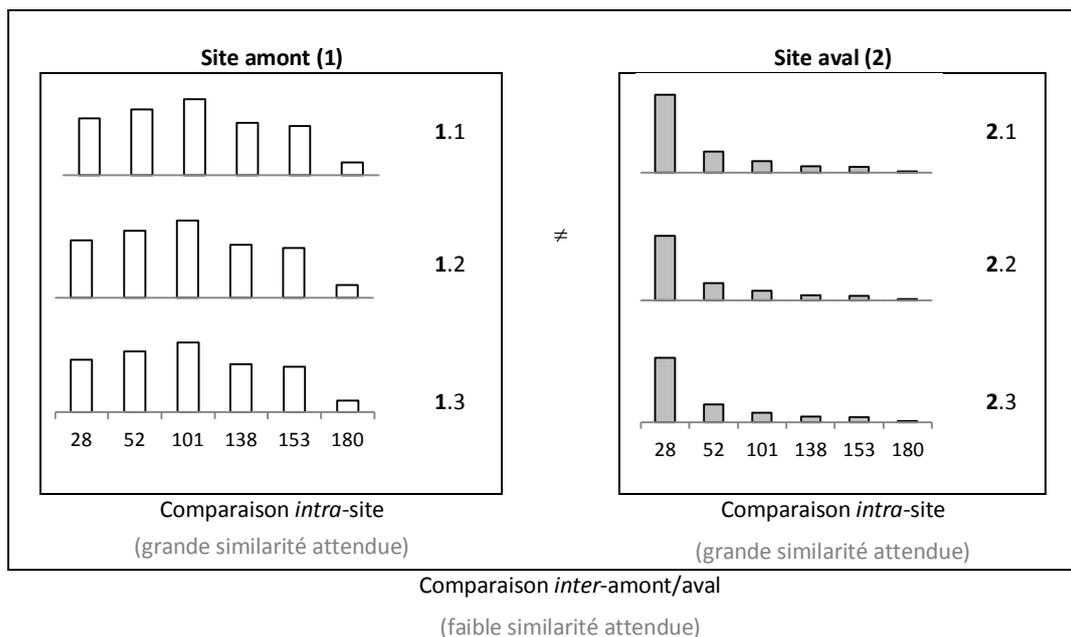


Figure 43 : Exemples de (grande) similarité de profils de iPCBs au sein du site amont et au sein du site aval (*intra-site*) et de (faible) similarité entre les sites (*inter-amont/aval*).

Les deux sous-hypothèses ont été testées en utilisant les méthodes avec et sans PRCs. Pour les deux méthodes, la capacité à mettre en évidence de faibles augmentations de charges et de faibles différences de profils entre les sites amont et aval (variabilité *inter-amont/aval*) dépendra de leur

potentiel à fournir des données qui présentent une faible variabilité en chaque site (variabilité *intra-site*). La variabilité *intra-site* dépend de la variabilité attachée à la détermination de C_s (variabilité identique pour les deux méthodes), mais également de l'incertitude liée au facteur de correction pour la « méthode sans PRCs » et de l'incertitude liée aux PRC- R_s pour la « méthode avec PRCs ».

11.2 Vérification de la sous-hypothèse 4.1 (augmentation de charge à proximité de la source)

« La méthode permet de mettre en évidence une augmentation de la charge de PCBs dans une rivière entre les sites amont et aval à proximité d'une source de pollution »

Afin de vérifier l'hypothèse 4.1, les charges de PCBs obtenues en amont et aval des sources s1 (rejet de la STEP) et s2 (rejet du bassin de décantation) de l'expérience n°7 ont été comparées. La vérification de cette hypothèse a nécessité dans un premier temps de contrôler que les sources s1 et s2 (mises en évidence lors des expériences préliminaires en 2011-2012) rejetaient des PCBs dans la rivière au moment de l'expérience n°7 (en 2014). Cela a été fait en déterminant les concentrations TWA dans ces deux rejets. Ces concentrations sont données dans le Tableau 32 (valeurs obtenues avec les capteurs SR) et seront discutées au chapitre 13 (imputation).

Tableau 32 : Concentration TWA ($\mu\text{g L}^{-1}$) des iPCBs obtenues avec les capteurs SR dans les rejets des sources de PCBs s1 et s2 ainsi que les débits (L s^{-1}) de ces deux sources.

Source	Concentrations TWA des iPCBs ($\mu\text{g L}^{-1}$)						Débit (L s^{-1})
	28	52	101	138	153	180	
s1	282	91	23	9	8	2	30
s2	221	124	65	43	27	11	1.7

Méthode avec PRCs

Pour la « méthode avec PRCs », les charges ont été obtenues en multipliant les concentrations TWA ($\mu\text{g L}^{-1}$) des iPCBs par les débits volumétriques (L s^{-1}) mesurés aux différents sites (v1 et v2 pour s1, v5 et v6 pour s2). Les charges des six iPCBs (exprimées en mg jour^{-1}) sont données dans la Figure 44. Avec le SR, une augmentation statistiquement significative (t-test, $p < 0.05$) de la charge des six iPCBs a pu être mise en évidence entre les sites amont et aval, tant dans le cas de s1 que dans celui de s2. Avec le LDPE, des augmentations statistiquement significatives ont également pu être mises en évidence sauf pour le PCB 180 dans le cas de s1 et le PCB 28 dans le cas de s2. Avec les deux types de capteurs, de très faibles différences de charge (jusqu'à 0.1 mg jour^{-1} pour les PCBs les plus hydrophobes) ont pu être révélées. Vu les faibles concentrations de PCBs présents dans s1 et s2 (voir Tableau 32) et les grands facteurs de dilution (les débits de s1 et s2 ne représentent que 2% et 0.1% du débit de la rivière), ces résultats confirment que l'approche basée sur les capteurs SR et LDPE est extrêmement sensible.

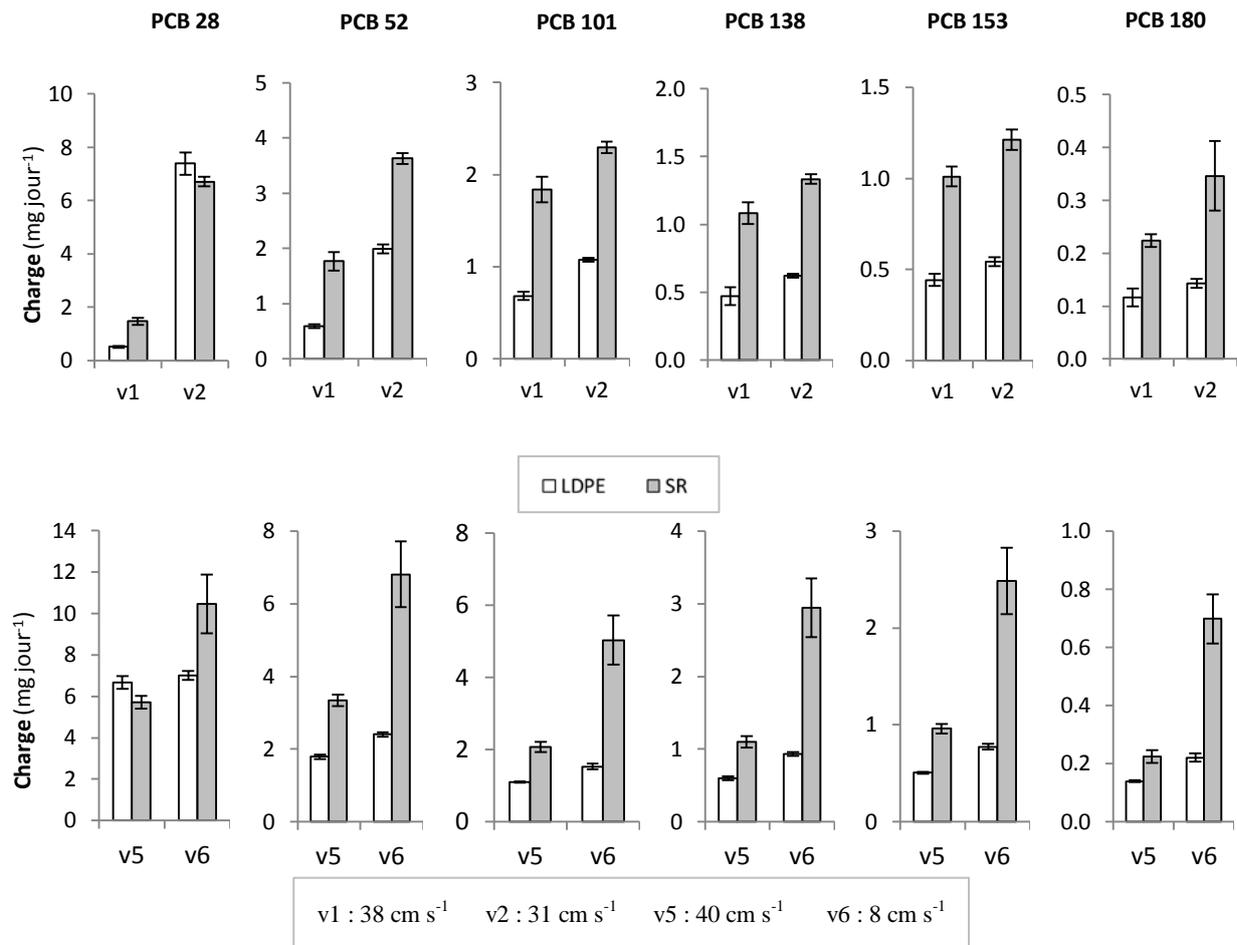


Figure 44 : Charge (mg d⁻¹) des iPCBs mesurées aux sites amont (v1) et aval (v2) de s1 (graphiques du haut) et aux sites amont (v5) et aval (v6) de s2 (graphiques du bas) lors de l'expérience n°7.

Le facteur d'augmentation de la charge entre les sites v5 et v6 est toujours plus grand avec le SR qu'avec le LDPE, alors que le facteur d'augmentation est semblable pour les deux types de capteurs entre les sites v1 et v2 (excepté pour le PCB 28). Ceci provient très probablement de l'« *effet de l'influence spécifique des incertitudes de K_{SW} en fonction de la vitesse* » plus marqué pour les capteurs SR que LDPE (voir chapitre 9.4.2). En effet, la différence de vitesse entre les sites est plus importante dans le cas de la comparaison de v5 et v6 (diminution de 8 à 40 cm s⁻¹) que dans le cas de la comparaison de v1 et v2 (diminution de 38 à 31 cm s⁻¹). De plus, la vitesse au site v6 est faible (8 cm s⁻¹). Or comme cela a été dit au chapitre 9.4.2, à une telle vitesse, seuls trois PRCs (le biphenyl-d10 et les PCBs 1 et 3) avaient une fraction retenue en dessous de 80% dans le SR. Ainsi, ces PRCs pour lesquels aucune valeur mesurée du K_{SW} n'est donnée dans la littérature ont très probablement provoqué une légère surestimation de la concentration TWA au site v6 et donc une surestimation de l'augmentation de la charge entre v5 et v6. Un tel phénomène est problématique puisqu'il peut conduire à des faux positifs (lorsque la vitesse en aval est beaucoup plus faible qu'en amont) ou des faux négatifs (lorsque que la vitesse en amont est beaucoup plus faible qu'en aval).

Méthode sans PRCs

Pour la « méthode sans PRCs », les charges ont été obtenues en multipliant les débits volumétriques par les C_s après avoir corrigé ces dernières pour tenir compte de l'impact de la vitesse sur l'absorption (utilisation des relations présentées aux chapitres 9.3.1). Ces charges sont appelées « charges $C_{s,corrigées}$ ». Comme les « charges $C_{s,corrigées}$ » obtenues au même site peuvent varier en fonction du type de capteur utilisé, elles ont été normalisées par celle obtenue au site v1. Elles sont données dans la Figure 45.

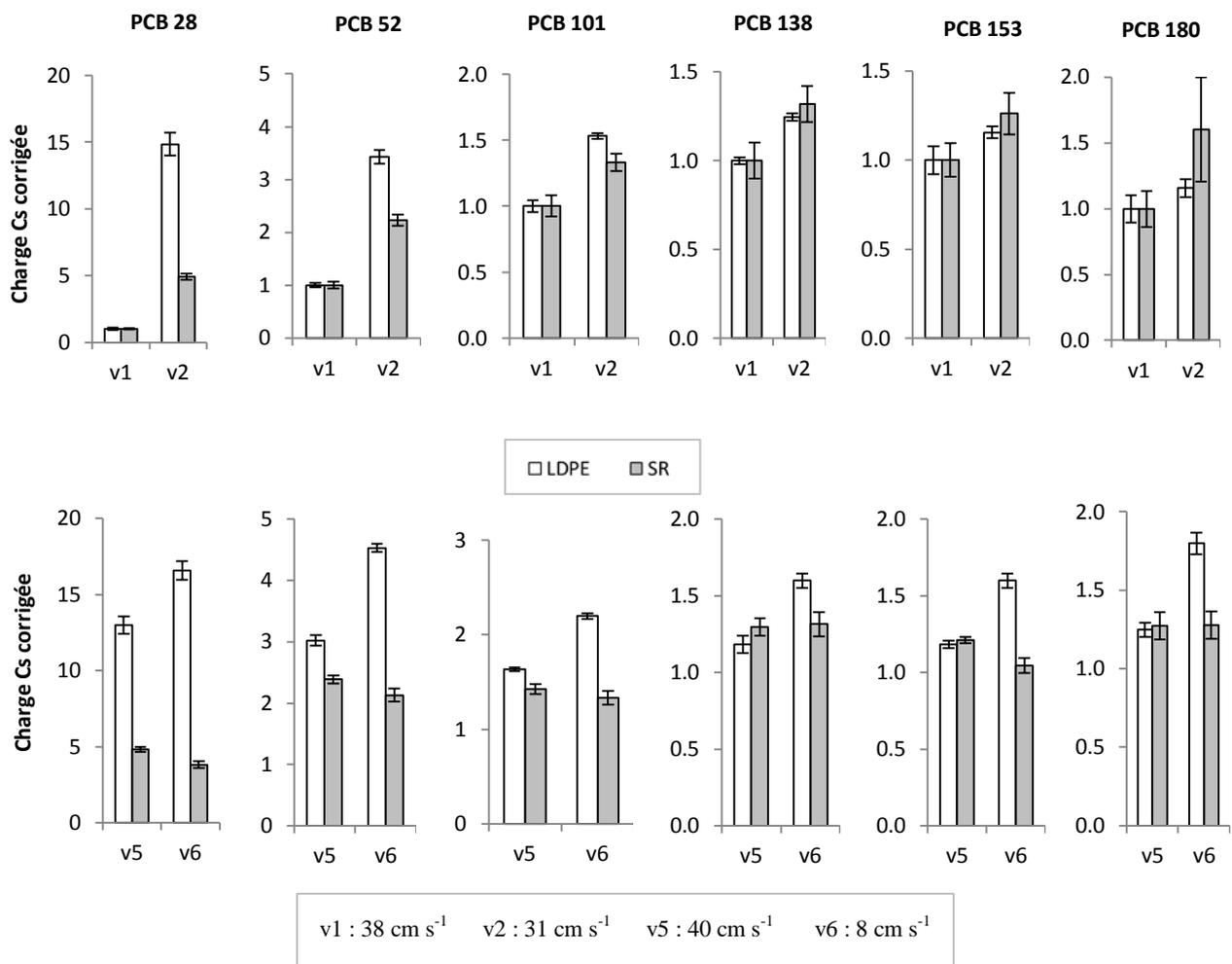


Figure 45 : Charge $C_{s,corrigées}$ (sans unité) des iPCBs mesurées aux sites amont (v1) et aval (v2) de s1 (graphiques du haut) et aux sites amont (v5) et aval (v6) de s2 (graphiques du bas) lors de l'expérience n°7.

Pour s1, les résultats obtenus avec la « méthode sans PRCs » sont similaires à ceux obtenus avec la « méthode avec PRCs ». Une augmentation statistiquement significative (t-test, $p < 0.05$) de la charge des iPCBs (excepté pour le PCB 180) a, en effet, pu être mise en évidence entre les sites v1 et v2 avec les deux types de capteurs. De plus, les facteurs d'augmentation de charge entre v1 et v2 obtenus avec les deux méthodes sont proches. Pour s2 par contre, alors qu'une augmentation statistiquement significative de la charge des six iPCBs a pu être mise évidence avec le LDPE, aucune augmentation n'a pu être mise en évidence par les capteurs SR. Ainsi, l'impact de la différence de vitesse entre les sites v5 et v6 (diminution de 40 à 8 cm s^{-1}) sur l'absorption des PCBs est sous-corrigée avec la « méthode sans PRCs » pour le SR, confirmant ce qui avait été observé pour les grandes différences de vitesses au chapitre 9.3.2. Un tel phénomène est problématique puisqu'il conduit à des faux négatifs (lorsque que la vitesse en aval est plus faible qu'en amont, comme lors de la comparaison de v5 et v6) et des faux positifs (lorsque la vitesse en amont est plus faible qu'en aval).

Conclusion de l'évaluation de la sous-hypothèse 4.1

De faibles augmentations de charges de PCBs (0.1 mg jour^{-1}) ont pu être mises en évidence entre les sites amont et aval de sources de PCBs tant avec les capteurs LDPE qu'avec les capteurs SR. Les sources s1 (rejet d'une STEP) et s2 (rejet d'un bassin de décantation) peuvent donc être utilisées pour évaluer l'utilisation de la charge des PCBs pour les phases de localisation et d'imputation. Toutefois, deux limitations ont été observées (ou confirmées). Premièrement, en utilisant la « méthode avec PRCs », l'impact de la vitesse sur l'absorption a probablement été sur-corrigé dans le cas d'une grande différence de vitesse entre deux sites (diminution de 40 à 8 cm s^{-1}). Ceci principalement pour le SR et probablement parce que l'« *effet de l'influence spécifique des incertitudes de K_{sw} en fonction de la vitesse* » est plus prononcé avec ce capteur. Deuxièmement, en utilisant la « méthode sans PRC », avec le SR, l'impact de la vitesse sur l'absorption n'a pas été suffisamment corrigé dans le cas de cette même différence de vitesse et a provoqué des faux négatifs pour tous les iPCBs.

11.3 Vérification de la sous-hypothèse 4.2 (profils des congénères à proximité de la source)

« La méthode permet de mettre en évidence une différence de profil des PCBs dans la rivière entre les sites amont et aval (à proximité) d'une source de pollution. »

Afin de vérifier cette hypothèse, les profils des iPCBs obtenu en amont et aval des sources s1 (rejet de la STEP) et s2 (rejet du bassin de décantation) de l'expérience n°7 ont été comparés. Des mesures de similarité entre les profils de iPCBs obtenus en chaque site (similarité *intra*-site) et entre les profils de iPCBs des sites amont et aval (similarité *inter*-amont/aval) ont été réalisées à l'aide du coefficient de Pearson.

Méthode avec PRCs

Pour la « méthode avec PRCs », les coefficients de Pearson ont été calculés entre les profils des concentrations TWA des six iPCBs. Les tableaux de la Figure 46 donnent les valeurs de coefficient de Pearson obtenus lors des comparaisons *intra*-site et *inter*-amont/aval. Les graphiques de cette figure donnent les profils moyens des six iPCBs obtenus à chaque site (moyenne de trois mesures). Ces graphiques ont été construits en normalisant la concentration TWA de chaque iPCBs par la somme des concentrations TWA des six iPCBs afin de s'affranchir de la différence de concentration absolue entre les sites amont et aval.

Dans une situation donnée (comparaison v1- v2 ou comparaison v5-v6), les coefficients de Pearson obtenus lors des comparaisons *intra*-site étaient plus élevés que les coefficients de Pearson obtenus lors des comparaisons *inter*-amont/aval. Ceci, tant avec les capteurs LPDE qu'avec les capteurs SR. Ainsi, la condition de base requise pour que les profils des PCBs soient utilisables dans l'investigation de sources est remplie : une différence de profil entre les sites amont et aval d'une source de pollution peut être mise en évidence. Il faut toutefois signaler que, pour le LDPE, les coefficients de Pearson obtenus pour certaines comparaisons *intra*-site au sein de v1 (comparaison v1.1-v1.3 et comparaison v1.2- v1.3) sont plus faibles que les coefficients de Pearson obtenus pour les comparaisons *inter*-amont/aval v5-v6. Ainsi, dans une situation où la différence de profil des iPCBs est faible (telle que dans la comparaison v5-v6), une variabilité telle que celle observée au site v1 risquerait de masquer la présence d'une source (faux négatif). Il est intéressant de remarquer que le site v1 est le site auquel la concentration en PCBs est la plus faible (site en aval de la zone industrielle). La plus grande variabilité au sein de ce site pourrait donc être dû au fait que les concentrations retrouvées dans les capteurs LDPE (C_s) sont plus proches de la LOQ.

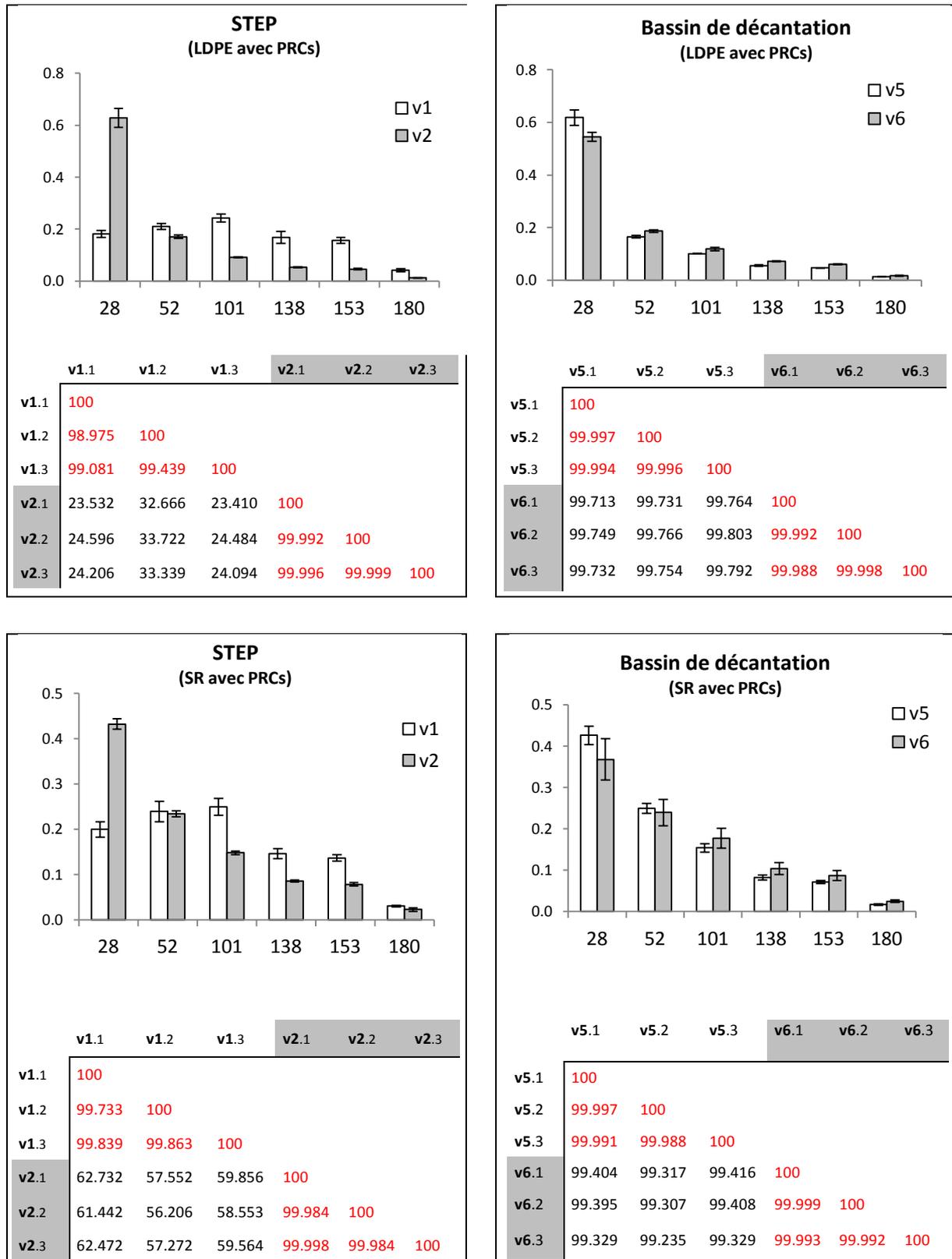


Figure 46 : Profils moyens des concentrations TWA des six iPCBs aux différents sites (graphiques) et coefficients de Pearson obtenus lors des comparaisons *intra-site* et *inter-amont/aval* de ces différents profils (tableaux).

Pour la « méthode sans PRCs », les coefficients de Pearson ont été calculés entre les profils de $C_{S, corrigées}$ des six iPCBs. Les tableaux de la Figure 47 donnent les valeurs de coefficient de Pearson obtenus lors des comparaisons *intra-* et *inter-amont/aval*. Tout comme pour la « méthode avec PRCs », les coefficients de Pearson obtenus lors des comparaisons *intra-sites* sont plus élevés que les coefficients de Pearson obtenus lors des comparaisons *inter-amont/aval*, démontrant donc la capacité de la méthode à mettre en évidence une différence de profil. A noter qu'avec la « méthode sans PRCs », c'est pour le SR que le coefficient de Pearson obtenu pour une des comparaisons *intra-site* (comparaison v1.1- v1.2) est plus faible que les coefficients de Pearson obtenus pour les concentrations *inter-amont/aval* v5-v6. Ces « chevauchements » (qui risquent de provoquer des faux négatifs) ne se produisent pas pour le LDPE car les coefficients de Pearson obtenus lors des comparaisons *inter-amont/aval* (v1-v2 et v5-v6) sont plus faibles en utilisant la « méthode sans PRCs » qu'en utilisant la « méthode avec PRCs ». Il faudra toutefois vérifier dans la suite du travail que les méthodes ne créent pas non plus de faux positifs, c'est-à-dire, ne mettent pas en évidence des différences de profil alors qu'il n'y a pas de sources de pollution. Un seuil de détermination (basé sur l'étude des faux positifs et faux négatifs) devra être établi pour se déterminer de façon objective sur la présence d'une source de pollution entre deux sites à partir des profils des PCBs.

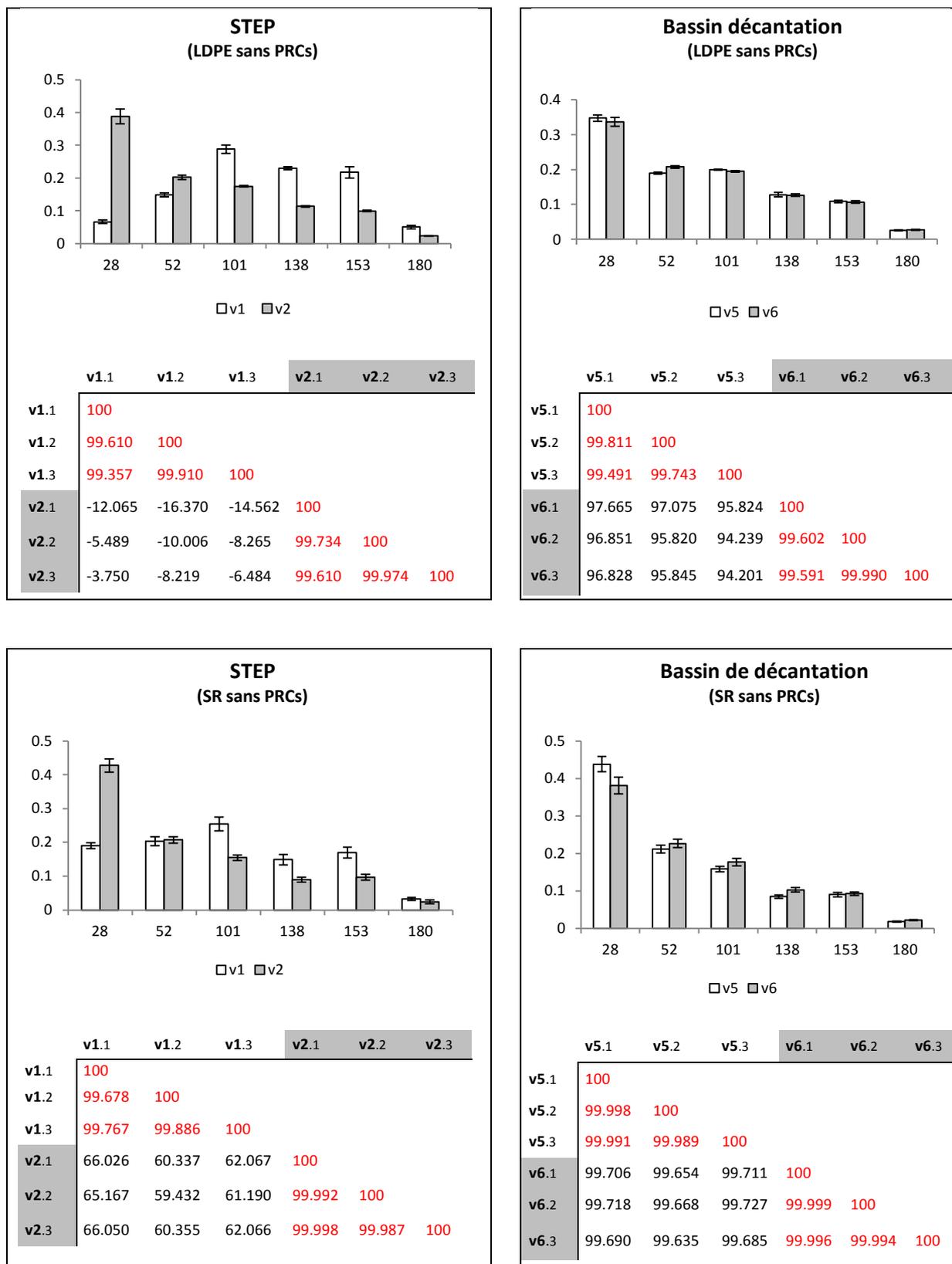


Figure 47 : Profils moyens des $C_{S, corrigées}$ des six iPCBs aux différents sites (graphiques) et coefficients de Pearson obtenus lors des comparaisons *intra*-sites et *inter*-amont/aval de ces différents profils (tableaux).

Conclusion de l'évaluation de la sous-hypothèse 4.2

Des mesures de similarité réalisées à l'aide du coefficient de Pearson ont montré que la similarité entre les profils de iPCBs obtenus en chaque site (similarité *intra-site*) était plus grande que celle entre les profils de iPCBs des sites amont et aval (similarité *inter-amont/aval*). Les sources s1 (rejet d'une STEP) et s2 (rejet d'un bassin de décantation) peuvent donc être utilisées pour évaluer l'utilisation du profil des PCBs pour les phases de localisation et d'imputation. Pour se déterminer de façon objective sur la présence d'une source de pollution entre deux sites à partir des profils des PCBs, un seuil de détermination (basé sur l'étude des faux positifs et faux négatifs) devra être établi.

12 Hypothèse 5 : L'approche permet de localiser la source (ou le groupe de sources) à l'origine de l'augmentation de charge et/ou de la différence de profil des PCBs

12.1 Description de l'hypothèse 5

L'évaluation de l'hypothèse 4 a permis de montrer qu'en plaçant des capteurs dans la rivière à proximité de sources de PCBs, il était possible de mettre en évidence les augmentations de charge et différences de profils des PCBs provoquées par les rejets. La prochaine étape consiste à évaluer la capacité de l'approche à localiser des sources. Pour ce faire, il est nécessaire d'évaluer si les augmentations de charges et les différences de profils peuvent être mises en évidence sur une distance en aval de la source qui permette de travailler avec un nombre de sites d'échantillonnage (et donc de capteurs) qui soient gérables en pratique. En effet, si aucune source potentielle de PCBs n'est suspectée, le processus de réduction de la population initiale s'appuie tout d'abord sur la phase de localisation (chapitre 6.4). Pour ce faire, il est nécessaire de placer dans la rivière des capteurs à intervalles réguliers pour localiser des augmentations de charges et/ou des différences de profils de PCBs. Comme il est attendu que la quantité de PCBs en aval d'un rejet diminue avec la distance (adsorption des PCBs sur la matière solide), on s'attend à ce qu'à partir d'une certaine distance les augmentations de charges et différences de profils ne puissent plus être mises en évidence (chapitre 6.3.4, aspect a.3, réduction de la *constance* des caractéristiques). Si l'intervalle entre deux sites d'échantillonnage est plus grand que cette distance, la méthode fournit un « faux négatif » et l'investigateur manquera donc la source de PCBs. Notons que la distance jusqu'à laquelle une trace de pollution peut être mise en évidence dépend de l'importance de l'augmentation initiale de charge et de la différence initiale de profils entre les sites amont et aval de la source de pollution. Ainsi, l'intervalle entre deux sites d'échantillonnage utilisé par un investigateur doit être choisi en fonction de l'importance des sources qu'il désire investiguer.

Un intervalle trop grand entre deux sites d'échantillonnage n'est pas la seule cause qui peut mener à des résultats erronés lors du processus de localisation. En effet, comme cela a pu être constaté lors de l'évaluation des hypothèses précédentes, les méthodes avec et sans PRCs peuvent légèrement sur-corriger ou sous-corriger l'effet de la vitesse (chapitre 6.3.4, aspect a.4, réduction de la *constance* des caractéristiques). Ainsi, à cause de corrections non-optimales de la vitesse, il est possible que la méthode fournisse des faux positifs ou des faux négatifs. On peut s'attendre à ce que les taux de ces

faux croissent lorsque l'investigateur augmente l'intervalle d'échantillonnage car la probabilité que les vitesses diffèrent d'un site à l'autre augmente également.

Pour que la méthode puisse efficacement être utilisée pour localiser des sources de pollution, les taux de faux positifs et de faux négatifs doivent être suffisamment faibles pour éviter au maximum d'orienter l'enquête dans une mauvaise direction. Ceci, sur des distances suffisamment grandes pour que l'échantillonnage soit réalisable du point de vue pratique (intervalle maximal entre deux sites d'au moins quelques centaines de mètres, voire quelques kilomètres idéalement). Les deux hypothèses suivantes sont donc formulées :

Sous-hypothèse 5.1

Des augmentations de charges de iPCBs peuvent être mises correctement en évidence (faibles taux de faux positifs et faux négatifs) sur des distances suffisamment grandes pour que l'échantillonnage soit réalisable du point de vue pratique.

Sous-hypothèse 5.2

Des différences de profils des PCBs peuvent être mises correctement en évidence (faibles taux de faux positifs et faux négatifs) sur des distances suffisamment grandes pour que l'échantillonnage soit réalisable du point de vue pratique.

L'utilisation des différences de profils des PCBs (sous-hypothèse 5.2) a une importance toute particulière quand les débits volumétriques de la rivière et/ou des rejets ne sont pas connus (ou quand ils ne peuvent être estimés que très approximativement). Les comparaisons des charges entre sites d'échantillonnage ne sont effectivement pas possibles (ou peu précis) dans ces cas-là. La comparaison directe des concentrations TWA ou $C_{S, corrigées}$ (en négligeant les débits) peut éventuellement se faire (comme dans l'expérience préliminaire n°1). Toutefois, une telle comparaison est problématique lorsque les débits des rejets sont élevés puisque les concentrations dans la rivière peuvent être plus faibles en aval qu'en amont (effet de dilution). Ainsi, dans de tels scénarios, il se peut que seules les différences de profils puissent permettre de réduire le nombre d'emplacements géographiques potentiels.

12.2 Vérification de la sous-hypothèse 5.1 (augmentations de charges pour la localisation)

« Des augmentations de charges de iPCBs peuvent être mises correctement en évidence (faibles taux de faux positifs et faux négatifs) sur des distances suffisamment grandes pour que l'échantillonnage soit réalisable du point de vue pratique. »

Afin de vérifier l'hypothèse 5.1, les différences de charges de iPCBs obtenues entre les groupes de sites en amont et en aval des sources de pollution s1 et s2 de l'expérience n°7 ont été étudiées (v1 vs. v2-v8 pour s1 et v1-v5 vs. v6-v8 pour s2). La vérification de cette hypothèse a nécessité dans un premier temps de contrôler qu'il n'y ait pas d'autres rejets majeurs qui fassent augmenter C_w sur ce tronçon de rivière. Le déploiement de capteurs dans les différents rejets situés sur ce tronçon (x1 à x13) a permis de montrer que leur contribution était négligeable puisque la somme des charges mesurées dans tous ces rejets n'excédait pas 1.6% de la charge présente dans la rivière. Il a donc été admis que les augmentations de charges entre les sites v1 et v8 étaient uniquement dues aux sources s1 et s2.

Méthode avec PRCs

Pour la « méthode avec PRCs », les charges (mg jour^{-1}) ont été obtenues en multipliant les concentrations TWA (pg L^{-1}) des iPCBs par les débits volumétriques (L s^{-1}) mesurés aux huit sites de la Venoge (v1 à v8). Elles ont été appelées « charges basées sur TWA ». Pour faciliter les comparaisons entre les capteurs LDPE et SR (puis entre les méthodes avec et sans PRCs), les charges ont été normalisées par celles obtenues au site v1. Ces « charges TWA normalisées » sont données dans la Figure 48 (les charges des sources s1 et s2 sont également indiquées, mais seront discutées au chapitre 13). Le Tableau 33 donne les résultats des comparaisons des charges de iPCBs entre les différents sites de l'expérience n°7 (t.test, $p < 0.05$). Les comparaisons *inter-amont/aval*, c'est-à-dire les comparaisons entre un site en amont et les sites en aval d'une source de pollution, sont données dans les plages blanches encadrées. Il est attendu que la méthode mette en évidence des augmentations (« Aug ») pour toutes les comparaisons de ces plages (vrais positifs, indiqués en vert). Lorsque, dans ces plages *inter-amont/aval*, les comparaisons des charges ne révèlent aucune différence significative (« x ») ou une diminution (« Dim »), il s'agit alors de faux négatifs (indiqués en rouge). Les comparaisons *intra-aval*, c'est-à-dire les comparaisons entre les sites en aval d'une source de pollution, sont données dans les plages grises. Aucune différence significative de charge (« x ») ou alors seulement des diminutions de celle-ci (« Dim ») devraient être mises en évidence dans ces

plages (vrais négatifs, indiqués en vert). Si des augmentations de charges (« Aug ») sont observées dans ces plages *intra-aval*, il s’agit alors de faux positifs (indiqués en rouge).

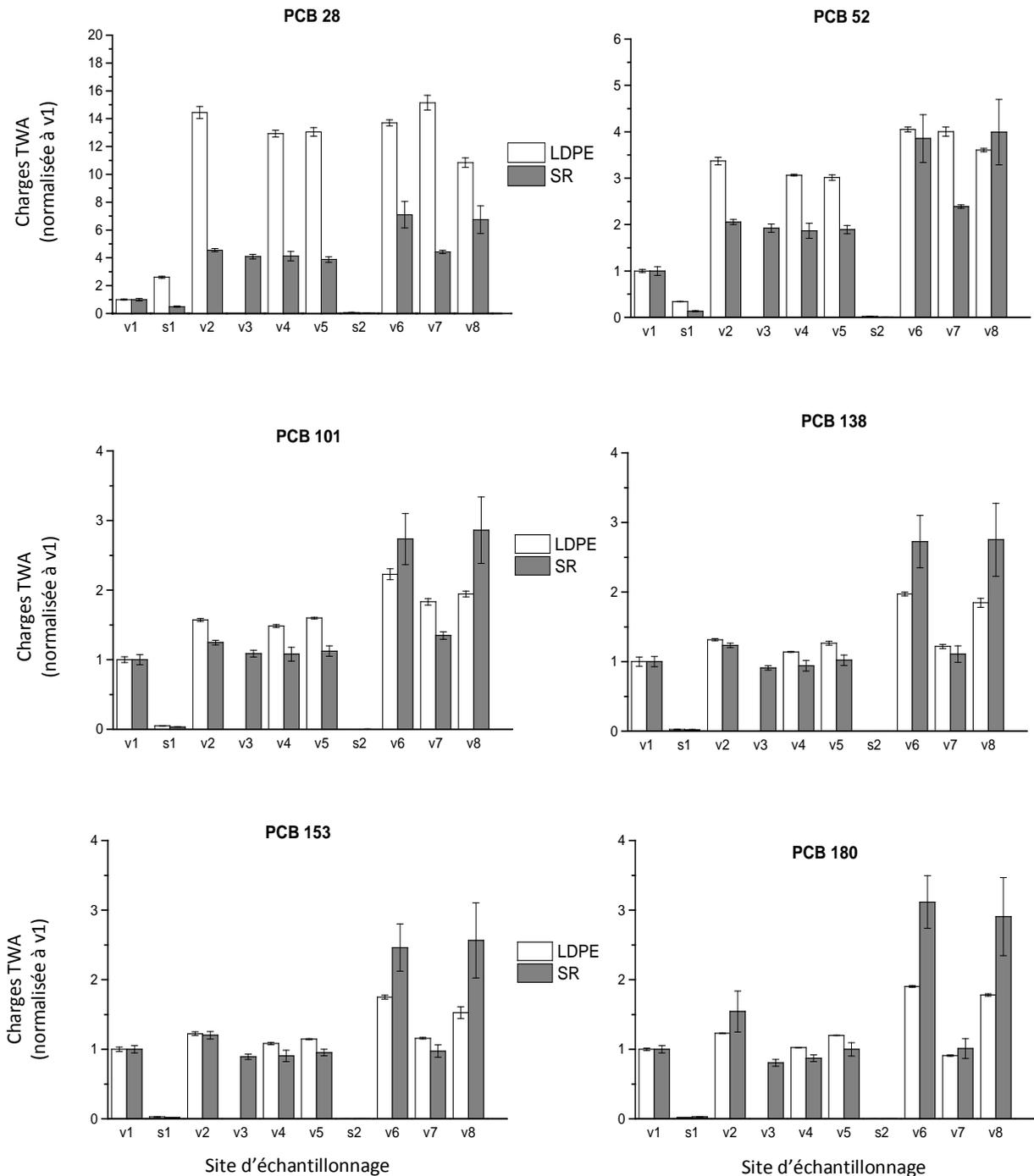


Figure 48 : Charges de iPCBs (mg d^{-1}) obtenues aux huit sites de la Venoge ainsi que dans les rejets s1 et s2 avec les capteurs LDPE et SR en utilisant la « méthode avec PRCs ». Tiré de Estoppey et al. (2016b).

PARTIE EXPERIMENTALE – section identification – chapitre 12

Tableau 33 : Résultats des comparaisons (t.test, p < 0.05) des charges de iPCBs obtenues à l'aide de la « méthode avec PRCs » entre les sites amont et aval des sources s1 et s2.

	SR						LDPE					
	28	52	101	138	153	180	28	52	101	138	153	180
v1												
-> v2	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	x
-> v3	Aug	Aug	x	x	Dim	Dim	-	-	-	-	-	-
-> v4	Aug	Aug	x	x	x	Dim	Aug	Aug	Aug	x	x	x
-> v5	Aug	Aug	x	x	x	x	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	x
-> v6	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug
-> v7	Aug	Aug	Aug	x	x	x	Aug	Aug	Aug	x	Aug	x
-> v8	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug
v2												
-> v3	Dim	x	Dim	Dim	Dim	Dim	-	-	-	-	-	-
-> v4	x	x	Dim	Dim	Dim	Dim	x	Dim	Dim	Dim	Dim	Dim
-> v5	Dim	x	x	Dim	Dim	Dim	x	Dim	x	x	x	x
-> v6	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	x	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug
-> v7	x	Aug	x	x	Dim	Dim	x	Aug	Aug	x	x	Dim
-> v8	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Dim	Aug	Aug	Aug	x	Aug
v3												
-> v4	x	x	x	x	x	x	-	-	-	-	-	-
-> v5	x	x	x	x	x	Aug	-	-	-	-	-	-
-> v6	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	-	-	-	-	-	-
-> v7	Aug	Aug	Aug	Aug	x	x	-	-	-	-	-	-
-> v8	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	-	-	-	-	-	-
v4												
-> v5	x	x	x	x	x	x	x	x	Aug	Aug	Aug	Aug
-> v6	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	x	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug
-> v7	x	Aug	Aug	x	x	x	Aug	Aug	Aug	x	Aug	x
-> v8	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Dim	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug
v5												
-> v6	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	x	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug
-> v7	Aug	Aug	Aug	x	x	x	Aug	Aug	Aug	x	Aug	Dim
-> v8	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Dim	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug
v6												
-> v7	Dim	Dim	Dim	Dim	Dim	Dim	x	x	Dim	Dim	Dim	Dim
-> v8	x	x	x	x	x	x	Dim	Dim	Dim	x	x	x
v7												
-> v8	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Dim	Dim	x	Aug	Aug	Aug
Vrais positifs	89%	100%	79%	63%	58%	58%	47%	100%	100%	67%	80%	53%
Vrais négatifs	89%	89%	89%	89%	89%	78%	100%	100%	83%	67%	67%	67%
Faux positifs	11%	11%	11%	11%	11%	22%	0%	0%	17%	33%	33%	33%
Faux négatifs	11%	0%	21%	37%	42%	42%	53%	0%	0%	33%	20%	47%

Aug = augmentation significative -> indication de présence d'une source
 Dim = diminution significative -> indication d'absence de source
 x = pas de différence significative -> indication d'absence de source
 - = pas de données (capteurs perdus)

Cases grises = intra-aval Cases blanches = inter-amont/aval

Aug = Faux positif Aug = Vrai positif
 Dim + x = Vrais négatifs Dim + x = Faux négatifs

Pour le **SR**, les taux de faux positifs et faux négatifs obtenus pour le PCB 28 (11% dans les deux cas) et le PCB 52 (resp. 11% et 0%) sont faibles. La principale cause de ces faux positifs et faux négatifs est la correction non-optimale de la vitesse aux sites v6, v7 et v8 (« effet de l'influence spécifique des incertitudes de K_{sw} en fonction de la vitesse »). Pour les PCBs 101, 138, 153 et 180, le taux de faux négatifs est plus élevé (resp. 21%, 37%, 42% et 42%) car très vite après les sources de pollution (150 m pour les PCB 138, 153 et 180), une augmentation ne peut plus être mise en évidence. Ceci, très probablement à cause de la faible augmentation de charge initiale entre les sites amont et aval des sources ($< 0.5 \text{ mg jour}^{-1}$) et la plus grande adsorption de ces PCBs à la matière solide.

Pour le **LDPE**, le taux de faux négatifs obtenus pour le PCB 28 est élevé (53%). L'augmentation de charge entre les sites amont et aval de la source s2 est, en effet, rarement mise en évidence. Etant donné que la concentration du PCB 28 dans le rejet de s2 est plus élevée que celle des cinq autres PCBs (voir tableau 32), il semble peu probable qu'une faible augmentation initiale de charge soit à l'origine de ces faux négatifs. L'absence de mise en évidence d'augmentation vient probablement du fait que le PCB 28 était à équilibre (ou en était très proche) après six semaines et que l'échantillonnage n'était plus intégratif. Les précipitations étaient beaucoup plus importantes lors de la dernière semaine d'échantillonnage (moyenne de $10.1 \text{ mm m}^{-2} \text{ jour}^{-1}$ lors de la dernière semaine, moyenne de $1.6 \text{ mm m}^{-2} \text{ jour}^{-1}$ lors des cinq premières semaines, voir annexe 12.7). Les concentrations aqueuses ont donc pu largement fluctuer lors de cette dernière semaine. Comme les charges du PCB 28 obtenues avec les capteurs LDPE étaient systématiquement plus élevées que celles obtenues en phase intégrative par les capteurs SR (voir Figure 48), cela tend à montrer que les concentrations aqueuses du PCB 28 auraient augmenté en fin d'échantillonnage. Quoiqu'il en soit, les charges déterminées avec les capteurs LDPE ne reflètent pas les charges des six semaines d'échantillonnage et cette situation illustre les erreurs que peut induire un échantillonnage qui n'est plus intégratif. Pour les PCBs 52 et 101, les taux de faux positifs (respectivement 0% et 17%) et faux négatifs (0% pour les deux PCBs) sont très faibles. Il est intéressant de noter qu'avec le LDPE une augmentation significative de la charge du PCB 101 a pu être mise en évidence à des distances en aval de s1 plus grandes qu'avec le SR. Ceci est dû au fait que la variabilité au sein de chaque site d'échantillonnage est plus faible avec le LDPE (RSD moyen de 2%) qu'avec le SR (RSD moyen de 6%). Pour les PCBs 138, 153 et 180, les taux de faux positifs et faux négatifs sont relativement similaires à ceux obtenus avec le SR. Tout comme pour le SR, la faible augmentation de charge initiale entre les sites amont et aval ($< 0.5 \text{ mg jour}^{-1}$) et la grande adsorption sur la matière solide rendent la mise en évidence d'augmentations de charge très difficile pour ces PCBs très hydrophobes. La correction non-

optimale de la vitesse aux sites v6, v7 et v8 (« *effet de l'influence spécifique des incertitudes de K_{SW} en fonction de la vitesse* ») provoque également des faux pour ces trois iPCBs.

Ainsi, en résumé, probablement parce que l'augmentation de charge initiale des PCBs les plus hydrophobes (PCBs 138, 153 et 180) étaient faible ($< 0.5 \text{ mg jour}^{-1}$) et que l'adsorption de ces PCBs sur la matière solide était importante, la distance en aval après laquelle une augmentation significative a pu être mise en évidence était faible (150 m). Par contre, les charges des iPCBs moins hydrophobes (PCBs 28 et 52 dans le cas du SR, PCBs 52 et 101 dans le cas du LDPE) étaient encore largement plus élevées aux sites aval les plus éloignés des sources (750 m pour s1 et 2750 m de s2) qu'aux sites amont (v1 et v5). Ceci, à cause des grandes augmentations initiales de charges des PCBs ($1.4 - 6.9 \text{ mg jour}^{-1}$ pour les PCBs 28 et 52 au niveau de s1), mais probablement aussi parce que ces PCBs sont moins adsorbés sur la matière solide. En effet, malgré les faibles augmentations de charges initiales au niveau de s2 ($< 0.7 \text{ mg jour}^{-1}$ pour les PCBs 28, 52 et 101), des augmentations significatives des charges de ces PCBs ont pu être mises en évidence après 1150 m (v5 vs. v7)¹²⁸.

Basé sur ces résultats, il n'est pas possible de donner des intervalles précis qu'un investigateur devrait utiliser en fonction des sources qu'il désire investiguer. Toutefois, en étant conservateur, il semble raisonnable de dire que dans des cours d'eau où les concentrations aqueuses sont comprises entre 1 à 100 pg L^{-1} (comme c'est le cas de la Venoge), des intervalles de 150 m sont nécessaires pour localiser des sources provoquant des augmentations de charges de 0.1 à 1 mg jour^{-1} et que des intervalles de 1000 m devraient être suffisants pour des sources provoquant de augmentations de charges comprises entre 1 et 10 mg jour^{-1} .

Méthode sans PRCs

En ce qui concerne la « méthode sans PRCs », les $C_{S, \text{corrigées}}$ des iPCBs (sans unité) ont été multipliés par les débits volumétriques (L s^{-1}) afin d'obtenir des charges appelées « charges C_S corrigées ». Les charges obtenues aux différents sites ont ensuite été normalisées par la charge obtenue au site v1 pour faciliter les comparaisons entre le LDPE et le SR (ainsi que les comparaisons entre les méthodes avec et sans PRCs). Les « charges C_S corrigées normalisées » obtenues lors de l'expérience n°7 sont données dans Figure 49. Le Tableau 34 donne les résultats des comparaisons des charges C_S corrigées des iPCBs entre les différents sites de l'expérience n°7 (t.test, $p < 0.05$).

¹²⁸ Des augmentations de charges des PCBs 28, 101, 153 ont même été mises en évidence jusqu'à une distance de 2750 m (v5 vs. v8). Toutefois, comme la charge au site v8 était légèrement surestimée (« *effet de l'influence spécifique des incertitudes de K_{SW} en fonction de la vitesse* »), la distance correspondant à la comparaison des sites v5 et v7 a été retenue (pour ne pas risquer de surestimation).

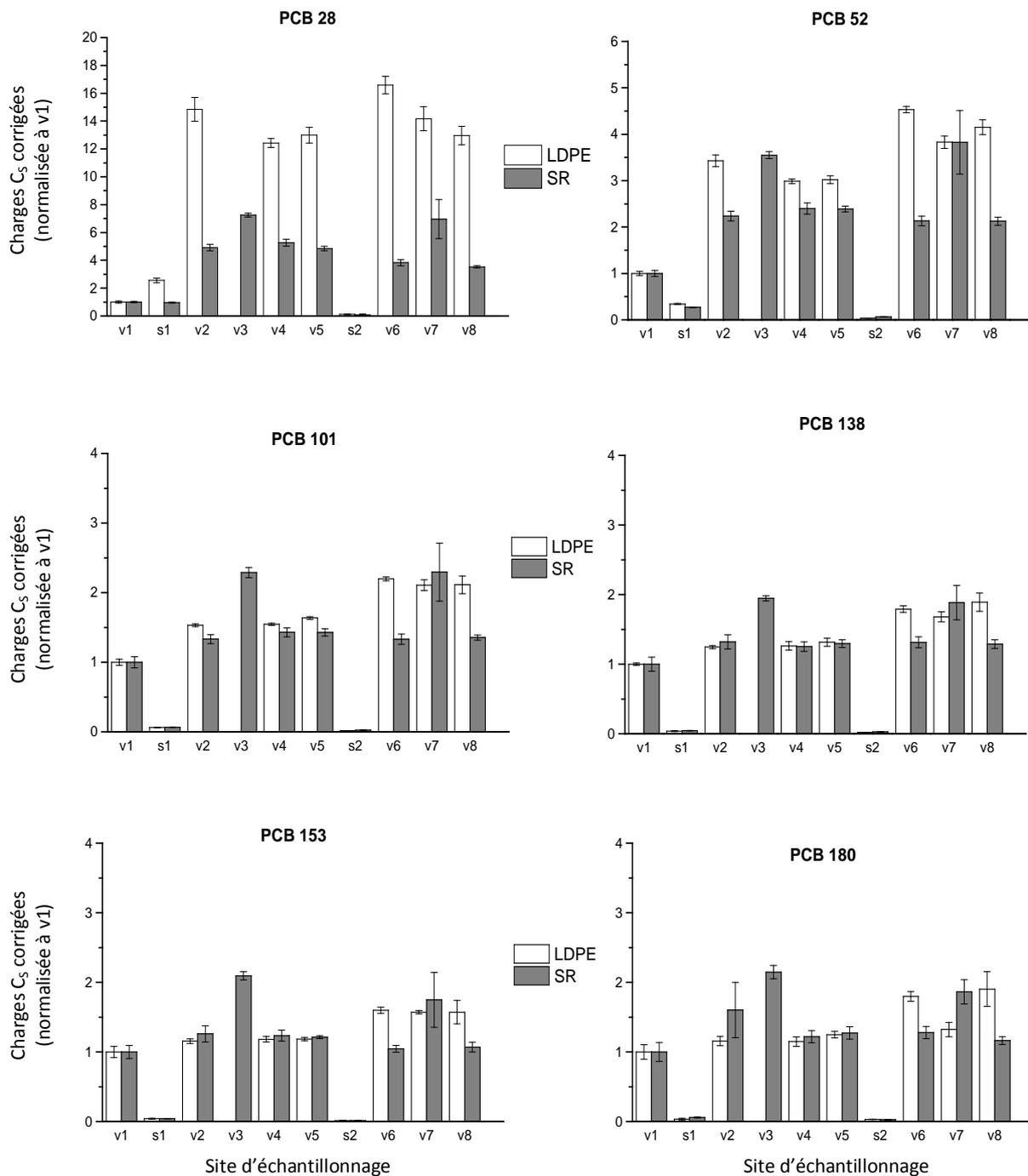


Figure 49 : Charges de iPCBs (normalisées à v1) obtenues aux huit sites de la Venoge ainsi que dans les rejets s1 et s2 avec les capteurs LDPE et SR en utilisant la « méthode sans PRCs ». Tiré de Estoppey et al. (2016b).

PARTIE EXPERIMENTALE – section identification – chapitre 12

Tableau 34 : Résultats des comparaisons (t.test, p < 0.05) des charges de iPCBs entre les sites amont et aval des sources s1 et s2 ainsi qu’entre les sites en aval de ces deux sources.

	SR						LDPE					
	28	52	101	138	153	180	28	52	101	138	153	180
v1												
-> v2	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	x	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	x
-> v3	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	-	-	-	-	-	-
-> v4	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	x	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug
-> v5	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug						
-> v6	Aug	Aug	Aug	Aug	x	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug
-> v7	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug						
-> v8	Aug	Aug	Aug	Aug	x	x	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug
v2												
-> v3	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	x	-	-	-	-	-	-
-> v4	x	x	x	x	x	x	Dim	Dim	x	x	x	X
-> v5	x	x	x	x	x	x	Dim	Dim	Aug	x	x	X
-> v6	Dim	x	x	x	Dim	x	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug
-> v7	x	Aug	Aug	Aug	x	x	x	Aug	Aug	Aug	Aug	x
-> v8	Dim	x	x	x	x	x	Dim	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug
v3												
-> v4	Dim	Dim	Dim	Dim	Dim	Dim	-	-	-	-	-	-
-> v5	Dim	Dim	Dim	Dim	Dim	Dim	-	-	-	-	-	-
-> v6	Dim	Dim	Dim	Dim	Dim	Dim	-	-	-	-	-	-
-> v7	x	x	x	x	x	x	-	-	-	-	-	-
-> v8	Dim	Dim	Dim	Dim	Dim	Dim	-	-	-	-	-	-
v4												
-> v5	x	x	x	x	x	x	x	x	Aug	x	x	x
-> v6	Dim	Dim	x	x	Dim	x	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug
-> v7	x	Aug	Aug	Aug	x	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	x
-> v8	Dim	Dim	x	x	x	x	x	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug
v5												
-> v6	Dim	Dim	x	x	Dim	x	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug
-> v7	x	Aug	Aug	Aug	x	Aug	x	Aug	Aug	Aug	Aug	x
-> v8	Dim	Dim	x	x	Dim	x	x	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug
v6												
-> v7	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Aug	Dim	Dim	X	x	x	Dim
-> v8	x	x	x	x	x	x	Dim	Dim	x	x	x	X
v7												
-> v8	Dim	Dim	Dim	Dim	Dim	Dim	x	x	x	x	x	Aug
Vrais positifs	47%	53%	53%	53%	32%	32%	67%	100%	100%	100%	100%	80%
Vrais négatifs	78%	78%	78%	78%	78%	89%	100%	100%	86%	100%	100%	86%
Faux positifs	22%	22%	22%	22%	22%	11%	0%	0%	14%	0%	0%	14%
Faux négatifs	53%	47%	47%	47%	68%	68%	33%	0%	0%	0%	0%	20%

Aug = augmentation significative -> indication de présence d’une source
 Dim = diminution significative -> indication d’absence de source
 x = pas de différence significative -> indication d’absence de source
 - = pas de données (capteurs perdus)

Cases grises = *intra-aval* Cases blanches = *inter-amont/aval*

Aug = Faux positif Aug = Vrai positif
 Dim + x = Vrais négatifs Dim + x = Faux négatifs

Pour le **LDPE**, les taux de faux positifs et de faux négatifs obtenus avec la « méthode sans PRCs » étaient plus faibles que ceux obtenus par la « méthode avec PRCs ». Ces meilleurs résultats sont très probablement dus à l'observation faite au chapitre 9 : la « méthode avec PRCs » a tendance à sur-corriger l'impact de la vitesse pour les PCBs 138, 153 et 180 avec le LDPE (« effet de l'influence spécifique des incertitudes de K_{SW} en fonction de la vitesse ») alors qu'avec la « méthode sans PRCs », aucune sous-correction ou sur-correction n'a été observée (aux vitesses testées). Ainsi, la « méthode sans PRCs » a permis de mettre en évidence des augmentations de charge à des distances en aval de s_1 plus grandes qu'en utilisant la « méthode avec PRCs ». Pour le **SR**, un nombre très élevé de faux négatifs a été obtenu en aval de s_2 aux sites présentant de grandes différences de vitesse ($< 10 \text{ cm s}^{-1}$ pour les sites v_6 et v_8 et 64 cm s^{-1} au site v_7). De plus, en aval de s_1 , des faux positifs au site v_3 (121 cm s^{-1}) conduisent à suspecter à tort une source entre v_2 et v_3 . Ceci est dû au fait que la « méthode sans PRCs » sous-corrige l'impact de la vitesse lors des comparaisons impliquant des grandes différences de vitesse (voir chapitre 9.3.2). Ainsi, contrairement au LDPE, la « méthode sans PRCs » ne permet pas de diminuer les taux de faux positifs et faux négatifs. Afin de comparer les résultats obtenus par les méthodes avec et sans PRCs, les « charges C_5 corrigées normalisées » ont été représentées graphiquement en fonction des « charges TWA normalisées » (Figure 50). Comme attendu au vu des discussions ci-dessus, les deux méthodes fournissent des résultats très similaires quand le LDPE est utilisé (données proches de la courbe 1 : 1), mais beaucoup moins comparables lorsque le SR est utilisé. Pour le SR, les différences entre les deux méthodes sont principalement dues aux données provenant des sites avec une faible vitesse ($< 10 \text{ cm s}^{-1}$, cercles vides) et une grande vitesse ($> 60 \text{ cm s}^{-1}$, cercles gris).

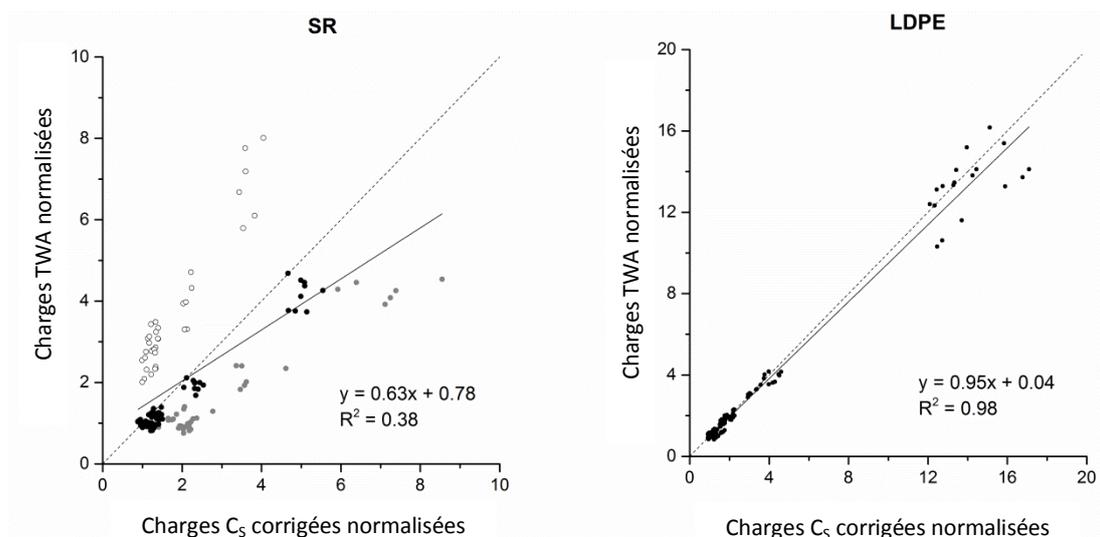


Figure 50 : Charges obtenues par la « méthode avec PRCs » versus charges obtenues par la « méthode sans PRCs » avec les capteurs SR (gauche) et LDPE (droite) aux différents sites dans la Venoge lors de l'expérience n°7. Les charges obtenues aux différents sites ont été normalisées par la charge obtenue au site le plus en amont (v_1).

Bien que les résultats obtenus en aval de s1 soient légèrement meilleurs avec la « méthode sans PRCs » pour le LDPE, il serait beaucoup trop risqué d'étendre les intervalles d'échantillonnage donnés précédemment (150 m pour des sources provoquant des augmentations de charges de 0.1 à 1 mg jour⁻¹ et 1000 m pour des sources provoquant des augmentations de charges de 1 à 10 mg jour⁻¹). Ces observations révèlent toutefois que les méthodes avec et sans PRC sont complémentaires.

Conclusion de l'évaluation de la sous-hypothèse 5.1

La capacité des méthodes avec et sans PRCs à mettre correctement en évidence des augmentations de charges de iPCBs a été évaluée avec les capteurs LDPE et SR. Avec le LDPE, les deux méthodes ont permis de mettre efficacement en évidence des augmentations de charge même s'il doit être signalé que les taux de faux positifs (FP) et faux négatifs (FN) obtenus avec le PCB 28 (approchant l'équilibre après six semaines) étaient élevés. En se basant sur les résultats des comparaisons de charges entre des sites présentant des grandes différences de vitesse, il est apparu que la « méthode sans PRCs » corrige de façon plus précise l'impact de la vitesse que la « méthode avec PRCs » (conduisant ainsi à des taux de FP et FN plus faibles). Pour les capteurs SR, la « méthode avec PRCs » permet d'efficacement mettre en évidence les augmentations de charges bien que la correction non-optimale de l'impact de la vitesse dans les cas de grandes différences de vitesse provoque des FP et des FN (« *effet de l'influence spécifique des incertitudes de K_{sw} en fonction de la vitesse* »). Dans de tels cas, la « méthode sans PRCs » n'amène pas d'améliorations car, pour le SR, elle a tendance à sous-estimer l'impact de la vitesse. Pour déterminer l'intervalle qu'un investigateur devrait utilisé entre deux sites d'échantillonnage la règle empirique suivante peut être utilisée : dans des cours d'eau où les concentrations aqueuses sont compris entre 1 à 100 pg L⁻¹ un intervalle de 150 m pour des sources provoquant des augmentations de charges de 0.1 à 1 mg jour⁻¹ et un intervalle de 1000 m pour des sources provoquant des augmentations de charges de 1 à 10 mg jour⁻¹. Cette règle nécessite d'être affinée avec l'étude d'un plus grand nombre de sources de pollution.

12.3 Vérification de la sous-hypothèse 5.2 (profils des congénères pour la localisation)

« Des différences de profils des congénères peuvent être mises correctement en évidence (faibles taux de faux positifs et faux négatifs) sur des distances suffisamment grandes pour que l'échantillonnage soit réalisable du point de vue pratique. »

Afin de vérifier cette hypothèse, les (di)similarités entre les profils des iPCBs obtenus aux différents sites amont et aval des sources de pollution s1 et s2 de l'expérience n°7 ont été étudiées.

Méthode avec PRCs

Les coefficients de Pearson obtenus lors des différentes comparaisons (deux à deux) des profils de concentrations TWA (méthode avec PRCs) sont donnés dans le Tableau 35 pour le SR et dans le Tableau 36 pour le LDPE. Les comparaisons *inter-amont/aval* (comparaisons entre les profils obtenus en amont et les profils obtenus en aval des sources de pollution) sont données dans les plages blanches. Les comparaisons *intra-amont* (comparaisons au sein des profils obtenus en amont des sources de pollutions) et *intra-aval* (comparaisons au sein des profils obtenus en aval des sources de pollution) sont données dans les plages grises. Pour que la méthode puisse mettre en évidence une différence de profil de iPCBs lorsqu'une source est présente (vrais positifs) et qu'elle n'indique pas de différence de profil de iPCBs lorsqu'aucune source n'est présente (vrais négatifs), il est nécessaire que les coefficients de Pearson dans les plages grises (*intra-amont* et *intra-aval*) soient plus grands que ceux dans les plages blanches (*inter-amont/aval*).

Les fréquences des coefficients de Pearson *intra-amont* et *intra-aval* (en noir) et *inter-amont/aval* (en blanc) sont données dans la Figure 51 pour le SR et la Figure 52 pour le LDPE. Dans un cas idéal, une valeur de seuil permet de « séparer » complètement le groupe *intra* du groupe *inter*. Dans le cas présent, comme l'illustrent les Figures 51 et 52, il n'est pas possible de séparer complètement ces deux groupes. Pour éviter tous les faux positifs, un seuil de détermination peut être fixé de façon à ce que tous les coefficients de Pearson du groupe *inter-amont/aval* soient en dessous de celui-ci. Au contraire, si on veut éviter tous les faux négatifs, le seuil devrait être fixé de façon à ce que tous les coefficients de Pearson du groupe *intra-amont* et *intra-aval* soient en dessus de celui-ci. Comme le montrent les Tableaux 37 et 38, lorsque les faux positifs veulent être complètement évités (lignes simples), le taux de faux négatifs est très grand et, par conséquent, quand les faux négatifs veulent être complètement évités (lignes doubles), le taux de faux positifs est très grand. Selon les buts de l'investigation, une solution peut être de fixer un seuil qui permette de minimiser simultanément les

taux de faux positifs et de faux négatifs (lignes triples dans les Tableaux 37 et 38 correspondant au croisement des courbes « faux positifs » et « faux négatifs » des Figure 51 et 52). Pour le SR, avec un tel seuil (99.4), les taux de faux positifs et de faux négatifs sont de 13% alors que pour le LDPE (99.82) ils sont respectivement de 17% et 20%. Dans les Tableaux 35 et 36, les coefficients de Pearson situés en dessous de ces seuils dans les plages grises sont des faux positifs alors que ceux situés en dessus de ces seuils dans les plages blanches sont des faux négatifs (indiqués en rouge).

Pour les sites v1 à v5, les comparaisons des profils de iPCBs *intra* (amont et aval) et *inter* (amont/aval) ne sont entachées d'aucun faux positif ou faux négatif. La différence de profil des iPCBs induite par s1 peut donc correctement être mise en évidence sur 750 m. Les comparaisons impliquant les sites en aval de s2 (v6 à v8) sont quant à elle entachées de faux positifs et faux négatifs. Les profils obtenus au site v7 (aval de s2) ne sont, en effet, différenciables des profils obtenus aux sites v2 à v5 (amont de s2) que dans un nombre restreint de cas avec le SR et quasiment jamais avec le LDPE (nombre de faux négatifs élevés). De plus, les profils aux autres sites en aval de s2 (v6 et v8) sont considérées comme différents de ceux de v7 alors qu'ils ne devraient pas l'être (faux positifs). Comme nous l'avons vu au chapitre 12.2, l'« effet de l'influence spécifique des incertitudes de K_{sw} en fonction de la vitesse » peut donner lieu à des faux positifs et faux négatifs lors de comparaisons de charges impliquant des sites présentant de grandes différences de vitesses (comme c'est le cas aux sites v6, v7 et v8). L'impact de la vitesse a en effet tendance à être sur-corrigé. Il aurait pu être attendu que ce phénomène n'ait pas d'effet sur le profil des iPCBs et que les faux négatifs et faux positifs observés lors des comparaisons de charges (hypothèse 5.1) n'apparaissent pas lors des comparaisons des profils (hypothèse 5.2). Malheureusement, dans le cas des comparaisons de profils, c'est l'« effet de l'influence spécifique de la vitesse en fonction de l'hydrophobicité » (voir chapitre 9.4.2) qui a probablement réduit la *constance* de la caractéristique. En effet, comme les PRC- R_s corrigent l'effet de la vitesse de la même manière pour tous les iPCBs alors que ceux-ci ne sont en réalité pas influencés de la même manière par la vitesse, les comparaisons de profils sont biaisées. L'étude des profils de iPCBs obtenus par la « méthode sans PRCs » devrait apporter un élément de réponse puisque que cette méthode corrige l'effet de vitesse spécifiquement pour chaque iPCB.

Tableau 35 : Coefficients de Pearson obtenus lors des comparaisons des profils des concentrations TWA des six iPCBs obtenues avec les capteurs SR (méthode avec PRCs) lors de l'expérience n°7. Seuil de détermination fixé à 99.4 (voir texte).

	aval s1 ->												aval s2 ->											
	v1.1	v1.2	v1.3	v2.1	v2.2	v2.3	v3.1	v3.2	v3.3	v4.1	v4.2	v4.3	v5.1	v5.2	v5.3	v6.1	v6.2	v6.3	v7.1	v7.2	v7.3	v8.1	v8.2	v8.3
v1.1	-																							
v1.2	99.73	-																						
v1.3	99.84	99.86	-																					
v2.1	62.73	57.55	59.86	-																				
v2.2	61.44	56.21	58.55	99.98	-																			
v2.3	62.47	57.27	59.56	100.00	99.98	-																		
v3.1	63.30	58.06	60.27	99.92	99.87	99.93	-																	
v3.2	64.39	59.19	61.40	99.89	99.82	99.90	99.99	-																
v3.3	63.22	57.96	60.16	99.88	99.83	99.90	100.00	99.98	-															
v4.1	62.33	57.07	59.34	99.96	99.94	99.98	99.98	99.95	99.97	-														
v4.2	62.18	56.92	59.20	99.97	99.95	99.98	99.97	99.94	99.95	100.00	-													
v4.3	62.86	57.62	59.90	99.97	99.94	99.98	99.98	99.96	99.96	100.00	99.99	-												
v5.1	65.87	60.78	62.91	99.83	99.73	99.84	99.94	99.97	99.93	99.88	99.86	99.90	-											
v5.2	65.30	60.18	62.31	99.85	99.76	99.86	99.96	99.98	99.96	99.91	99.89	99.92	100.00	-										
v5.3	65.73	60.65	62.80	99.86	99.76	99.87	99.94	99.97	99.92	99.89	99.88	99.91	99.99	99.99	-									
v6.1	73.34	68.78	70.72	98.90	98.63	98.87	98.99	99.17	98.95	98.83	98.82	98.94	99.40	99.32	99.42	-								
v6.2	73.34	68.79	70.73	98.91	98.64	98.87	98.98	99.16	98.94	98.83	98.81	98.93	99.39	99.31	99.41	100.00	-							
v6.3	73.92	69.39	71.32	98.79	98.51	98.75	98.89	99.08	98.85	98.72	98.69	98.82	99.33	99.24	99.33	99.99	99.99	-						
v7.1	68.29	63.33	65.15	99.15	98.95	99.18	99.50	99.58	99.54	99.31	99.28	99.33	99.70	99.69	99.67	99.42	99.39	99.36	-					
v7.2	70.66	65.75	67.61	98.82	98.58	98.84	99.25	99.38	99.29	99.01	98.95	99.05	99.54	99.51	99.47	99.51	99.48	99.50	99.87	-				
v7.3	66.68	61.54	63.56	99.45	99.30	99.48	99.77	99.82	99.80	99.62	99.58	99.63	99.87	99.87	99.82	99.29	99.26	99.23	99.89	99.83	-			
v8.1	78.23	73.99	75.72	97.49	97.09	97.44	97.71	97.99	97.69	97.43	97.38	97.57	98.38	98.25	98.35	99.69	99.68	99.75	98.77	99.15	98.46	-		
v8.2	78.70	74.48	76.17	97.26	96.85	97.21	97.54	97.83	97.53	97.23	97.17	97.37	98.24	98.10	98.18	99.57	99.56	99.66	98.70	99.14	98.39	99.99	-	
v8.3	76.39	71.98	73.82	98.07	97.72	98.03	98.28	98.53	98.25	98.04	98.00	98.17	98.84	98.72	98.83	99.87	99.86	99.90	99.12	99.40	98.89	99.93	99.88	

 = Intra-amont et intra-aval
 < 99.4 = Faux positifs
 > 99.4 = Vrais négatifs
 = Inter amont/aval
 < 99.4 = Vrais positifs
 > 99.4 = Faux négatifs

Tableau 36 : Coefficients de Pearson obtenus lors des comparaisons des profils des concentrations TWA des six iPCBs obtenues avec les capteurs LDPE (méthode avec PRCs) lors de l'expérience n°7. Seuil de détermination fixé à 99.82 (voir texte).

			aval s1 ->									aval s2 ->								
			v2.1	v2.2	v2.3	v4.1	v4.2	v4.3	v5.1	v5.2	v5.3	v6.1	v6.2	v6.3	v7.1	v7.2	v7.3	v8.1	v8.2	v8.3
aval s1	v1.1	-																		
	v1.2	98.97																		
	v1.3	99.08	99.44																	
aval s2	v2.1	23.53	32.67	23.41																
	v2.2	24.60	33.72	24.48	99.99															
	v2.3	24.21	33.34	24.09	100.00	100.00														
	v4.1	24.28	33.43	24.20	99.99	100.00	100.00													
	v4.2	24.62	33.78	24.58	99.99	100.00	100.00	100.00												
	v4.3	25.59	34.81	25.62	99.96	99.98	99.98	99.98	99.99											
	v5.1	24.64	33.75	24.56	99.98	99.99	99.99	99.99	99.97	99.99										
	v5.2	25.05	34.09	24.89	99.98	99.99	99.98	99.99	99.99	100.00										
	v5.3	25.66	34.74	25.57	99.96	99.98	99.97	99.98	99.97	99.99	100.00									
aval s2	v6.1	30.46	39.53	30.40	99.67	99.76	99.73	99.75	99.84	99.71	99.73	99.76								
	v6.2	30.55	39.63	30.54	99.69	99.78	99.75	99.77	99.86	99.75	99.77	99.80	99.99							
	v6.3	30.93	39.95	30.87	99.67	99.76	99.73	99.75	99.84	99.73	99.75	99.79	99.99	100.00						
	v7.1	27.26	36.67	27.51	99.81	99.87	99.85	99.87	99.93	99.82	99.82	99.84	99.92	99.92	99.90					
	v7.2	26.07	35.42	26.22	99.89	99.93	99.92	99.93	99.98	99.90	99.89	99.91	99.88	99.89	99.86	99.99				
	v7.3	26.43	35.81	26.62	99.86	99.90	99.89	99.90	99.96	99.86	99.85	99.87	99.90	99.90	99.87	99.99	100.00			
	v8.1	35.20	44.24	35.22	98.97	99.13	99.07	99.11	99.29	99.04	99.07	99.14	99.80	99.76	99.77	99.58	99.44	99.50		
	v8.2	33.41	42.56	33.46	99.15	99.29	99.25	99.24	99.27	99.44	99.21	99.23	99.29	99.86	99.82	99.82	99.71	99.59	99.64	99.98
	v8.3	31.62	40.50	31.38	99.60	99.70	99.66	99.66	99.68	99.76	99.65	99.68	99.71	99.98	99.97	99.98	99.83	99.79	99.81	99.80

 = *Intra-amont et intra-aval* < 99.82 = Faux positifs > 99.82 = Vrais négatifs
 = *Inter amont/aval* < 99.82 = Vrais positifs > 99.82 = Faux négatifs

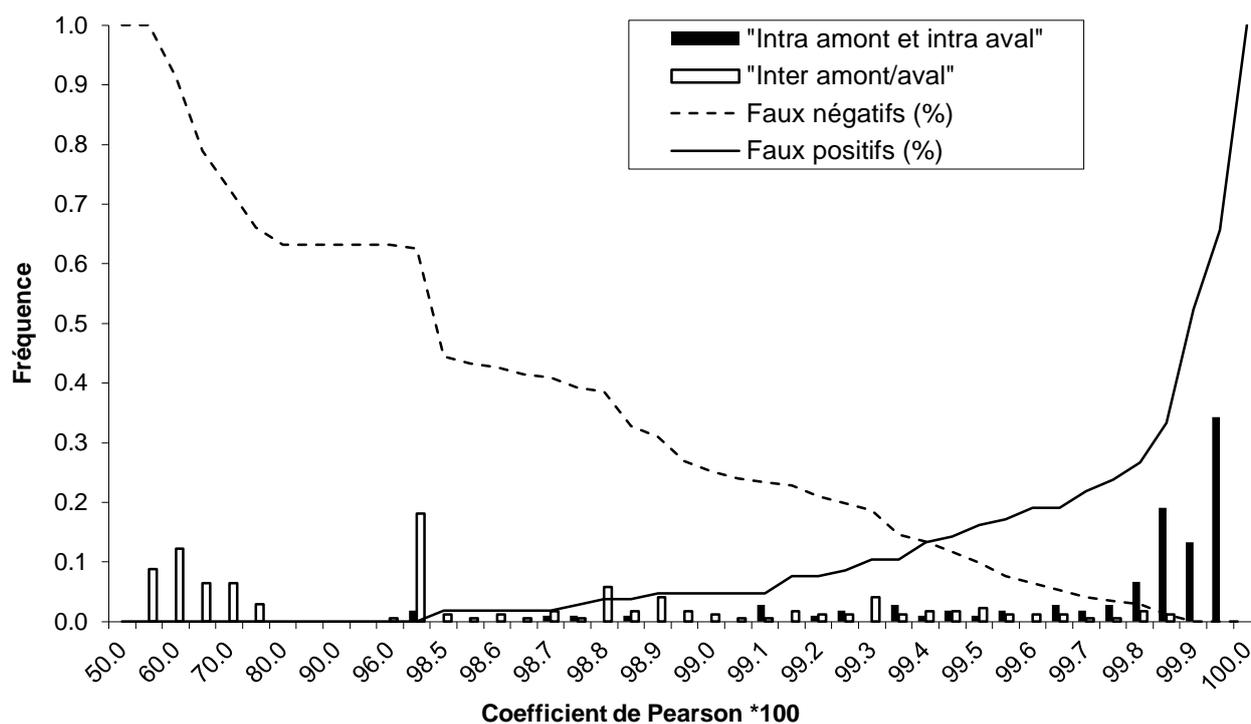


Figure 51 : Fréquence des coefficients de Pearson obtenus lors des comparaisons des profils des concentrations TWA des six iPCBs obtenus avec les capteurs SR (méthode avec PRCs) lors de l'expérience n°7. L'échelle de l'axe des abscisses n'est pas linéaire.

Tableau 37 : Taux de faux positifs et faux négatifs en fonction du seuil de détermination fixé (comparaisons des profils des concentrations TWA de iPCBs obtenus avec les capteurs SR lors l'expérience n°7).

Seuil	Fréquence <i>intra</i>	Fréquence <i>inter</i>	Faux négatifs	Faux positifs
40	0%	0%	100%	0%
50	0%	9%	100%	0%
60	0%	19%	91%	0%
70	0%	9%	73%	0%
80	0%	0%	63%	0%
90	0%	0%	63%	0%
96.0	0%	1%	63%	0%
97.0	2%	18%	63%	0%
98.5	0%	2%	44%	2%
98.6	0%	2%	43%	2%
98.7	2%	2%	41%	2%
98.8	1%	8%	39%	4%
98.9	0%	6%	31%	5%
99.0	0%	2%	25%	5%
99.1	3%	2%	23%	5%
99.2	3%	2%	21%	8%
99.3	3%	5%	19%	10%
99.4	3%	4%	13%	13%
99.5	3%	4%	10%	16%
99.6	3%	2%	6%	19%
99.7	5%	1%	4%	22%
99.8	26%	3%	3%	27%
99.9	48%	0%	0%	52%
100.0	0%	0%	0%	100%

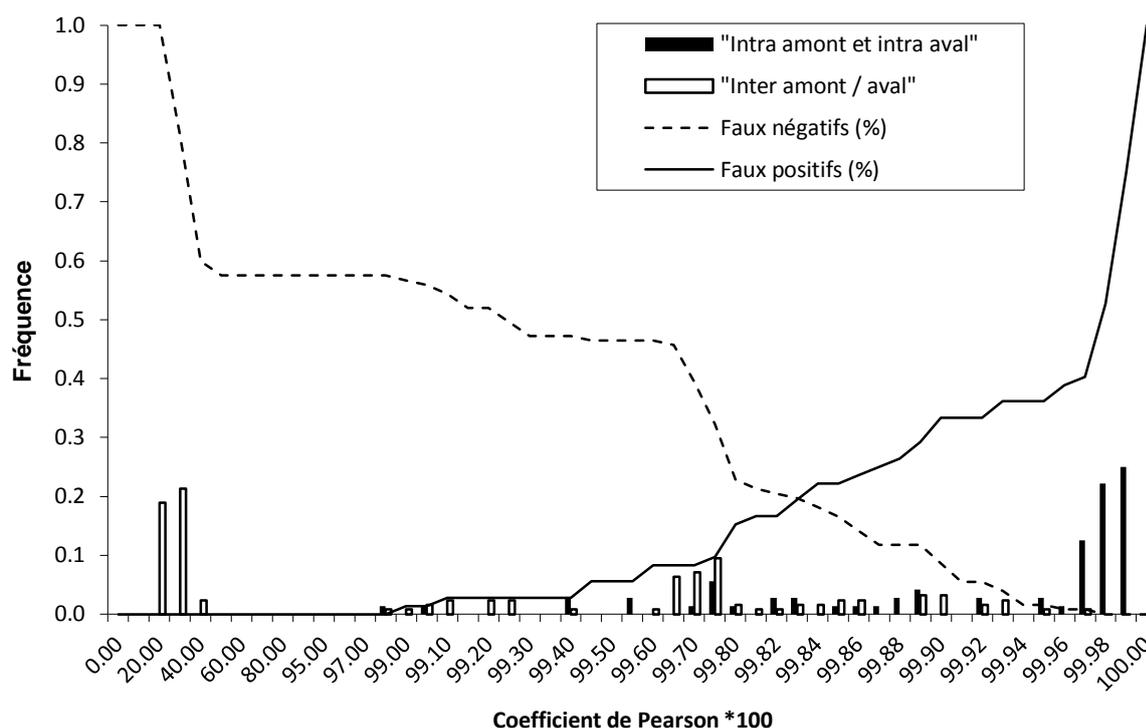


Figure 52 : Fréquence des coefficients de Pearson obtenus lors des comparaisons des profils des concentrations TWA des six iPCBs obtenus avec les capteurs LDPE (méthode avec PRCs) lors de l'expérience n°7. L'échelle de l'axe des abscisses n'est pas linéaire.

Tableau 38 : Taux de faux positifs et faux négatifs en fonction du seuil de détermination fixé (comparaisons des profils des concentrations TWA de iPCBs obtenus avec les capteurs LDPE lors l'expérience n°7).

Seuil	Fréquence <i>intra</i>	Fréquence <i>inter</i>	Faux négatifs	Faux positifs
10	0%	0%	100%	0%
20	0%	19%	100%	0%
30	0%	21%	81%	0%
40	0%	2%	60%	0%
50	0%	0%	57%	0%
97.00	0%	0%	57%	0%
98.00	1%	1%	57%	0%
99.00	4%	10%	57%	1%
99.50	3%	0%	46%	6%
99.60	0%	7%	46%	8%
99.70	7%	17%	39%	8%
99.80	1%	2%	23%	15%
99.82	6%	2%	20%	17%
99.84	1%	4%	18%	22%
99.86	3%	2%	14%	24%
99.88	7%	3%	12%	26%
99.90	0%	3%	9%	33%
99.92	3%	4%	6%	33%
99.94	3%	1%	2%	36%
99.96	14%	1%	1%	39%
99.98	47%	0%	0%	53%
100.00	0%	0%	0%	100%

Méthode sans PRCs

Les coefficients de Pearson obtenus lors des différentes comparaisons des profils des concentrations $C_{S, corrigées}$ (méthode sans PRCs) sont donnés dans le Tableau 39 pour le SR et dans le Tableau 40 pour le LDPE. Comme l'illustrent les Figure 53 et 54 et les Tableaux 41 et 42, la fixation d'un seuil de détermination qui minimise les taux de faux positifs et de faux négatifs conduit, tant avec les capteurs SR que les capteurs LDPE, à une moins bonne séparation des groupes *intra* et *inter* que la « méthode avec PRCs ». Les taux de faux positifs et faux négatifs sont effectivement tous deux de 18% pour le SR et tous deux de 33% pour le LDPE. Avec le **SR**, les comparaisons impliquant les sites avec des vitesses extrêmes (v_3 , 121 cm s^{-1} , v_6 et v_8 , $< 10 \text{ cm s}^{-1}$) sont responsables de la majeure partie des faux positifs et faux négatifs. Ainsi, malgré le fait que la « méthode sans PRCs » est censée corriger l'effet de la vitesse de manière spécifique pour chaque iPCBs, elle ne donne pas de meilleurs résultats que la « méthode avec PRCs » pour les comparaisons impliquant de grandes différences de vitesse. En ce qui concerne le **LDPE**, le fait que les taux de faux positifs et faux négatifs soient élevés pourrait provenir du fait que les iPCBs sont dans des phases différentes de l'absorption (très proche de l'équilibre pour les PCBs 28 et 52, phase curviligne pour le PCB 101 et phase linéaire pour les iPCBs 138, 153 et 180). Il suffit que la correction de l'impact de la vitesse soit moins bonne pour certains PCBs pour que les profils des six iPCBs en soient grandement affectés. La « méthode sans PRCs » n'est donc pas satisfaisante pour l'étude des profils. Elle n'a donc pas été conservée non plus pour l'utilisation du profil lors de l'imputation d'une pollution à une source (hypothèse 6).

Tableau 39 : Coefficients de Pearson obtenus lors des comparaisons des profils des concentrations $C_{5,correctées}$ des six iPCBs obtenues avec les capteurs SR (méthode sans PRCs) lors de l'expérience n°7. Seuil de détermination fixé à 99.6 (voir texte).

	aval s1 ->										aval s2 ->														
	v1.1	v1.2	v1.3	v2.1	v2.2	v2.3	v3.1	v3.2	v3.3	v4.1	v4.2	v4.3	v5.1	v5.2	v5.3	v6.1	v6.2	v7.1	v7.2	v7.3	v8.1	v8.2	v8.3		
v1.1	-																								
v1.2	99.7	-																							
v1.3	99.8	99.9	-																						
v2.1	66.0	60.3	62.1	-																					
v2.2	65.2	59.4	61.2	100.0	-																				
v2.3	66.1	60.4	62.1	100.0	100.0	-																			
v3.1	70.7	65.2	66.7	99.7	99.6	99.7	-																		
v3.2	71.7	66.3	67.8	99.6	99.4	99.6	100.0	-																	
v3.3	70.4	64.9	66.4	99.6	99.5	99.7	100.0	100.0	-																
v4.1	66.9	61.2	62.8	100.0	99.9	100.0	99.8	99.7	99.8	-															
v4.2	66.8	61.2	62.8	100.0	99.9	100.0	99.8	99.7	99.8	100.0	-														
v4.3	66.8	61.1	62.8	100.0	99.9	100.0	99.8	99.7	99.8	100.0	100.0	-													
v5.1	69.8	64.2	65.8	99.8	99.7	99.8	100.0	100.0	100.0	99.9	99.9	99.9	-												
v5.2	69.3	63.8	65.3	99.8	99.7	99.8	100.0	99.9	100.0	99.9	99.9	100.0	100.0	-											
v5.3	69.5	64.0	65.5	99.8	99.8	99.9	100.0	99.9	99.9	99.9	99.9	100.0	100.0	100.0	-										
v6.1	74.6	69.5	70.9	99.2	99.1	99.3	99.7	99.8	99.7	99.4	99.4	99.4	99.7	99.7	99.7	-									
v6.2	74.3	69.2	70.7	99.3	99.1	99.3	99.8	99.8	99.7	99.4	99.4	99.4	99.7	99.7	99.7	100.0	-								
v6.3	74.8	69.8	71.2	99.2	99.0	99.2	99.7	99.8	99.7	99.3	99.3	99.3	99.7	99.6	99.7	100.0	100.0	-							
v7.1	72.9	67.6	68.9	98.9	98.8	99.0	99.7	99.8	99.8	99.3	99.2	99.2	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	-						
v7.2	75.2	70.0	71.3	98.5	98.3	98.6	99.6	99.7	99.6	98.9	98.9	99.4	99.4	99.3	99.3	99.5	99.5	99.5	99.9	-					
v7.3	73.2	67.8	69.2	99.0	98.8	99.0	99.8	99.9	99.8	99.3	99.3	99.3	99.7	99.7	99.6	99.6	99.6	99.6	99.9	99.9	-				
v8.1	78.8	74.1	75.4	98.2	98.0	98.2	99.2	99.4	99.2	98.4	98.4	98.4	99.1	99.0	99.0	99.7	99.7	99.8	99.4	99.6	99.4	-			
v8.2	79.2	74.5	75.8	98.0	97.8	98.0	99.2	99.3	99.1	98.3	98.3	98.3	99.0	98.9	98.9	99.7	99.6	99.7	99.4	99.6	99.4	100.0	-		
v8.3	77.4	72.4	73.8	98.6	98.4	98.6	99.5	99.6	99.4	98.8	98.8	98.8	99.3	99.3	99.3	99.9	99.9	99.9	99.5	99.6	99.6	100.0	99.9	-	

 = *Intra-amont et intra-aval* < 99.6 = Faux positifs > 99.6 = Vrais négatifs
 = *Inter amont/aval* < 99.6 = Vrais positifs > 99.6 = Faux négatifs

Tableau 40 : Coefficients de Pearson obtenus lors des comparaisons des profils des concentrations $C_{S, corrigees}$ des six iPCBs obtenues avec les capteurs SR (méthode sans PRCs) lors de l'expérience n°7. Seuil de détermination fixé à 95.8 (voir texte).

	aval s1 ->			aval s2 ->																		
	v1.1	v1.2	v1.3	v2.1	v2.2	v2.3	v4.1	v4.2	v4.3	v5.1	v5.2	v5.3	v6.1	v6.2	v6.3	v7.1	v7.2	v7.3	v8.1	v8.2	v8.3	
v1.1	-																					
v1.2	99.6	-																				
v1.3	99.4	99.9	-																			
v2.1	-12.1	-16.4	-14.6	-																		
v2.2	-5.5	-10.0	-8.3	99.7	-																	
v2.3	-3.7	-8.2	-6.5	99.6	100.0	-																
v4.1	24.7	20.7	22.3	92.9	95.0	95.6	-															
v4.2	17.2	13.2	15.0	95.5	97.2	97.6	99.6	-														
v4.3	18.8	14.5	16.2	94.8	96.8	97.2	99.3	99.8	-													
v5.1	10.8	6.6	8.4	96.9	98.3	98.6	98.7	99.7	99.6	-												
v5.2	15.0	10.7	12.3	95.9	97.6	98.0	99.3	99.7	99.7	99.8	-											
v5.3	20.6	16.5	18.1	94.0	96.1	96.6	99.6	99.7	99.8	99.5	99.7	-										
v6.1	-0.9	-6.0	-4.4	98.4	99.2	99.1	94.6	96.8	97.0	97.7	97.1	95.8	-									
v6.2	-9.0	-14.0	-12.3	99.1	99.4	99.2	92.5	95.4	95.4	96.9	95.8	94.2	99.6	-								
v6.3	-9.3	-14.3	-12.6	99.2	99.4	99.2	92.5	95.3	95.4	96.8	95.8	94.2	99.6	100.0	-							
v7.1	42.1	38.1	39.7	84.1	87.6	88.4	97.1	96.1	96.8	94.3	95.2	97.0	89.2	85.9	85.7	-						
v7.2	38.5	34.4	35.9	86.5	89.7	90.5	98.4	97.3	97.9	95.8	96.8	98.1	90.8	87.7	87.6	99.8	-					
v7.3	43.7	39.7	41.3	83.8	87.3	88.1	97.5	96.0	96.5	94.0	95.2	96.8	88.6	85.0	84.9	99.8	99.8	-				
v8.1	25.7	19.9	21.2	89.6	92.5	92.7	95.2	95.6	96.8	95.0	95.6	95.9	95.7	93.0	92.9	95.9	96.2	95.4	-			
v8.2	11.3	5.3	6.6	93.5	95.5	95.5	93.7	95.3	96.5	95.8	95.7	95.2	98.3	96.8	96.7	92.0	92.9	91.1	98.9	-		
v8.3	12.9	7.7	9.1	96.1	97.7	97.9	97.5	98.3	98.5	98.2	98.5	97.8	98.9	97.3	97.3	93.7	95.1	93.7	98.1	98.5	-	

 = *Intra-amont et intra-aval* < 95.8 = Faux positifs > 95.8 = Vrais négatifs
 = *Inter amont/aval* < 95.8 = Vrais positifs > 95.8 = Faux négatifs

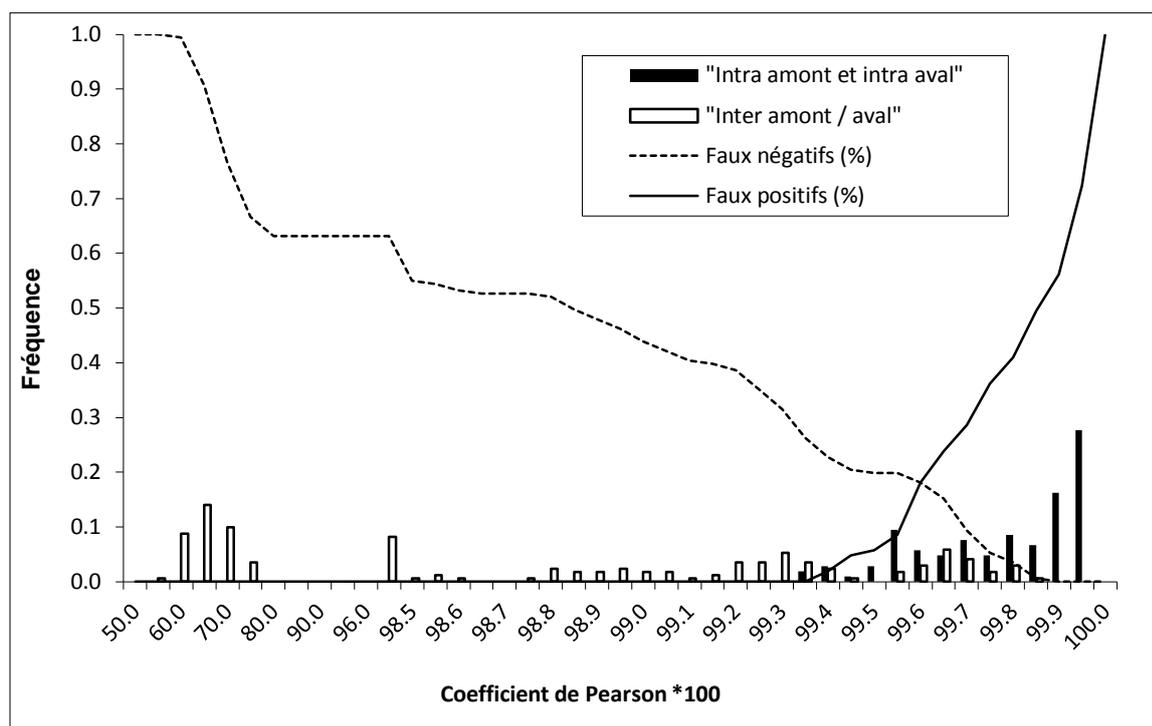


Figure 53 : Fréquence des coefficients de Pearson obtenus lors des comparaisons des profils des $C_{S,correctés}$ des six iPCBs obtenues avec les capteurs SR (méthode sans PRCs). L'échelle de l'axe des abscisses n'est pas linéaire.

Tableau 41 : Taux de faux positifs et faux négatifs en fonction du seuil de détermination fixé (comparaisons des profils des $C_{S,correctés}$ de iPCBs obtenus avec les capteurs SR lors l'expérience n°7).

Seuil	Fréquence <i>intra</i>	Fréquence <i>inter</i>	Faux négatifs	Faux positifs
40	0%	0%	100%	0%
50	0%	1%	100%	0%
60	0%	23%	99%	0%
70	0%	13%	77%	0%
80	0%	0%	63%	0%
90	0%	0%	63%	0%
99.0	0%	4%	44%	0%
99.1	0%	2%	40%	0%
99.2	0%	7%	39%	0%
99.3	2%	9%	32%	0%
99.4	4%	3%	23%	2%
99.5	12%	2%	20%	6%
99.6	10%	9%	18%	18%
99.7	12%	6%	9%	29%
99.8	15%	4%	4%	41%
99.9	44%	0%	0%	56%
100.0	0%	0%	0%	100%

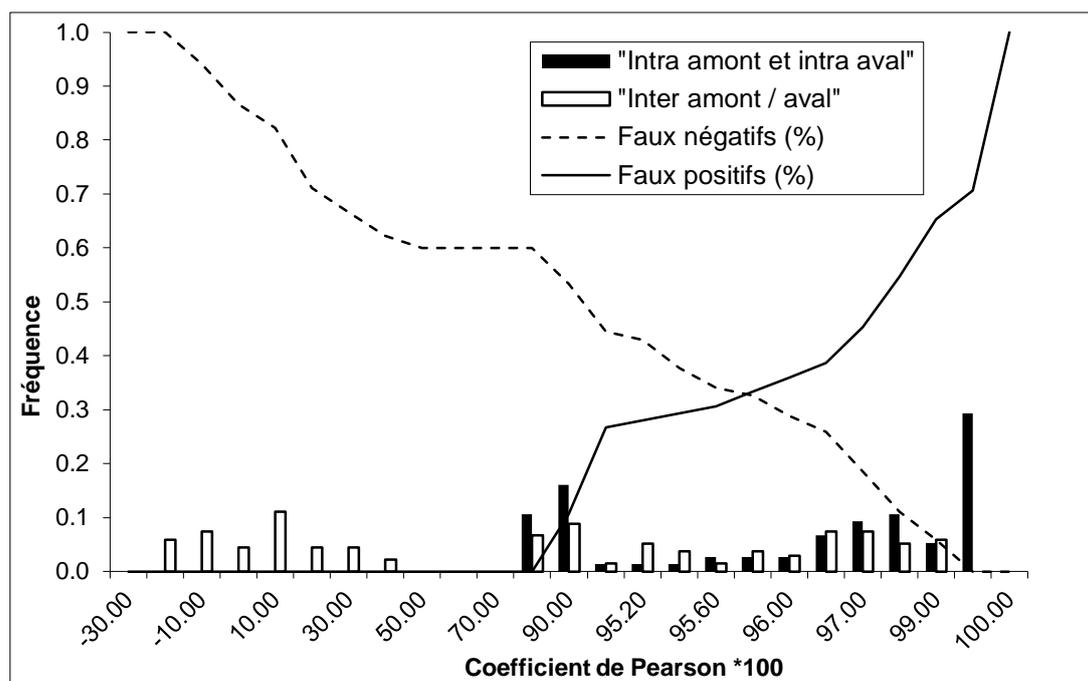


Figure 54 : Fréquence des coefficients de Pearson obtenus lors des comparaisons des profils des $C_{s, corrigées}$ des six iPCBs obtenues avec les capteurs LDPE (méthode sans PRCs). L'échelle de l'axe des abscisses n'est pas linéaire.

Tableau 42 : Taux de faux positifs et faux négatifs en fonction du seuil de détermination fixé (comparaisons des profils des $C_{s, corrigées}$ de iPCBs obtenus avec les capteurs LDPE lors l'expérience n°7).

Seuil	Fréquence <i>intra</i>	Fréquence <i>inter</i>	Faux négatifs	Faux positifs
-30	0%	0%	100%	0%
-20	0%	6%	100%	0%
-10	0%	7%	94%	0%
0	0%	4%	87%	0%
10	0%	11%	82%	0%
20	0%	4%	71%	0%
30	0%	4%	67%	0%
40	0%	2%	62%	0%
50	0%	0%	60%	0%
60	0%	0%	60%	0%
70	0%	0%	60%	0%
80	11%	7%	60%	0%
90	16%	9%	53%	11%
95.0	1%	1%	44%	27%
95.2	1%	5%	43%	28%
95.4	1%	4%	38%	29%
95.6	3%	1%	34%	31%
95.8	3%	4%	33%	33%
96.0	3%	3%	29%	36%
97.0	9%	7%	19%	45%
98.0	11%	5%	11%	55%
99.0	5%	6%	6%	65%
99.5	29%	0%	0%	71%
100.0	0%	0%	0%	100%

Conclusion de l'évaluation de la sous-hypothèse 5.2

En utilisant la « méthode avec PRCs », l'étude des différences de profil de iPCBs offre une efficacité comparable à l'étude des augmentations de charges de PCBs en termes de faux positifs et faux négatifs. Tout comme pour l'étude des charges, la correction non-optimale de l'impact de la vitesse est également problématique pour les comparaisons de profil entre des sites impliquant de grandes différences de vitesses (« *effet de l'influence spécifique des incertitudes de K_{SW} en fonction de la vitesse* »). La « méthode sans PRCs » n'est pas recommandée pour l'étude des profils des iPCBs. En effet avec le SR, la sous-corrrection de l'impact de la vitesse conduit à un grand nombre de faux positifs et faux négatifs lors des comparaisons impliquant des grandes différences de vitesse. Avec le LDPE, des faux positifs et faux négatifs ont été observés à un grand nombre de sites probablement à cause du fait que les iPCBs ne sont pas tous dans des phases identiques de l'absorption et que la correction non-optimale de l'impact de la vitesse sur certains iPCBs peut avoir très rapidement des impacts sur le profil des six iPCBs.

13 Hypothèse 6 : L'approche permet d'imputer une différence de charge et/ou de profil de PCBs à une source de pollution

13.1 Description de l'hypothèse 6

L'évaluation de l'hypothèse 5 a permis de montrer que des augmentations de charges et des différences de profils de iPCBs peuvent être correctement mises en évidence sur des distances suffisamment grandes pour permettre d'opérer un processus de localisation des sources de PCBs. Ce processus de localisation joue un rôle clé dans le processus d'identification. Il permet, en effet, de remonter à une ou des source(s) suspectes localisée(s) entre deux sites d'échantillonnage où une augmentation de charge et/ou une différence de profil a été mise en évidence. Le facteur de réduction obtenu à l'aide du processus de localisation peut toutefois être limité. En effet, dans beaucoup de cas (particulièrement en zones industrielles), plusieurs sources suspectes peuvent se trouver à proximité les unes des autres. Or, comme il est nécessaire que le mélange des eaux de la rivière et des rejets soit complet au niveau du site en aval de la source de pollution, l'échantillonnage ne peut se faire directement « sous le rejet » dans la rivière. Selon la rivière, des dizaines de mètres, voire des centaines de mètres, sont nécessaires pour que le mélange soit complet. Plusieurs rejets peuvent donc être présents sur cet intervalle d'échantillonnage. Ainsi, pour arriver à une individualisation de la source de pollution, il est nécessaire de pouvoir imputer une augmentation de charge et/ou une différence de profil des iPCBs observés dans la rivière à une source suspecte. La première condition pour que cela puisse être fait avec les capteurs passifs est évidemment que les capteurs puissent être installés dans le(s) rejet(s). Pour imputer une augmentation de charge, il est nécessaire de montrer que l'augmentation de charge dans la rivière correspond à la charge mesurée dans le rejet. Autrement dit, il est nécessaire que le bilan de masses suivant soit vérifié :

$$\text{Charge rejet} = \text{Charge aval} - \text{Charge amont} \quad (28)$$

Ainsi, l'hypothèse suivante a été formulée :

Sous-hypothèse 6.1

Lorsque le déploiement de capteurs dans les rejets d'une source suspecte est possible, la méthode permet, en vérifiant le bilan massique (rejet = aval - amont), d'imputer l'augmentation de charge mesurée dans la rivière à cette source de pollution.

Pour montrer qu'une différence de profil de iPCBs mise en évidence dans la rivière est imputable au rejet d'une (des) source(s) de pollution présente(s) sur l'intervalle d'échantillonnage, il est nécessaire, avant toute chose, de vérifier qu'un profil de PCBs est propre à une source de pollution, ou autrement dit de vérifier l'hypothèse suivante :

Sous-hypothèse 6.2

Le profil des iPCBs rejetés par des sources de pollution est très variable d'une source à l'autre.

Ensuite, il est nécessaire de soustraire le profil obtenu au site amont à celui obtenu au site en aval, puis de comparer le profil de cette différence au profil du rejet. Contrairement au processus de localisation, pour le processus d'imputation la connaissance des débits aux sites amont et aval est nécessaire afin de réaliser la soustraction des charges entre ces deux sites. Par contre, la comparaison des profils entre la différence aval-amont et le rejet peut être réalisée avec des profils relatifs (basées par exemple sur les concentrations TWA pour le rejet). Ainsi, l'avantage de la comparaison des profils des iPCBs par rapport au bilan de masses est qu'elle n'est pas dépendante d'éventuelles surestimations ou sous-estimations de charges déterminées dans les rejets (par rapport aux charges déterminées dans la rivière). L'hypothèse suivante doit être vérifiée :

Sous-hypothèse 6.3

Lorsque le déploiement de capteurs dans les rejets d'une source suspecte est possible, la méthode permet, en comparant le profil de iPCBs obtenu dans les rejets avec celle obtenue dans la rivière (différence aval-amont), d'imputer la différence de profil à la source de pollution.

Notons que dans le cas où le débit du rejet est clairement inférieur à celui de la rivière, il peut être envisageable de ne pas utiliser les charges pour obtenir la « différence aval-amont ». En effet, une approximation peut être faite en soustrayant directement les concentrations TWA obtenues en amont aux concentrations TWA obtenues en aval. Ceci présente le grand avantage de ne pas devoir connaître les débits de la rivière et du rejet.

13.2 Vérification de la sous-hypothèse 6.1 (bilan de masses)

« Lorsque le déploiement de capteurs dans les rejets est possible, la méthode permet, en vérifiant le bilan massique (rejet = aval - amont), d'imputer la différence de charge mesurée dans la rivière à la source de pollution »

Pour vérifier cette hypothèse, il a été évalué si les augmentations de charges de iPCBs mises en évidence dans la rivière entre les sites amont et aval des sources de pollution s1 et s2 étaient expliquées par les charges de iPCBs mesurées dans les rejets de ces sources. Cette évaluation a été faite à partir des charges déterminées par la « méthode avec PRCs » (concentrations TWA * débit) et par la « méthode sans PRCs » ($C_{S,corrigée}$ * débit). Les charges de iPCBs mesurées dans la Venoge et dans les rejets des sources s1 et s2 sont données dans la Figure 48 pour la « méthode avec PRCs » et dans la Figure 49 pour la « méthode sans PRCs ». Les pourcentages que représentent les charges de iPCBs mesurées dans les rejets par rapport à l'augmentation de charge de iPCBs mise en évidence entre les sites amont et aval sont donnés dans le Tableau 43. Notons qu'aucune valeur n'a pu être fournie par la « méthode sans PRCs » dans le cas de s2 avec le SR puisqu'aucune augmentation de charge entre les sites amont et aval n'a été mise en évidence avec cette méthode.

Tableau 43 : Contribution de la charge des sources de pollution s1 et s2 à l'augmentation des charges mises en évidence entre les sites amont et aval de ces sources (v1 et v2 pour s1, v5 et v6 pour s2). Tiré de Estoppey et al. (2016b).

		charge rejet / (charge aval – charge amont) (%)			
		SR		LDPE	
	PCB	s1 / (v2-v1)	s2 / (v6-v5)	s1 / (v2-v1)	s2 / (v6-v5)
Méthode avec PRCs	28	13.9	0.7	19.4	11.6
	52	12.6	0.5	14.4	1.8
	101	12.9	0.3	8.8	0.6
	138	9.3	0.3	7.8	0.2
	153	9.8	0.3	12.3	0.2
	180	5.1	0.3	9.2	0.1
Méthode sans PRCs	28	24.5	-	18.5	3.3
	52	21.8	-	14.1	2.3
	101	20.2	-	12.0	2.9
	138	14.5	-	15.7	4.1
	153	16.3	-	27.6	3.5
	180	10.0	-	23.3	5.9

Les charges en PCBs des sources s1 et s2 ne représentent qu'un très faible pourcentage des augmentations mises en évidence entre les sites amont et aval de ces sources. En effet, la « méthode avec PRCs » conduit à des pourcentages inférieurs à 20% pour s1 et inférieurs à 12% pour s2 alors que la « méthode sans PRCs » conduit à des pourcentages inférieurs à 28% pour s1 et inférieurs à 6% pour s2. Ces faibles pourcentages doivent être expliqués par une ou deux des causes suivantes :

- **Une sous-estimation des charges dans les rejets.** Comme cela a été dit au chapitre 10.2.4, dans certains rejets, il est possible que les PRCs et les iPCBs présents dans les capteurs se soient légèrement dissipés dans l'air et que les concentrations en PCBs déterminées dans ces rejets aient été sous-estimées. Il convient de rappeler que la « méthode sans PRCs » est influencée uniquement par la dissipation des iPCBs (sous-estimations des $C_{S,corrigées}$) alors que la « méthode avec PRCs » est influencée par la dissipation des iPCBs et des PRCs (sous-estimation des concentrations TWA). Il convient aussi de rappeler que la dissipation des PRCs n'influence pas (ou très peu) les concentrations TWA des PCBs qui sont proches de l'équilibre puisque l'absorption de ces PCBs n'est pas dépendante des PRC- R_s .

En ce qui concerne **s1**, les capteurs ont été constamment immergés et n'ont eu probablement que de brefs contacts avec l'air (voir chapitre 9.4.3). La dissipation des iPCBs dans l'air était donc probablement négligeable et celle des PRCs (les moins hydrophobes) a probablement conduit au maximum à une sous-estimation des concentrations TWA d'un facteur d'environ 2 (voir Figure 36). Pour **s2**, les capteurs sont restés deux fois en dessus du niveau de l'eau (voir chapitre 9.4.3). Alors que la dissipation des iPCBs était probablement négligeable pour le SR, dans le cas du LDPE la dissipation des iPCBs les moins hydrophobes¹²⁹ a pu conduire à une sous-estimation des concentrations (TWA et $C_{S,corrigées}$) allant jusqu'à un facteur 4.5 (voir Figure 23). La dissipation des PRCs, quant à elle, a probablement menés à des sous-estimations des concentrations TWA pouvant aller jusqu'à un facteur 10 pour le SR et un facteur 200 pour LDPE (voir Figure 36).

- **Une surestimation des augmentations de charge entre les sites amont et aval.** Comme cela a été montré au chapitre 9.4.2, la correction de l'effet de la vitesse est sur-corrigé par la « méthode avec PRCs » lors des comparaisons impliquant des sites d'échantillonnage avec de grandes différences de vitesse (« effet de l'influence spécifique des incertitudes de K_{SW} en fonction de la vitesse »). Une augmentation de vitesse de 8 à 64 cm s^{-1} provoquait par exemple une sous-estimation de l'augmentation de charge d'un facteur de 1.6 (PCB 28) à 3.1 (PCB 180) pour le SR et de 1.6 (PCB 138) à 2.1 (PCB 180) pour le LDPE. Pour **s1**, comme les vitesses étaient du même ordre de grandeur entre le site amont (v_1 , 38 cm s^{-1}) et le site aval (v_2 , 31 cm s^{-1}), une surestimation de l'augmentation de charge entre les deux sites est très peu probable. Pour **s2**, par contre, une différence de vitesse plus prononcée a été mesurée entre les sites amont (v_5 , 40

¹²⁹ Comme cela a été reporté par Bartkow et al. (2006), la constante de dissipation k_e (c'est-à-dire le ratio $N_{t,PRC}/N_{0,PRC}$ divisé par t) des PRCs les moins hydrophobes peut être élevée lorsque les capteurs sont exposés à l'air (de 0.07-0.15 lorsqu'il n'y a pas de vent à 0.51-0.58 dans des conditions de vent élevé pour les PCBs 29 et 54 dans le LDPE). Le temps nécessaire pour que les PCBs les moins hydrophobes soient dissipés à 50% des capteurs ($t_{1/2} = \ln 2/k_e$) est donc faible (5-10 jours lorsqu'il n'y a pas de vent à 1 jour dans des conditions de vent élevé pour des PCBs avec des $\log K_{OW}$ similaires à ceux des PCBs 29 et 54).

cm s⁻¹) et aval (v6, 8 cm s⁻¹). En comparant à l'effet qui avait été observé pour le cas de la variation de vitesse de 8 à 64 cm s⁻¹, on peut estimer que l'augmentation entre les sites v5 et v6 était surestimée au maximum d'un facteur 2-3 pour le SR et 1-2 pour le LDPE.

En tenant compte de ces potentielles sous-estimations de charges dans les rejets et surestimations des augmentations de charges dans la rivière, il est possible **d'estimer quel peut être le pourcentage maximal de l'augmentation expliqué par les rejets**. Dans le cas de s1, seule la dissipation des PRCs dans l'air peut avoir provoqué une sous-estimation significative de ce pourcentage (maximum un facteur 2). Pour le SR, cela est confirmé par le fait que les pourcentages de contribution de s1 sont environ deux fois plus élevés en utilisant la « méthode sans PRCs » (non influencée par la dissipation des PRCs) qu'en utilisant la « méthode avec PRCs » (voir Tableau 43). Pour le LDPE, la différence de pourcentages obtenus avec les deux méthodes est nulle (ou faible) pour les PCBs qui approchent l'équilibre (PCB 28 et 52) puisque l'absorption de ces PCBs n'est pas (ou peu) dépendantes des PRC-R_s. Pour les autres PCBs (domaine intégratif), similairement au SR, les pourcentages sont environ deux fois plus élevés en utilisant la « méthode sans PRCs » (non influencée par la dissipation des PRCs) qu'avec la « méthode avec PRCs » (excepté le PCB 180). Ainsi, même en prenant en compte les sous-estimations des charges dans les rejets, **la charge de s1 n'explique pas plus de 30% de l'augmentation de la charge entre les sites amont et aval (v1 et v2)**¹³⁰. Dans le cas de s2, la sous-estimation de la contribution du rejet peut être due à la dissipation des iPCBs dans l'air (facteur de 4.5 pour les PCBs les moins hydrophobes dans le LDPE), à la dissipation des PRCs dans l'air (facteur de 10 pour le SR et 200 pour le LDPE pour les PCBs dans la phase linéaire) et la sur-correction de l'effet de la vitesse entre les sites amont et aval (facteur de 2-3 pour le SR et de 1-2 pour le LDPE). Même en prenant en compte ces facteurs d'erreur élevés, **la charge de s2 n'explique pas plus de 30 à 40% de l'augmentation de la charge entre les sites amont et aval (v5 et v6)**.¹³¹

¹³⁰ En effet, cette valeur n'est pas dépassée lorsque les pourcentages obtenus avec la « méthode avec PRCs » pour les iPCBs échantillonnés dans le domaine intégratif (PCBs 28 à 180 avec le SR : 5.1 à 13.9%, PCBs 138 à 180 avec le LDPE : 7.8 à 12.3%) sont multipliés par un facteur 2.

¹³¹ En effet, avec le SR, cette valeur n'est pas dépassée quand les pourcentages obtenus avec la « méthode avec PRCs » (0.3 - 0.7 %) sont multipliés par un facteur 10 (dissipation des PRCs dans l'air) et un facteur 2-3 (sur-correction amont-aval). Avec le LDPE, cette valeur peut être légèrement dépassée lorsque les pourcentages obtenus pour les PCBs échantillonnés dans le domaine intégratif avec la « méthode avec PRCs » (PCBs 138, 153 et 180 : 0.1 à 0.2%) sont multipliés par un facteur de 200 (dissipation des PRCs dans l'air) et un facteur 1-2 (sur-correction amont-aval). Ils n'expliquent toutefois pas l'entier de l'augmentation de charge. Il en va de même lorsque les PCBs échantillonnés dans le domaine intégratif avec la « méthode sans PRCs » (PCBs 138, 153 et 180 : 3.5 à 5.9%) sont multipliés par un facteur 1-2 (sur-correction amont-aval) et que les pourcentages obtenus pour les PCBs échantillonnés en phase d'équilibre (PCBs 28 et 52 : 2.3 à 3.3%) sont multipliés par un facteur 4.5 (dissipation des iPCBs légers) et un facteur 1-2 (sur-correction amont-aval).

Notons que les différences de température entre les rejets (19.1°C pour s1, 17.3°C pour s2) et la rivière (16.4 à 16.8°C pour les sites concernés) étaient très faibles. L'influence de la température sur l'absorption ne peut donc pas fausser le bilan de masses. En ce qui concerne le biofouling, visuellement la quantité de biofilm présente sur les capteurs installés dans les sources s1 et s2 n'était pas plus élevée que celle présente sur les capteurs déployés dans la rivière. Les résultats obtenus en utilisant la « méthode avec les PRCs » ne devraient de toute façon pas avoir été influencés par le biofilm puisque les PRCs tiennent compte de l'augmentation de résistance au transfert des PCBs dans cette couche de biofilm. Pour la « méthode sans PRCs », la couche de biofilm pourrait avoir conduit à une faible sous-estimation des charges dans les rejets (largement en dessous d'un facteur 1.5, voir chapitre 9.2).

Pour expliquer les faibles contributions des sources s1 et s2 aux augmentations de charges mises en évidence dans la rivière, l'hypothèse avait été faite lors de l'expérience préliminaire n°4 que les concentrations aux sites en aval (v2 pour s1 et v6 pour s2, tous deux situés à 150 m des rejets) pouvaient être surestimées à cause d'un mélange incomplet entre les eaux des sources et de la rivière (Estoppey et al., 2015). Cette hypothèse peut être exclue dans l'expérience n°7 puisqu'aucune augmentation significative de charge n'est visible aux sites situés à une plus grande distance en aval (v3 pour s1 et v7 pour s2). Une autre hypothèse pourrait être que les PCBs particuliers des rejets (qui ne sont pas mesurés par les capteurs passifs) se soient rapidement désorbés lorsqu'ils sont arrivés dans la rivière (et aient alors été mesurés par les capteurs placés au site en aval). Schneider et al. (2007) et Dunnivant et al. (2005) ont montré, en effet, que des quantités significatives de PCBs sont transférées à la colonne d'eau pendant la première phase rapide du processus de désorption des PCBs depuis les sédiments qui ont été remis en suspension (Estoppey et al., 2016b). Il est également imaginable que les PCBs particuliers aient pu se déposer dans la rivière entre les sites amont et aval et aient contribué à l'augmentation de charge de PCBs dans la rivière après avoir été remis en suspension.

Conclusion de l'évaluation de la sous-hypothèse 6.1

Il a été évalué si les augmentations de charge de iPCBs mises en évidence entre les sites amont et aval de sources de pollution pouvaient être expliquées par les charges de iPCBs mesurées dans les rejets de ces sources. Il a été constaté que les sur- ou sous-estimations des mesures de charges dans la rivière et dans les rejets peuvent être conséquentes et qu'il est donc nécessaire de les prendre en compte pour réaliser des bilans de masses. Le contact des capteurs avec l'air dans les rejets peut en effet conduire à la dissipation des PRCs (voire à la dissipation des iPCBs les moins hydrophobes dans le cas du LDPE) et donc sous-estimer la charge dans les rejets. De grandes différences de vitesses entre les sites amont et aval peuvent quant à elles mener à des sur-corrrections de l'impact de la vitesse en utilisant la « méthode avec PRCs » et, dans le cas du SR, à des sous-corrrections de cet impact avec la « méthode sans PRCs ». Dans les cas étudiés, il s'est avéré que les pourcentages qui constituent les charges des rejets par rapport aux augmentations mises en évidence dans la rivière sont faibles, et cela même après avoir pris en compte les potentielles sur- et sous-estimations. Une explication pourrait être le relargage rapide des PCBs particuliers non mesurés par les capteurs dans les rejets mais échantillonnés par les capteurs en aval. Le processus de contribution massive d'un rejet doit impérativement faire l'objet de plus amples recherches incluant des techniques complémentaires d'échantillonnage (telles que l'échantillonnage actif dans les rejets) en parallèle à l'échantillonnage passif.

13.3 Vérification de la sous-hypothèse 6.2 (variabilité des profils)

« Le profil des iPCBs rejetés par des sources de pollution est très variable d'une source à l'autre »

Afin de vérifier cette hypothèse, les profils des iPCBs obtenus avec les capteurs SR dans les rejets s1, s2 et x1 à x13 de l'expérience n°7 ont été étudiés. Bien que la contribution des rejets x1 à x13 à la pollution de la Venoge soit négligeable (faibles charges, voir chapitre 12.2), ce n'est pas pour autant qu'ils ne contiennent pas des PCBs en concentrations plus élevées que la LOQ. A défaut d'avoir d'autres sources majeures, il a été décidé d'étudier ces rejets pour évaluer la variabilité des profils. Comme le révèle la Figure 55, la variabilité des profils des iPCBs entre les différents rejets de l'expérience n°7 est grande. Le congénère le plus abondant est le PCB 28 dans cinq rejets (s1, s2, x1, x4, x8), le PCB 52 dans trois rejets (x3, x5, x7), le PCB 101 dans cinq rejets (x2, x9, x11, x12, x13) et le PCB 138 dans un rejet (x10). Dans cette thèse de doctorat, la « source de pollution » a été définie comme étant le « rejet » (voir chapitre 6.3.2). C'est donc hors de la portée de cette étude que de vouloir déterminer quels sont les mélanges commerciaux de PCBs qui sont à l'origine de la contamination des rejets. Deux constatations faites dans la littérature méritent toutefois d'être mentionnées puisqu'elles peuvent expliquer une partie de la variabilité observée dans les profils de iPCBs. Premièrement, les rejets contenant des PCBs faiblement chlorés sont souvent liés à des pollutions locales (plutôt qu'à des pollution diffuses) puisque, historiquement, les mélanges fortement chlorés ont progressivement été remplacés par les mélanges faiblement chlorés pour des raisons pratiques (Blanchard et al., 2004). Bien que l'origine des rejets de l'expérience n°7 ne soit pas connue pour chacun des rejets, les profils obtenus tendent à confirmer la constatation faite par Blanchard et al. (2004). En effet, les rejets x9 à x13 se situent dans une zone agricole (et non industrielle) où des pollutions locales en PCBs sont peu probables. La proportion des PCBs faiblement chlorés (PCBs 28 et 52) dans ces rejets est effectivement relativement faible. Au contraire, les rejets s1, s2, x1, x5, x7 et x8 proviennent clairement de sites industriels où l'entreposage/traitement de vieux matériaux peut mener à des pollutions locales. La proportion des PCBs 28 et 52 dans ces rejets est beaucoup plus élevée. La seconde constatation faite dans la littérature est que des processus complexes d'altération peuvent avoir lieu lors du transport des PCBs et peuvent modifier l'abondance relative des congénères présents dans les mélanges commerciaux initiaux. Blanchard et al. (2004) ont par exemple trouvé que l'efficacité de l'élimination des PCBs dans une STEP variait de 53 à 80% avec l'augmentation du degré de chloration, suggérant qu'un enrichissement en congénères légers peut avoir lieu lors des traitements des eaux usées. Un tel phénomène s'est probablement produit dans le cas de s1, expliquant les très grandes proportions des PCBs légers.

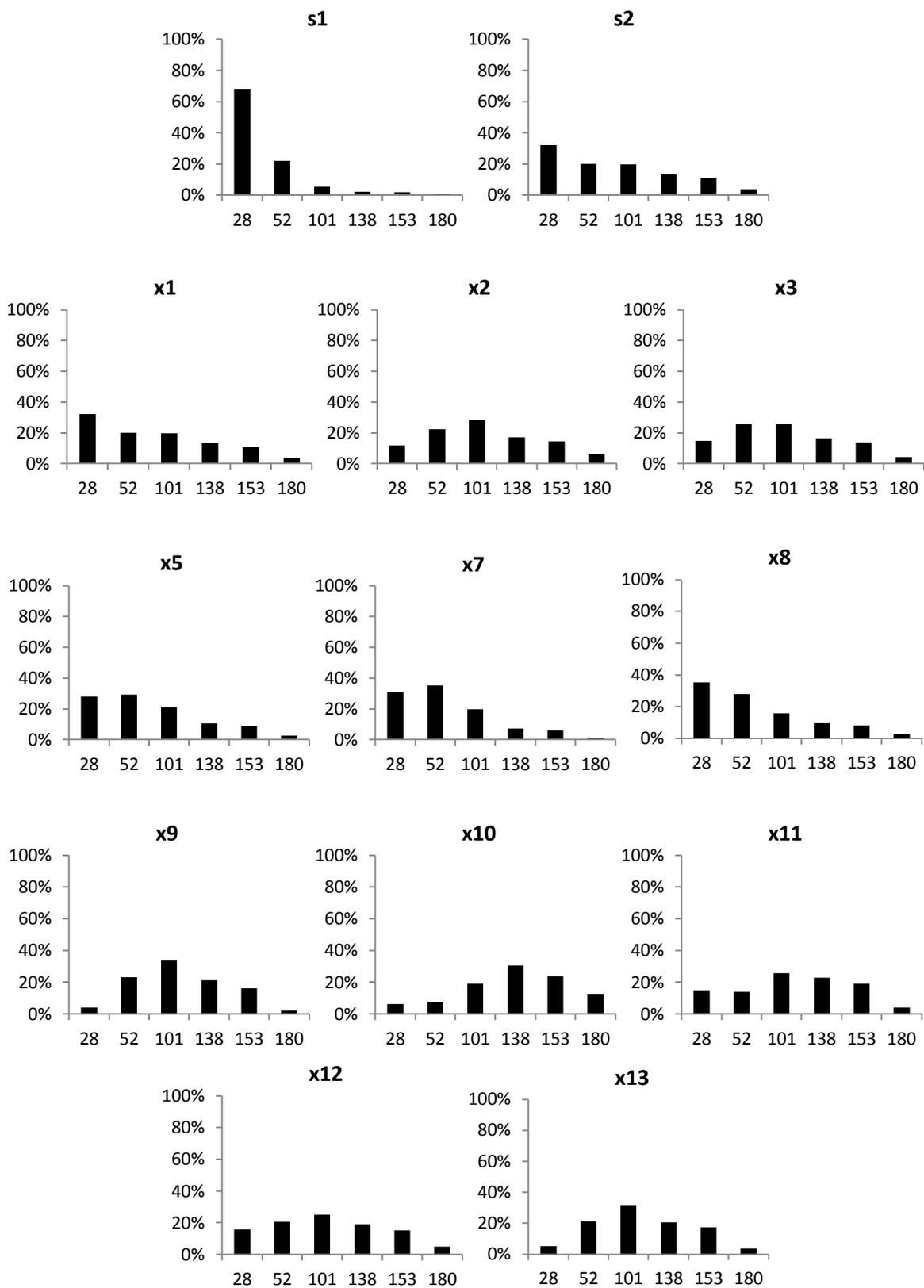


Figure 55 : Profils des iPCBs obtenus dans les rejets s1 et s2 et x1 à x13 avec les capteurs SR (expérience n°7). La concentration TWA de chaque iPCBs a été normalisée par la somme des concentrations TWA des six iPCBs.

Comme cela a été discuté lors de la vérification de la sous-hypothèse 5.2, la méthode « sans PRCs » n'est pas recommandée pour l'étude des profils des iPCBs. Ce sont donc les concentrations TWA (méthode avec PRCs) qui ont été utilisées pour réaliser ces comparaisons. Les coefficients de Pearson obtenus lors des comparaisons des profils des iPCBs (Figure 56) confirment la grande variabilité des profils obtenus dans les rejets de l'expérience n°7. Il est toutefois nécessaire de rappeler que les rejets x1 à x13 montrent des charges très faibles de PCBs. Il serait nécessaire d'étudier davantage de sources conduisant à des différences significatives dans la rivière pour vérifier que la variabilité soit toujours aussi grande. En effet, il ne peut pas être exclu que les rejets les plus problématiques n'aient pas toujours un profil où les PCBs faiblement chlorés soient davantage représentés.

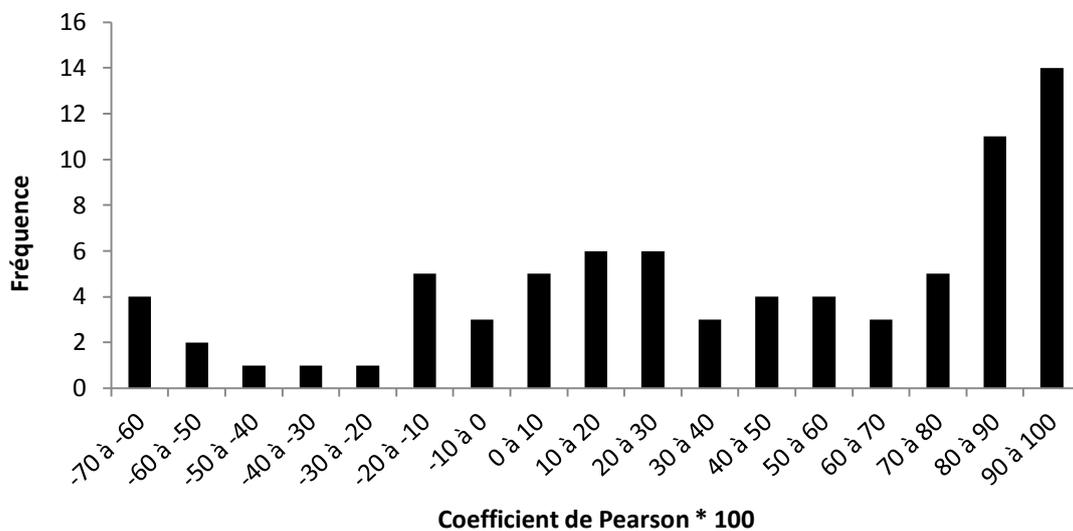


Figure 56 : Fréquence des coefficients de Pearson obtenus lors des comparaisons des profils des iPCBs des rejets s1 et s2 et x1 à x13 (expérience n°7).

Conclusion de l'évaluation de la sous-hypothèse 6.2

La comparaison des profils des iPCBs obtenues dans 13 rejets différents a montré que la variabilité des profils était très grande. Ce petit échantillon de rejets tend donc à montrer que la première condition à l'utilisation du profil des iPCBs pour la phase d'imputation est remplie. Il serait toutefois nécessaire d'étudier davantage de rejets ayant une charge élevée en PCBs.

13.4 Vérification de la sous-hypothèse 6.3 (concordance des profils)

« Lorsque le déploiement de capteurs dans les rejets d’une source suspecte est possible, la méthode permet, en comparant les profils de iPCBs obtenus dans les rejets avec ceux obtenus dans la rivière (différence aval-amont), d’imputer la différence de profil à la source de pollution. »

Afin de vérifier cette hypothèse, les profils des iPCBs obtenus dans les rejets s1 et s2 ont été comparés aux différences de profils obtenus dans la rivière (différence v2-v1 pour s1 et différence v6-v5 pour s2) lors de l’expérience n°7 (Figure 57).

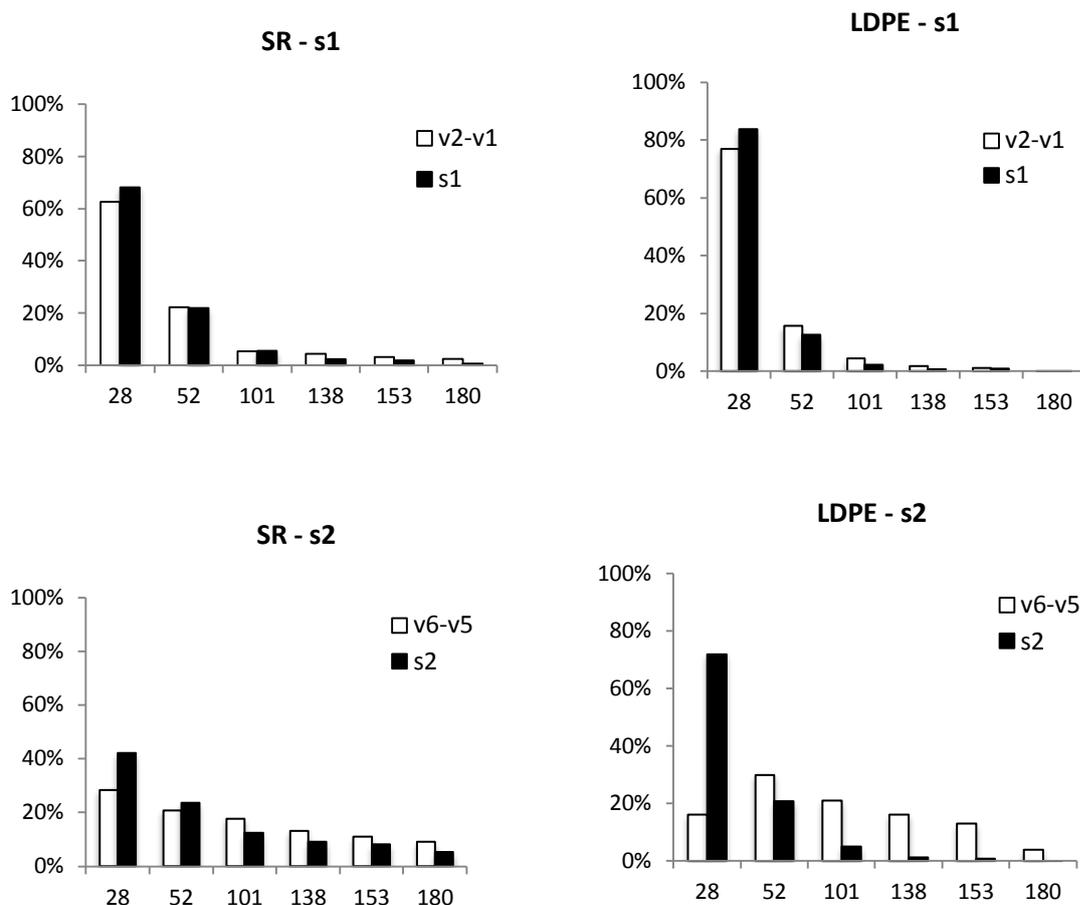


Figure 57 : Comparaisons des profils de iPCBs obtenus dans les rejets s1 et s2 avec les profils obtenus dans la rivière (v2-v1 pour s1 et v6-v5 pour s2).

Les coefficients de Pearson obtenus lors de ces comparaisons sont donnés en gras dans le Tableau 44. Pour pouvoir évaluer les similarités observées lors de ces comparaisons, les profils obtenus dans la rivière (différences v2-v1 et v6-v5) ont également été comparés aux profils obtenus dans les

différents rejets de l'expérience n°7 (x1 à x13) avec le SR. Les coefficients de Pearson résultant de ces comparaisons sont donnés dans le Tableau 44.

Tableau 44 : Coefficients de Pearson (multipliés par 100) obtenus lors des comparaisons de profil des iPCBs obtenu dans les rejets des sources de pollution et les profils obtenus dans la rivière.

		s1	s2	x1	x2	x3	x4	x5	x7	x8	x9	x10	x11	x12	x13
SR	v2-v1	99.96	97.4	94.6	-13.6	10.8	99.3	72.1	73.2	89.7	-39.6	-68.5	-12.9	6.7	-41.0
	v6-v5	85.2	94.5	95.7	39.5	60.1	91.1	95.3	92.1	97.4	13.6	-53.7	28.9	56.4	11.8
LDPE	v2-v1	99.87	99.60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	v6-v5	9.1	21.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Pour s1 et s2, où trois capteurs ont été déployés dans les rejets, la moyenne des TWA a été utilisée pour effectuer les calculs. Les comparaisons entre les trois profils au sein de ces deux sites avaient révélés des très grandes similarités (voir chapitre 11.3).

Si l'entier d'une différence de profil de iPCBs mise en évidence dans la rivière est expliquée par un rejet, il est attendu que la similarité entre les profils de iPCBs du rejet et de la différence aval-amont soit très grande. Dans le cas de la source de pollution s1, cela se révèle être le cas tant avec le SR qu'avec le LDPE. Les coefficients de Pearson obtenus lors de la comparaison de s1 et v2-v1 sont effectivement très élevés (SR : 99.96, LDPE : 99.87) et plus grands que ceux obtenus lors des comparaisons entre les autres rejets et v2-v1. Exprimé sous forme de rapport de vraisemblance (LR), il est donc beaucoup plus probable d'observer la différence de profil mise en évidence entre les sites v1 et v2 si s1 en est à l'origine (H1) plutôt qu'une autre source potentielle (H2). Au chapitre 13.2, l'hypothèse a été faite que les PCBs de la phase particulaire du rejet s1 (non mesurés par les capteurs passifs) pourraient contribuer à l'augmentation de charge de PCBs dissous dans la rivière. Si tel est le cas, cela signifierait que les iPCBs de la phase particulaire se trouvent dans des abondances relatives très proches de celles observées dans la phase dissoute du rejet de la STEP. Des expériences supplémentaires sont nécessaires pour vérifier cette hypothèse.

Dans le cas de la source de pollution s2, la similarité entre les profils de s2 et v6-v5 est nettement plus faible que dans le cas de s1 (94.5 avec le SR et 21.1 avec le LDPE). Comme illustré dans le Tableau 44 (en italique), le profil des iPCBs obtenu dans certains des autres rejets (x1, x5 et x8) est plus proche du profil v6-v5 que l'est le profil du rejet s2. Cela implique qu'il n'est pas possible d'imputer l'entier de la différence de profil mise en évidence entre v5 et v6 aux PCBs de la phase dissoute du rejet s2. Comme cela a été discuté au chapitre 13.2, les PCBs de la phase particulaire du rejet s2 (non mesurés avec les capteurs passifs) pourraient contribuer à l'augmentation de charge de PCBs dissous dans la rivière. Il pourrait donc être imaginable que la faible similarité entre les profils

de s2 et v6-v5 (mesurés avec les capteurs passifs) soit due au fait que le profil des iPCBs dans la phase particulaire soit différente que celui dans la phase dissoute. En l'occurrence, comme le profil de v6-v5 s'avère plus riche en PCBs fortement chlorés que le profil de s2 (voir aussi Figure 57), cela signifierait que les PCBs de la phase particulaire de s2 présentent une abondance relative en PCBs fortement chlorés plus importantes que la phase dissoute de s2. A nouveau, des expériences supplémentaires sont nécessaires pour vérifier cette hypothèse. Ceci d'autant plus qu'il ne peut pas être exclu que la correction de l'impact de la vitesse par les PRCs n'ait pas eu un effet sur les profils des iPCBs. En effet, l'impact de la vitesse est légèrement sur-correcté dans le cas de grandes différences de vitesse (« *effet de l'influence spécifique des incertitudes de K_{SW} en fonction de la vitesse* ») et cette sur-correction tend à croître avec l'hydrophobicité des PCBs (« *effet de l'influence spécifique de la vitesse en fonction de l'hydrophobicité* »). Etant donné que les différences de vitesse de l'eau entre les sites v5 (40 cm s^{-1}), s2 (1 cm s^{-1}) et v6 (8 cm s^{-1}) sont grandes, il se peut que les comparaisons des profils aient été légèrement faussées. Le fait que les PCBs 28 et 52 soient proches de l'équilibre dans le LDPE peut également être une source d'erreur lors de la comparaison des profils. La différence entre les profils obtenus avec le SR et le LDPE illustre cela et révèle que les capteurs SR sont plus adaptés que les capteurs LDPE pour l'étude du profil des iPCBs.

Conclusion de l'évaluation de la sous-hypothèse 6.3

Les comparaisons des profils de iPCBs obtenus dans les rejets et la rivière ont révélé que leur utilisation avait un grand potentiel pour la phase d'imputation, mais que des études supplémentaires devaient être menées pour pouvoir utiliser pleinement leur potentiel. En effet, pour une des sources de pollution évaluées, il a pu être montré que la probabilité que la différence de profil mise en évidence dans la rivière soit due à d'autres sources que celle suspectée était très faible. Par contre, pour la seconde source de pollution évaluée, la comparaison des profils de iPCBs a révélé que cette source (ou du moins les PCBs de la phase dissoute) n'explique(nt) pas l'ensemble de la différence de profil mise en évidence dans la rivière. Cela pourrait être dû à l'« *effet de l'influence spécifique des incertitudes de K_{SW} en fonction de la vitesse* » et à l'« *effet de l'influence spécifique de la vitesse en fonction de l'hydrophobicité* » car les sites présentent des vitesses très différentes. Une amélioration passerait donc par des études supplémentaires pour réduire les incertitudes sur les constantes K_{SW} des PRCs. De plus, des expériences supplémentaires doivent également être réalisées pour évaluer la contribution des PCBs de la phase particulaire des rejets.

DISCUSSION GENERALE

Cette discussion est constituée de deux sections principales. **La section A est une synthèse** qui, à partir des résultats obtenus dans ce travail de recherche, vise à fournir l'approche la plus judicieuse pour identifier les sources de PCBs en fonction des situations qui peuvent se présenter à l'investigateur et des moyens qui peuvent/veulent être mis en œuvre. **La section B propose des perspectives de recherches** qui font suite aux apports et aux limites de l'approche. Cette section se focalise d'abord sur les PCBs, puis expose les défis à relever si l'approche veut être étendue à d'autres composés hydrophobes ainsi qu'aux polluants polaires.

A. Synthèse

Dans cette synthèse, ce sont d'abord les **aspects liés à la détection (section A.1)** qui sont discutés en faisant ressortir les avantages et désavantages des capteurs passifs testés (LDPE, SR et MESCO) et des méthodes de correction de l'impact de la vitesse de l'eau (méthode avec ou sans PRCs). En prenant ces éléments en compte, ce sont ensuite les **aspects liés à l'identification (section A.2)** qui sont exposés en axant la discussion sur les conditions d'*unicité* et de *constance* des caractéristiques retenues pour les comparaisons traces-sources. Des **recommandations (section A.3)** sont alors exposées avec le but de proposer l'approche qui s'applique la mieux en routine (approche simple et rapide) et qui minimise les erreurs (faibles taux de faux positifs et négatifs).

A.1 Aspects liés à la détection

➤ Capteur MESCO pas adapté à l'investigation de sources de PCBs dans les rivières

Afin d'avoir une approche simple et rapide, le capteur MESCO a été testé au début de ce travail de recherche car la thermo-désorption de la phase réceptrice (stir-bar) permet d'économiser beaucoup de temps lors de l'extraction, évite les risques de contamination et ne requiert aucun nettoyage additionnel des échantillons avant la chromatographie. Toutefois, les expériences préliminaires ont très vite révélé que ce capteur n'était pas adapté pour l'identification de sources de PCBs en rivière pour des raisons de manque de résistance et de sensibilité. La membrane cellulose n'était effectivement pas assez solide pour résister plusieurs semaines aux conditions rencontrées dans les rivières. Les très faibles taux d'échantillonnage dus à la faible surface de la phase réceptrice (0.5 cm²) et à la résistance supplémentaire au transfert de masse que constitue la membrane n'ont pas permis d'échantillonner des masses quantifiables de PCBs.

➤ **Capteurs LDPE et SR évalués en les associant à des méthodes avec et sans PRCs**

La suite du travail a donc porté sur les bandelettes LDPE et SR qui, grâce à leur grande surface (360 cm² dans cette étude), le fait qu'elles soient monophasiques (pas de résistance supplémentaire au transfert) et le fait qu'elles ne soient pas biodégradables offrent une sensibilité et une résistance bien meilleures que le capteur MESCO. Le Tableau 45 donne une vue générale de l'évaluation qui a pu être faite concernant les aspects liés à la détection (hypothèses 1 à 3). En vert foncé sont indiqués les critères qui sont remplis, sur fond vert clair sont données les raisons qui peuvent légèrement faire diminuer l'intérêt pour la méthode, sur fond blanc les raisons qui peuvent être problématiques dans certaines situations et sur fond orange les limitations qui peuvent faire renoncer à l'utilisation de la méthode. Aucune méthode ne permet de remplir parfaitement tous les critères exposés. Pour déterminer quel est le meilleur compromis (LDPE avec PRCs, LDPE sans PRCs, SR avec PRCs ou SR sans PRCs), il a été décidé d'axer la discussion sur une comparaison du LDPE et du SR en y intégrant les avantages et désavantages offerts par les méthodes avec et sans PRCs.

Tableau 45 : Synthèse de l'évaluation des capteurs LDPE et SR et des méthodes avec et sans PRCs en ce qui concerne les aspects liés à la détection.

Critère	LDPE		SR	
	avec PRCs	sans PRCs	avec PRCs	sans PRCs
1. Temps requis	~ 3 mois Chargement PRCs et contrôles de préparation	~ 3 mois Mesure hebdomadaire de la vitesse	~ 3 mois Chargement PRCs et contrôles de préparation	~ 3 mois Mesure hebdomadaire de la vitesse
2. Sensibilité				
3. Caractère intégratif	PCBs légers à l'équilibre après six semaines	PCBs légers à l'équilibre après six semaines		
4. Répétabilité				
5. Flexibilité				
6. Résistance	Risque de rupture à grande vitesses	Risque de rupture à grande vitesses		
7. Correction impact vitesse	Sur-correction à certaines différences élevées*		Sur-correction à certaines différences élevées*	Sous-correction si différences élevées
8. Exactitude TWA	Sous-estimation fréquente dans les rejets**	Pas de mesure possible	Sous-estimation fréquente dans les rejets**	Pas de mesure possible

* sur-correction moins prononcée dans le cas du LDPE

** sous-estimation beaucoup moins prononcée dans le cas du SR

critère rempli
 légère diminution de l'intérêt pour la méthode
 problématique dans certaines situations
 limitation pouvant faire renoncer à l'utilisation

➤ **Les capteurs LDPE et SR : sensibles, répétables et flexibles**

Commençons par mettre en évidence le fait que les critères de sensibilité¹³², de répétabilité et de flexibilité sont remplis tant avec le LDPE que le SR (critères 2, 4 et 5 du Tableau 45). L'utilisation des capteurs passifs permet donc de **surmonter les principales limitations rencontrées avec l'échantillonnage actif**, à savoir le besoin de très grands volumes d'eau pour être suffisamment sensible, le manque de représentativité temporelle conduisant à une grande variabilité des mesures et la nécessité d'avoir des sites sécurisés avec une source d'énergie.

➤ **Un léger gain de temps avec les capteurs LDPE et la « méthode sans PRCs »**

Grâce à la concentration in-situ des PCBs, les capteurs passifs offrent un gain de temps considérable par rapport à l'échantillonnage actif (au cours duquel des échantillons d'eau doivent être fréquemment récupérés à chaque site et extraits au laboratoire). Toutefois, il faut tout de même **compter environ 3 mois pour réaliser une investigation faisant intervenir 10 sites d'échantillonnage et 3 capteurs à chaque site** (critère 1 du Tableau 45)¹³³. En effet, pour la préparation des capteurs, il faut compter 3 ou 13 jours selon que, respectivement, les capteurs LDPE ou SR soient utilisés¹³⁴ et 9 jours pour le chargement des PRCs (s'il a été décidé d'avoir recours à ceux-ci). Puis, en plus des 42 jours de déploiement, il est nécessaire de compter au minimum 6 à 9 jours pour l'extraction et la purification ainsi que 6 jours pour l'analyse (si ces étapes sont réalisées par un seul opérateur)¹³⁵. Enfin, le temps pour traiter les données peut être estimé à 5 jours pour une telle investigation. Sur ces 3 mois, seules les étapes d'extraction, purification et d'interprétation monopolisent un opérateur à plein temps (11 à 14 jours). Les autres étapes (préparation, chargement des PRCs, déploiement et analyse) ne requièrent effectivement que des interventions ponctuelles de l'opérateur (l'équivalent de 10 jours au total)¹³⁶.

¹³² Le critère de la sensibilité est rempli pour autant que l'exposition des capteurs à l'air soit réduite au maximum (particulièrement au laboratoire). Rappelons que l'utilisation de spectrométrie en tandem (MS/MS), bien que pas indispensable, permet de largement diminuer les LOQ.

¹³³ Dix sites d'échantillonnage avec 3 capteurs à chaque site représentent 33 à 36 capteurs (30 capteurs déployés, 3 blancs de terrain et 3 contrôles de préparation si les PRCs sont utilisés).

¹³⁴ Un Soxhlet de 1 L permet de laver 12 capteurs SR en 148 heures et 30 capteurs LDPE en 48 heures (voir chapitre 7.2.1). Le calcul dans le texte a été fait en admettant que deux Soxhlet de 1 L étaient disponibles (comme c'était le cas pour ce travail de recherche).

¹³⁵ Il faut compter 2-3 jours de travail pour l'extraction et la purification d'une série de 12 capteurs (pour un opérateur expérimenté) et 2 jours pour l'analyse de leurs extraits (injections sur deux colonnes GC tel que cela est décrit au chapitre 7.2.6).

¹³⁶ Il faut l'équivalent de 1-2 jours pour préparer les capteurs et réaliser le chargement des PRCs, 6 jours pour déployer les capteurs, effectuer des mesures hebdomadaires et les récupérer, et 2 jours pour l'analyse (préparation des standards, changement de colonne, intégration des pics).

La « **méthode avec PRCs** » est plus longue à mettre en œuvre que la « méthode sans PRCs » puisqu'elle nécessite 9 jours supplémentaires pour le chargement des PRCs et du travail additionnel pour traiter les contrôles de préparation et exploiter les données de dissipation (l'équivalent de 2 à 3 jours au total). Cette différence de temps n'est certes pas négligeable, mais **ne représente qu'une faible augmentation du temps de travail pour un apport d'information conséquent** : possibilité de déterminer les PRC- R_s (qui constituent des facteurs de correction prenant en compte de façon intégrative l'impact de la vitesse) et possibilité d'estimer des concentrations aqueuses (concentrations TWA). De plus, pour pouvoir démarrer plus rapidement une investigation, il est possible d'avoir des lots de capteurs préalablement chargés en PRCs, conservés au congélateur et prêts à être déployés.

Notons que la « méthode sans PRCs » requiert des mesures hebdomadaires de la vitesse. Comme la mesure des débits et l'entretien des capteurs nécessitent d'aller sur le terrain chaque semaine, la mesure de la vitesse est réalisée à cette occasion. Toutefois, dans le cas où tous les débits peuvent être obtenus de stations hydrologiques ou de services d'exploitation et que l'entretien hebdomadaire des capteurs n'est pas jugé utile, la mesure de la vitesse peut représenter du temps de travail (et des déplacements) supplémentaires. Cette méthode a également le désavantage de devoir être appliquée pour une durée fixe de six semaines (car les relations entre la vitesse et l'absorption ont été définies pour ce laps de temps) alors que la « méthode avec PRCs » permet plus de flexibilité.

➤ **Correction non-optimale de l'impact de la vitesse de l'eau dans certaines situations**

En ce qui concerne la correction de l'impact de la vitesse de l'eau (critère 7 du Tableau 45), tant avec le LDPE que le SR, **il a été montré que la « méthode avec PRCs » permet de réduire l'impact de la vitesse, mais que deux effets peuvent diminuer l'efficacité de la correction**. Premièrement, l'« *effet de l'influence spécifique de la vitesse en fonction de l'hydrophobicité* » (les PRCs ne tiennent pas compte du fait que l'impact de la vitesse sur l'absorption des iPCBs varie légèrement avec le $\log K_{ow}$). Ainsi, l'impact de la vitesse est légèrement sur-correcté pour les PCBs avec un grand $\log K_{ow}$. Deuxièmement, l'« *effet de l'influence spécifique des incertitudes de K_{sw} en fonction de la vitesse* » (l'incertitude des valeurs de K_{sw} n'est pas la même pour tous les PRCs). Ainsi, l'incertitude des concentrations TWA peut varier selon la dissipation des PRCs (ou autrement dit, selon la vitesse). Ces effets apparaissent quand les comparaisons entre sites font intervenir de grandes différences de vitesses et particulièrement quand certains sites présentent de très faibles vitesses (grand poids des PRCs faiblement chlorés dans la NLS alors qu'il n'existe pas de valeurs de K_{sw} mesurées pour ces PRCs). Pour des augmentations de vitesse d'un facteur 8 (de 8 à 64 cm s^{-1}), les sous- ou sur-

corrections produites par ces effets ont été d'un facteur de 1.6 (PCB 28) à 3.1 (PCB 180) pour le SR et 1.6 (PCB 138) à 2.1 (PCB 180) pour le LDPE. **Les deux effets mentionnés ci-dessus ont donc moins d'effets dans le cas du LDPE que dans le cas du SR.** Pour réduire ces effets et améliorer la « méthode avec PRCs », il est nécessaire de réduire les incertitudes des valeurs de K_{SW} (voir section B.1).

En ce qui concerne la « **méthode sans PRCs** », il a été montré qu'avec le LDPE elle **offre une meilleure correction de l'impact de la vitesse que la « méthode avec PRCs »** (corrigeant correctement l'impact dû à l'augmentation de vitesse de 8 à 64 cm s^{-1} qui était sur-corrigé par la « méthode avec PRCs »). Pour le SR, par contre, la « méthode sans PRCs » sous-corrige l'impact des grandes différences de vitesse. Cela peut provenir du fait que l'expérience qui a permis de déterminer les relations entre la vitesse et l'absorption s'est limitée à une plage de vitesse de 1.9 à 37.7 cm s^{-1} et donc que le modèle a été extrapolé pour les vitesses dépassant 37.7 cm s^{-1} . De nouvelles expériences doivent être réalisées pour vérifier la relation entre la vitesse et l'absorption dans le SR (voir section B.1).

➤ **Exactitude des concentrations TWA : acceptable pour les rivières, mais pas pour les rejets**

L'évaluation des concentrations TWA fournies par les capteurs LDPE et SR a révélé qu'elles constituaient des **estimations acceptables de la concentration dissoute des PCBs mesurée par échantillonnage actif dans la rivière** (critère 8 du Tableau 45)¹³⁷. Pour améliorer l'exactitude des concentrations TWA et ainsi gagner en intérêt auprès des autorités (et autres potentiels mandants), il est nécessaire de réduire les incertitudes des valeurs de K_{SW} (voir section B.1). **Dans les rejets, il a été observé que les PRCs (voire même les iPCBs légers accumulés depuis le début de l'échantillonnage) pouvaient se dissiper lors du contact des capteurs avec l'air** et donc conduire à d'importantes surestimations des PRC- R_5 et sous-estimations des concentrations TWA¹³⁸. Bien que la connaissance des concentrations aqueuses ne soit pas primordiale pour la recherche de sources de pollution, des études supplémentaires sur l'utilisation des capteurs passifs dans les rejets sont nécessaires (voir section B.1). En effet, outre le gain d'intérêt auprès de potentiels mandants, la mise au point de méthodes robustes pour les rejets et des comparaisons avec l'échantillonnage actif sont nécessaires pour que les comparaisons entre les rejets et la rivière effectuées lors de la phase d'imputation ne soient pas biaisées (voir section A.2).

¹³⁷ Le ratio "concentration TWA/ $C_{W, \text{dissous}}$ " variait de 1.06 à 0.4 pour le SR et de 0.32 à 0.13 pour le LDPE

¹³⁸ La dissipation des PRCs est accrue avec les capteurs LDPE (voir le point « Une dissipation accentuée des composés dans l'air pour le LDPE » plus loin dans le texte).

➤ **Résistance des capteurs : un premier avantage net pour les capteurs SR**

Les critères discutés jusqu'à présent révèlent que les capteurs LDPE présentent certains avantages par rapport aux capteurs SR : un temps de préparation plus court, une sur-correction de l'impact de la vitesse moins prononcée lorsque que la « méthode avec PRCs » est utilisée (aux grandes différences de vitesse) et une très bonne correction de l'impact de la vitesse lorsque la « méthode sans PRCs » est utilisée. Malheureusement, trois aspects réduisent les performances de ces capteurs. **La première grande limitation de l'utilisation des bandelettes LDPE en rivière est liée à leur résistance modérée** (critère 6 du Tableau 45). En effet, il a été observé que le risque est grand qu'elles se déchirent lorsque la vitesse de l'eau¹³⁹ est élevée ($> 60 \text{ cm s}^{-1}$). Des bandelettes égarées peuvent être synonymes de plusieurs semaines de perdues (préparation des capteurs, chargement des PRCs, déploiement aux différents sites, durée d'immersion jusqu'à la perte). Pour utiliser les capteurs LDPE, il est donc indispensable de mesurer la vitesse de l'eau aux sites d'intérêt lors d'un premier repérage, d'essayer de trouver des emplacements où la vitesse de l'eau est modérée ($< 60 \text{ cm s}^{-1}$) et de se documenter sur les données hydrologiques historiques de la rivière investiguée pour ne pas risquer un déploiement si les débits ont tendance à augmenter à cette période de l'année. La plus grande résistance des bandelettes SR permet d'éviter le risque de perte et donne incontestablement un grand avantage aux capteurs SR par rapport aux capteurs LDPE.

➤ **Caractère intégratif : un second avantage net pour les capteurs SR**

Le fait qu'après six semaines les PCBs les moins hydrophobes soient à l'équilibre dans le LDPE (ou en soient très proche) implique une **perte du caractère intégratif** (critère 3 du Tableau 45). Pour l'investigation de sources de pollution, cela s'avère problématique lorsque les concentrations aqueuses varient fortement puisque les concentrations des PCBs les moins hydrophobes mesurées par les capteurs LDPE ne reflètent que les derniers moments de l'échantillonnage (Lohmann and Muir, 2010)¹⁴⁰. Ces données (proches de celles obtenues par échantillonnage actif) ne sont pas inintéressantes puisqu'elles sont complémentaires à celles des PCBs plus hydrophobes échantillonnés de façon intégrative. Toutefois, dans le cas de sources rejetant majoritairement des PCBs légers, le risque existe de ne pas pouvoir mettre en évidence des augmentations de charge si les rejets de PCBs ont diminué en fin de période d'échantillonnage. De plus, l'utilisation du profil de

¹³⁹ Plus encore que la vitesse de l'eau, c'est probablement la vitesse des objets transportés par l'eau qui joue un grand rôle dans la rupture des bandelettes (Smedes, 2016, communications personnelles).

¹⁴⁰ Dans les situations où il n'est pas attendu que les concentrations aqueuses varient beaucoup, le fait que les concentrations mesurées par le LDPE ne reflètent que les derniers moments de l'échantillonnage n'est pas jugé problématique. Dans le cadre d'un programme de mesures des POPs dans les eaux du globe (AQUA-GAPS), Lohmann and Muir (2010) ont suggéré d'utiliser le LDPE pendant un à deux mois tout en sachant qu'un grand nombre de composés cibles y atteignent l'équilibre.

PCBs est d'office rendue plus compliquée puisque le fait que tous les PCBs ne soient pas dans la même phase de l'absorption provoquent un biais lors des comparaisons. Les bandelettes SR qui échantillonnent de façon intégrative l'ensemble des iPCBs pendant six semaines (du moins aux conditions testées dans cette étude) présentent donc un avantage supplémentaire par rapport aux capteurs LDPE.

➤ **Une dissipation accentuée des composés dans l'air pour le LDPE**

Comme indiqué ci-dessus lors de la discussion du critère 8, une dissipation des PRCs dans l'air s'est produite pour les capteurs placés dans certains rejets, et cela aussi bien pour les capteurs LDPE que les capteurs SR. Toutefois, la **dissipation des PRCs dans l'air était beaucoup plus importante dans le cas du LDPE**, conduisant à des PRC- R_s très largement surestimés (facteur de surestimation 20 fois plus important dans le cas du LDPE, par rapport au SR). De plus, une partie des iPCBs légers échantillonnés jusqu'aux moments où les capteurs ont eu contact avec l'air, se sont très probablement également dissipés dans le cas du LDPE, mais pas dans le cas du SR. Ceci a provoqué une sous-estimation des concentrations de ces iPCBs dans le cas du LDPE (potentiellement un facteur 4.5). Ainsi, le fait que k_e (constante de vitesse d'élimination) soit plus faible dans le cas du SR que dans le cas du LDPE donne au SR un avantage pour l'échantillonnage dans les rejets. Quoiqu'il en soit une méthode plus robuste doit être développée pour l'utilisation des capteurs dans les rejets (voir section B.1).

A.2 Aspects liés à l'identification

Ce travail de recherche s'est largement basé sur la littérature forensique pour établir un processus d'identification appliqué aux sources de PCBs. L'assimilation du processus d'identification à un processus de réduction (méthode hypothético-déductive) a permis de conceptualiser l'approche. Sans un tel support méthodologique, le risque est grand, en effet, de se perdre dans l'application décousue de multiples outils proposés dans la littérature. Bien que certaines catégorisations ou certains termes utilisés pour les domaines « classiques » de la science forensique aient dû être légèrement adaptés au domaine environnemental, il a également été extrêmement bénéfique de s'efforcer de définir la trace et la source ainsi que les caractéristiques utilisées pour les comparaisons traces-sources comme le suggère Kwan (1977). Cela a permis de décomposer le processus d'identification en une phase de localisation et une phase d'imputation. A partir de ce canevas, il a été évalué si les caractéristiques des sources de PCBs (situation géographique, charge de chaque PCB et profil des PCBs) répondaient suffisamment aux critères d'*unicité* et de *constance* pour pouvoir être utilisées lors du processus d'identification. Le résultat de cette évaluation est discuté ci-dessous en mettant en évidence les aspects qui ont réduit l'*unicité* et la *constance* des caractéristiques (voir Tableau 46). Certains de ces aspects sont liés à la méthode de détection (discutés à la section A.1) et des études complémentaires pourraient permettre d'améliorer certaines faiblesses (section B.1). Les autres aspects sont liés aux propriétés des sources ou au comportement des PCBs dans l'environnement et, à défaut d'être améliorés/changés, ils peuvent être davantage compris grâce à des études complémentaires (section B.1).

Tableau 46 : Aspects identifiés comme facteurs pouvant réduire l'*unicité* et de la *constance* des caractéristiques (situation géographique, charge et profils). L'importance de la réduction est discutée dans le texte.

a. Situation géographique (combinée avec la charge ou le profil des PCBs)

- Unicité **a.1 :** Distance pour un mélange complet des eaux de rejets et de rivière
a.2 : Etendue du point d'entrée dans l'environnement
 -> *Risque de présence d'autres rejets sur ce tronçon*
- Constance **a.3 :** Adsorption rapide des PCBs sur la matière solide
 -> *Risque de FN si l'intervalle prévu entre les sites amont et aval est trop grand*
- a.4 :** Correction non-optimale de l'impact de vitesse (v)
 -> *Méthode avec PRCs (LDPE et SR) :*
 Charge : Risque de FP (si $v_{aval} \ll v_{amont}$) et de FN (si $v_{aval} \gg v_{amont}$)
 Profil : Risque de FP (si $v_{aval} \ll v_{amont}$ ou $v_{aval} \gg v_{amont}$)
- > *Méthode sans PRCs (SR) :*
 Charge : Risque de FP (si $v_{aval} \gg v_{amont}$) et de FN (si $v_{aval} \ll v_{amont}$)
 Profil : Risque de FP (si $v_{aval} \ll v_{amont}$ ou $v_{aval} \gg v_{amont}$)
- a.5 :** Perte du caractère intégratif (LDPE)
 -> *Risque de FP et particulièrement de FN (pour PCBs légers)*

b. Charge de chaque PCBs

- Unicité **b.1 :** PCBs particuliers du rejet non mesurés par les capteurs et désorbés dans la rivière
 -> *Charge de PCBs dissous du rejet n'explique pas l'entier de l'augmentation dans la rivière*
- Constance **b.2 :** Débit du rejet fluctue beaucoup
 -> *Sous ou surestimation de la charge dans les rejets*
- b.3 :** Correction non-optimale de l'impact de la vitesse
 -> *Sous ou surestimation de l'augmentation de charge dans la rivière et/ou du rejet*
- b.3' :** Dissipation des PRCs dans l'air
 -> *Sous-estimation de la charge dans les rejets*
- b.4 :** Emplacement du site en aval
 -> *Sous-estimation de l'augmentation de charge si placé trop loin (adsorption)*
 -> *Sur- ou sous-estimation si placé trop près (mélange non homogène)*

c. Profil de PCBs

- Unicité **c.1 :** PCBs particuliers du rejet non mesurés par les capteurs et désorbés dans la rivière
 -> *Profil des PCBs dissous du rejet n'explique pas le changement de profil dans la rivière*
- Constance **c.2 :** Correction non-optimale de l'impact de la vitesse
 -> *Comparaison des profils biaisée*
- c.3 :** Emplacement du site en aval
 -> *Comparaison des profils biaisée si placé trop loin (enrichissement en PCBs légers) ou trop près (mélange non homogène)*

a. Situation géographique (combinée avec la charge ou le profil des PCBs)

Condition d'unicité : Les deux sources de PCBs étudiées en détail dans le cadre de ce travail de recherche (rejet d'une STEP et rejet d'un bassin de décantation) avaient chacune un point d'entrée dans l'environnement qui pouvait être clairement défini (canalisation). Pour de telles sources, il était raisonnable de penser que la caractéristique géographique réponde très bien à la condition d'unicité, puisque la probabilité que plusieurs rejets partagent la même situation est faible. Les expériences ont toutefois révélé que **la distance nécessaire pour que le mélange des eaux de la rivière et du rejet soit complet peut être grande**, plus de 100 m dans certains cas (a.1 dans Tableau 46). En zone industrielle, où le nombre de sources potentielles peut être élevé, il est tout à fait envisageable que plus d'une source soit présente sur une telle distance. La Figure 58 illustre le cas du rejet de STEP étudié dans cette étude un jour où de grandes quantités de matières solides étaient présentes dans les eaux traitées. Vingt mètres en aval se situe une canalisation (x1, voir annexe 8.5) qui se déverse dans la rivière alors que le mélange des eaux de la STEP et de la rivière est loin d'être complet. Cela illustre le fait que le facteur de réduction que permet d'opérer cette caractéristique peut être limité. Il est alors nécessaire de compter sur la phase d'imputation pour réduire davantage la population potentielle de sources.

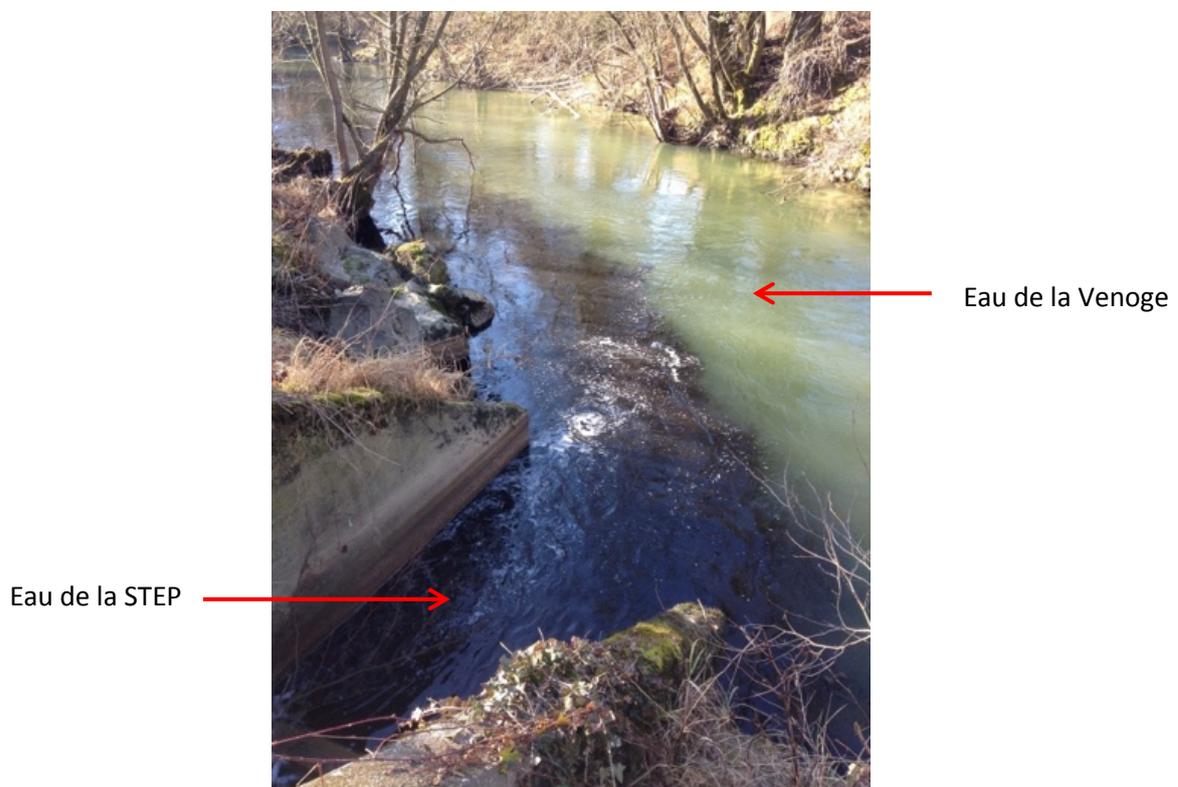


Figure 58 : Rejet de la STEP étudié dans cette étude un jour où les matières solides le distinguaient de l'eau de la rivière.

Dans cette étude il n'a pas été possible d'étudier en détail des sources dont le point d'entrée dans l'environnement n'est qu'approximativement défini (type décharge)¹⁴¹. Avec de telles sources, les dizaines ou centaines de mètres de rivière sur lesquels s'étend le point d'entrée augmentent la probabilité de trouver d'autres sources potentielles et réduisent la condition d'*unicité* de cette caractéristique (a.2 dans Tableau 46).

Condition de *constance* : Très probablement parce que les PCBs s'adsorbent rapidement sur la matière solide (a.3 dans Tableau 46), il a été observé que **les distances sur lesquelles il était possible de mettre en évidence des augmentations de charge et/ou des changements de profil dus à une source de pollution étaient relativement faibles**. En effet, pour des cours d'eau où les concentrations aqueuses sont comprises entre 1 à 100 pg L⁻¹, ces distances ont été estimées à 150 m pour des sources provoquant des augmentations de charges de 0.1 à 1 mg jour⁻¹ et à 1000 m pour des sources provoquant des augmentations de charges de 1 à 10 mg jour⁻¹. Cela signifie que lors de la phase de localisation, le nombre de sites d'échantillonnage à définir (et donc le nombre de capteurs à déployer) peut s'avérer élevé pour minimiser les faux négatifs.

Ce travail de recherche a montré que **l'impact de la vitesse de l'eau sur l'absorption des PCBs par les capteurs passifs est un des points les plus critiques de l'approche proposée**. Contrairement aux autres paramètres environnementaux, une correction de cet impact est indispensable car la vitesse de l'eau peut varier fortement d'un site à l'autre lors d'une investigation (p.ex. variation de 8 à 121 cm s⁻¹ dans la rivière investiguée lors de cette étude) et peut provoquer des faux positifs et des faux négatifs. Comme discuté à la section A.1, la « méthode avec PRCs » ne permet, pour l'heure, pas une correction optimale dans toutes les situations (a.4 dans Tableau 46). Une grande partie des FP et FN obtenus lors de la phase de localisation était due aux comparaisons faisant intervenir des sites présentant une grande différence de vitesse. Contrairement à ce qui avait été espéré, les taux de FP et FN obtenus en utilisant le profil de PCBs ne sont pas plus bas que ceux obtenus en utilisant la charge (probablement à cause de l'«*effet de l'influence spécifique de la vitesse en fonction de l'hydrophobicité* »). Des études supplémentaires sont donc nécessaires pour réduire davantage les incertitudes liées aux valeurs de K_{SW} (chapitre B.1). En attendant, il est nécessaire de chercher des sites d'échantillonnage présentant des vitesses similaires et dans la mesure du possible relativement élevées. Ceci permet de limiter l'impact de la vitesse et éviter que les données de dissipation des PRCs légers (dont les valeurs de K_{SW} présentent probablement de plus grandes incertitudes) n'aient

¹⁴¹ Lors de l'expérience préliminaire n°1 des capteurs ont été placés, dans la Venoge, en amont et aval d'une ancienne décharge suspectée de contenir des PCBs (sites 1 et 3) ainsi que dans un affluent de la Venoge longeant auparavant la décharge (site 2), mais aucune augmentation significative de C_s n'a pu être mise en évidence.

pas un poids trop important dans la NLS. Les capteurs LDPE combinés à la « méthode sans PRCs » offre un excellent moyen pour vérifier que la « méthode avec PRCs » n'ait pas surestimé l'impact de la vitesse sur l'absorption. En effet, mis à part pour le PCB 28 (équilibre), les taux de FP et FN obtenus dans cette étude étaient extrêmement faibles. Pour les capteurs SR par contre, la « méthode sans PRCs » mérite d'être affinée par des expériences supplémentaires (chapitre B.1).

Finalement, le fait que le PCB 28 ait atteint l'équilibre dans le LDPE (a.5 dans Tableau 46) provoque non seulement un nombre plus élevé de FP et FN lorsque les charges de ce PCBs sont utilisées (par rapport aux autres congénères mesurés avec le LDPE), mais également un nombre de FP et FN plus élevé avec le LDPE qu'avec le SR lorsque le profil est utilisé.

b. Charge de chaque PCB

Condition d'unicité :

Pour les deux sources de PCBs étudiées en détail dans ce travail, la condition d'*unicité* de la charge de iPCBs (mesurée par les capteurs passifs) n'a pas pu être complètement démontrée. En effet, la charge mesurée dans les rejets par les capteurs passifs n'expliquait qu'un faible pourcentage de l'augmentation de charge mesurée entre les sites amont et aval de la rivière. Cela a été observé dans les deux expériences de ce travail portant sur ces sources de PCBs (expériences n°4 et 7) et a été confirmé par une investigation supplémentaire réalisée à l'aide de capteurs SR (Grelot, 2015). La correction non-optimale de l'impact de la vitesse a été parfois responsable d'une sous-estimation de la charge dans les rejets et d'une surestimation de l'augmentation de charge dans la rivière (voir condition de *constance* ci-dessous). Toutefois, elle n'expliquait pas à elle seule le fait que le bilan de masses n'ait pas été respecté. En effet, même en tenant compte des potentielles erreurs, les charges des rejets n'expliquaient au maximum que 30% des augmentations de charge dans la rivière. La présence d'autres rejets sur les tronçons investigués (x1 à x13) n'étaient pas non plus la cause de la non-vérification des bilans de masses puisque les mesures ont montré que leurs charges en PCBs étaient négligeables. Il ne peut, bien sûr, pas être complètement exclu que d'autres sources inconnues et non visibles contaminent la rivière (il s'agit d'une des limitations des expériences in-situ !). Toutefois, l'explication la plus probable de la non-vérification des bilans de masses vient probablement du fait que **les capteurs passifs ne mesurent que les PCBs dissous** (b.1 dans Tableau 46). En effet, l'hypothèse peut être faite qu'une partie des PCBs particuliers des rejets (non mesurés par les capteurs passifs) se soient rapidement désorbés lorsqu'ils sont arrivés dans la rivière (et aient alors été mesurés par les capteurs placés au site en aval). Ce phénomène pourrait avoir été particulièrement marqué lors des événements pluvieux. En effet, lors de tels évènements, on peut

s'attendre à ce que le rejet de la STEP (contenant les eaux provenant du déversoir d'orage en plus des eaux traitées) tout comme le rejet du bassin de décantation (contenant les eaux claires provenant, entre autre, d'une industrie traitant des déchets métalliques) contiennent une grande quantité de matière en suspension charriées par les eaux de pluie et sur lesquels les PCBs sont potentiellement adsorbés (Rossi, 2004). Il est également imaginable que les PCBs particuliers aient sédimenté sur le fond de la rivière (entre les sites amont et aval) et aient contribué à l'augmentation de charge de PCBs dans la rivière après avoir été remis en suspension (et s'être désorbés). Cette hypothèse doit être vérifiée par des expériences supplémentaires qui, en plus de l'échantillonnage passif, doivent inclure l'échantillonnage actif (analyse de la phase dissoute et particulaire) ainsi que l'échantillonnage des sédiments, voire des berges (voir chapitre B.1). Cela permettrait d'évaluer si de telles méthodes doivent être utilisées en complément de l'échantillonnage passif lors de la phase d'imputation pour pouvoir individualiser une source de pollution.¹⁴²

Condition de constance :

Comme évoqué ci-dessus, la **correction non-optimale de l'impact de la vitesse** peut expliquer en partie que les bilans de masses ne soient pas respectés (b.3 dans Tableau 46). En effet, en utilisant la « méthode avec PRCs », une surestimation de l'augmentation de charge dans la rivière a été observée lorsque la vitesse au site aval était faible ($< 10 \text{ cm s}^{-1}$) et beaucoup plus petite qu'au site amont (« effet de l'influence spécifique des incertitudes de K_{sw} en fonction de la vitesse »). Pour la même raison, il aurait pu être attendu qu'une faible vitesse dans les rejets (comme dans le rejet du bassin de décantation) ait provoqué une légère surestimation de la charge mesurée dans ceux-ci. Toutefois, les charges dans les rejets ont plutôt tendance à avoir été sous-estimées dans ceux-ci à cause d'une problématique qui n'avait pas été anticipée au début de ce travail de recherche, à savoir celle du **risque de dissipation des PRCs et des PCBs dans l'air lorsque les capteurs sont installés dans les rejets** (b.3' dans Tableau 46). En effet, même si les bandelettes SR et LDPE sont parfaitement immergées au moment du déploiement, il ne peut jamais être exclu que le niveau d'eau dans les rejets diminue considérablement (par exemple de nuit dans les STEP) et que les bandelettes se retrouvent en partie en contact avec l'air. La dissipation des PRCs (surestimation des PRC- R_s) et des iPCBs (sous-estimation de N_s) a parfois conduit à de grandes sous-estimations des concentrations mesurées dans les rejets. Ces sous-estimations étaient légèrement moins importantes avec la « méthode sans PRCs » puisque cette méthode n'est pas touchée par la

¹⁴² S'il s'avère que les sédiments à proximité des rejets agissent comme des sources secondaires de PCBs, se pose alors la question de savoir comment montrer que les sédiments sont contaminés par les rejets suspects. En effet, juridiquement, il pourrait toujours être argumenté par la défense que les sédiments ont été contaminés par d'autres sources (antérieurement ou en amont de la rivière).

dissipation des PRCs. Quoiqu'il en soit, une technique de déploiement permettant une immersion continue des capteurs dans les rejets doit donc absolument être développée si des résultats robustes veulent être obtenus avec les capteurs passifs lors de la phase d'imputation (voir section B.1).

La détermination des charges de PCBs dans la rivière et les rejets nécessitent de pouvoir compter sur des mesures précises du débit (b.2 dans Tableau 46). Dans cette étude, le débit de la Venoge a pu être obtenu de la station hydrologique de l'office fédérale de l'environnement alors que celui du rejet de la station d'épuration de Bussigny (un des deux sources étudiées en détail) a pu être obtenu du service d'exploitation. Dans les deux cas, les débits ont été déterminés à partir de mesures fréquentes de la hauteur d'eau à un endroit où le profil était connu (déversoir pour la Venge, canal Venturi pour la STEP). L'erreur sur ces mesures est donc probablement faible même si le débit a varié relativement fortement (de 650 à 6600 L s⁻¹ pour la Venoge, 16 à 55 L s⁻¹ pour la STEP). Pour, la deuxième source étudiée en détail (rejet du bassin de décantation) ainsi que pour les autres rejets (x1 à x13), il est difficile d'évaluer si les mesures de débits (mesures hebdomadaires du temps requis pour remplir un récipient de volume connu) étaient suffisamment précises et réalisées suffisamment fréquemment pour être représentatives du débit moyen. Il est particulièrement ardu de tenir compte des augmentations de débits dus aux événements de pluie. Le besoin d'augmenter la fréquence des mesures de débits, voire d'installer un système de mesure automatisé, devrait être évalué en fonction du temps et des moyens qui peuvent/veulent être investis pour la phase d'imputation.

Finalement, il a été observé que **l'emplacement du site en aval du rejet suspect doit être défini avec précaution** (b.4 dans Tableau 46). La distance doit être suffisante pour que le mélange soit homogène (et ainsi éviter de sous ou surestimer les augmentations de charge dans la rivière), mais ne doit pas être trop grande pour éviter que les PCBs ne s'adsorbent sur la matière solide (et ainsi éviter de sous-estimer les augmentations de charge dans la rivière).

c. Profil des PCBs

Condition d'unicité :

La similarité entre le profil de PCBs mis en évidence dans le rejet et celui obtenu dans la rivière était très élevée dans le cas du rejet de la station d'épuration (coefficient de Pearson de 99.96 avec le SR et de 99.87 avec le LDPE), mais moins élevée dans le cas du rejet du bassin de décantation (coefficient de Pearson de 94.5 avec le SR et 21.1 avec le LDPE). Si des expériences supplémentaires montrent que les PCBs particuliers des rejets peuvent se désorber une fois arrivés dans la rivière (hypothèse exposée ci-dessus pour expliquer les non-vérifications de bilans de masses), cela

signifierait que, dans le cas du rejet de la STEP, les PCBs particulaires (du moins ceux qui sont désorbés) sont dans les mêmes proportions que les PCBs dissous. Autrement dit, la condition d'*unicité* du profil de PCBs serait vérifiée malgré le transfert des PCBs de la phase particulaire à la phase dissoute. Les plus faibles coefficients de Pearson obtenus dans le cas du bassin de décantation ne confirment toutefois pas cette hypothèse¹⁴³ (c.1 dans Tableau 46). Cela démontre, à nouveau, l'utilité de réaliser des expériences supplémentaires lors desquelles l'analyse de la matière en suspension serait réalisée parallèlement à l'échantillonnage passif.

Condition de *constance* :

Le fait que la similarité des profils soit plus grande dans le cas du rejet de la STEP que dans le rejet du bassin de décantation pourrait être dû à la correction non-optimale de l'impact de la vitesse (c.2 dans Tableau 46). En effet, dans le cas de la STEP, les vitesses aux sites amont (38 cm s^{-1}), aval (31 cm s^{-1}) et dans les rejets (46 cm s^{-1}) étaient proches alors que dans le cas du bassin de décantation, les vitesses aux sites amont (40 cm s^{-1}) aval (8 cm s^{-1}) et dans les rejets (1 cm s^{-1}) différaient beaucoup plus. Pour la « méthode avec PRCs », l'«*effet de l'influence spécifique de la vitesse en fonction de l'hydrophobicité*» est accentué par l'«*effet de l'influence spécifique des incertitudes de K_{SW} en fonction de la vitesse*». Les grandes différences de vitesse impliquent donc que la comparaison des profils est biaisée et provoque des FN et FP. Avec la « méthode sans PRCs », le fait que l'impact de la vitesse ne soit pas bien corrigé pour le SR provoque encore davantage de FN et FP que la « méthode avec PRCs ». Dans le cas du LDPE, les taux importants de FP et FN obtenus avec la « méthode sans PRCs » vient très probablement du fait que certains PCBs ont déjà atteint l'équilibre alors que d'autres sont toujours dans la phase linéaire. La « méthode sans PRCs » n'est donc pas recommandée pour exploiter le profil des PCBs.

Comme pour la charge de PCB, il est important que l'emplacement du site en aval du rejet suspect soit défini avec précaution (c.3 dans Tableau 46) car les comparaisons des profils risquent d'être biaisées si le site est placé trop loin du rejet (enrichissement en PCBs légers) ou trop près de celui-ci (mélange non homogène). Dans ce travail, cet aspect n'a toutefois pas pu être mis en évidence car les comparaisons de profils ont probablement davantage été biaisées par la correction non-optimale de l'impact de la vitesse.

¹⁴³ Il ne peut pas être exclu que les potentiels transferts de PCBs entre les phases particulaire et dissoute soient dépendants du type de rejet (type et quantité de matières en suspension). Les conditions de vitesse étaient également différentes pour s1 et s2 et peuvent avoir influencé les comparaisons de profils (voir « condition de *constance* » dans le texte).

A.3 Recommandations

En l'état actuel, et jusqu'à ce que des expériences supplémentaires (voir section B.1) puissent permettre d'optimiser davantage l'approche, il est recommandé de procéder de la façon suivante :

- Etudier les données hydrologiques historiques de la rivière investiguée
-> *Permet d'éviter les saisons de crues*
- Déployer des capteurs SR chargés en PRCs (idéalement trois capteurs par site)
-> *Le SR offre de meilleures performances globales que le LDPE (particulièrement en termes de résistance et d'échantillonnage intégratif de l'ensemble des PCBs)*
- Idéalement, ajouter un capteur LDPE chargé en PRCs à chaque site
-> *Offre la possibilité de vérifier que l'impact de la vitesse est correctement pris en compte*
- Si aucune source n'est suspectée, sélectionner un intervalle entre les sites d'échantillonnage de la rivière en fonction *des moyens qui veulent/peuvent être déployés*
-> *Intervalle de 150 m pour localiser des augmentations de 0.1 à 1 mg jour⁻¹*
-> *Intervalle de 1000 m pour localiser des augmentations de 1 à 10 mg jour⁻¹*
- Si une source est suspectée, installer des capteurs dans les rejets à un emplacement où ils seront immergés pendant l'entier de la période d'échantillonnage...
-> *Permet de réduire au maximum la dissipation des PRCs et PCBs dans l'air*

...ainsi que dans la rivière (1) quelques mètres en amont du rejet et (2) à la distance la plus courte en aval où le mélange des eaux de la rivière et du rejet est mesuré comme homogène (conductimétrie homogène sur la largeur de la rivière)
-> *Permet d'éviter de sous ou surestimer les augmentations de charge*
- Eviter autant que possible de grandes différences de vitesse entre les sites
-> *Minimise l'impact de vitesse*
- Eviter au maximum les faibles vitesses (< 10 cm s⁻¹)
-> *Minimise le poids des PRCs les moins hydrophobes (pas de K_{sw} mesurés disponibles)*
- Ajouter des fers à béton de protection devant les capteurs si la vitesse est très élevée
-> *Minimise le risque que des objets emportés par le courant percutent les capteurs*
- Si les moyens le permettent, mesurer la vitesse hebdomadairement
-> *Permet d'effectuer une vérification avec la « méthode sans PRCs » à partir de moyennes de vitesses basées sur un nombre acceptable de mesure (si pas possible, associer une erreur aux résultats en fonction de la variabilité des vitesses mesurées)*
- Si il y a beaucoup de sites à investiguer, extraire un nombre réduit de capteurs par site (p.ex. deux capteurs SR), puis extraire les capteurs restant pour les sites clés (p.ex. sites présentant des augmentations)

-> Permet de diminuer le temps consacré à l'extraction, la purification et l'interprétation (qui monopolisent un opérateur à plein temps) ainsi que le nombre d'analyse (qui coûtent cher)

- Toujours analyser l'ensemble des iPCBs pour couvrir une large gamme de K_{ow}
-> Permet d'éviter de manquer des sources rejetant majoritairement un certain type de PCBs

Cas spéciaux :

- Si une rivière ou un rejet ne présente que des faibles vitesses ($< 10 \text{ cm s}^{-1}$), absolument utiliser un capteur LDPE (au minimum)
-> le LDPE permet d'avoir davantage de PRCs dissipés que le SR à faible vitesse (à ces vitesses le LDPE ne risque pas de se casser et la phase intégrative est plus longue)
- Si une investigation est urgente et qu'un laboratoire néophyte (pas de PRCs à disposition, pas de batch de capteurs prêts à être déployés en stock) veut démarrer au plus vite, utiliser des capteurs LDPE sans PRCs pour une première phase de localisation
-> Permet de démarrer une investigation en quelques jours et ne requiert pas de maîtriser les modèles pour la détermination des PRC- R_s

B. Perspectives de recherche

B.1 Optimisation de l'approche pour les sources de PCBs

La définition de la source utilisée dans ce travail (rejet) peut paraître réductrice puisqu'elle ne permet pas de remonter aux matériaux contenant les PCBs (ou aux matériaux contaminés par les PCBs). Toutefois, il aurait été utopiste de vouloir définir de prime abord la source par le lien de *production* ou d'*altération* existant entre la trace et la source (*tel que défini par Kwan (1977), voir chapitres 5*). En effet, les conditions d'*unicité* et de *constance* des caractéristiques de telles sources sont largement affectées par les processus complexes impliqués dans le transport des PCBs dans/sur les sites contaminés (voir chapitre 6). Or, comme cela a été discuté à la section A, les sources définies comme « rejets » ont des caractéristiques dont l'*unicité* et la *constance* sont déjà largement affectées par certaines faiblesses actuelles de l'approche. Il apparaît donc que des défis importants doivent encore être relevés pour améliorer le processus d'identification de « rejets » avant de pouvoir utiliser des définitions plus « complexes » de la source. Les aspects qui pourraient significativement améliorer le processus d'identification sont présentés ci-dessous.

- **Précision des valeurs de K_{SW}**

Il a été montré que les incertitudes sur les valeurs de K_{SW} des PRCs menaient à des corrections non-optimales de la vitesse lorsque la « méthode avec PRCs » était utilisée (« *effet de l'influence spécifique des incertitudes de K_{SW} en fonction de la vitesse* »). D'une part, parce qu'il n'est pas aisé de mesurer ces valeurs et que les mesures publiées souffrent donc d'une variabilité relativement grande (0.19 unité de log pour le LDPE et 0.55 unité de log pour le SR) (Lohmann et al., 2012). D'autre part, parce que seules des valeurs modélisées de K_{SW} sont disponibles pour les PRCs les plus légers (biphényl-d10, PCB 1, 2 et 3). Pour rendre l'approche plus robuste, une des premières améliorations à apporter est la mesure des valeurs de K_{SW} pour les PRCs légers. Ces valeurs ont été déterminées récemment pour le silicone AlteSil, mais sont encore confidentielles (Smedes, 2016, communications personnelles). L'utilisation de ces valeurs devrait permettre de diminuer les sur-corrrections de l'impact de la vitesse observées lorsque des faibles vitesses sont impliquées. Toutefois, comme évoqué au chapitre 7, la firme Altec a malheureusement arrêté de produire le silicone AlteSil au début 2016. Il est donc maintenant nécessaire de se tourner vers un silicone qui a des propriétés les plus proches possibles du silicone AlteSil. Pour l'instant, c'est le silicone SSP-M823, d'une épaisseur de 0.25 mm (produit par Shielding-solutions)¹⁴⁴ qui a été suggéré par certains experts (Booij, 2016, communications personnelles). Pour pouvoir déterminer les valeurs de K_{SW} du SSP-M823 à partir des

¹⁴⁴ Ce silicone peut être commandé en utilisant le lien suivant : <http://www.shielding-solutions.com>.

valeurs mesurées du silicone Altesil, les coefficients de partition polymère-polymère peuvent être utilisés comme facteurs de conversion (Gilbert et al., 2016). Pour ce faire, le silicone Altesil est chargé en PCBs, puis les deux polymères sont immergés (avec agitation) dans une solution eau/méthanol suffisamment longtemps pour que l'équilibre soit atteint. Avec cette technique, il n'est ainsi pas nécessaire d'effectuer l'entier de la méthode des co-solvants (chapitre 4.4.2) pour déterminer les K_{SW} du nouveau polymère. Les valeurs de K_{SW} ainsi déterminés pour le SSP-M823 sont aussi précises et exactes que celles du silicone Altesil (Gilbert et al., 2016). Il est très intéressant de noter qu'en faisant équilibrer plusieurs polymères, les coefficients de partition polymère-polymère peuvent être utilisés pour examiner les K_{SW} publiés et repérer les inconsistances et erreurs systématiques. Cela devrait ainsi permettre d'améliorer la qualité générale des valeurs de K_{SW} . Pour conclure, pour que la méthode soit robuste dans la durée, il est nécessaire d'assurer un contrôle qualité du polymère afin de s'assurer que les valeurs de K_{SW} ne varient pas significativement. Le projet des compagnies « E&S Services » et « PaSOC » (expertes dans les capteurs passifs) de procurer des polymères déjà pré-extraits et chargés en PRCs devrait leur permettre d'effectuer un contrôle qualité dont devrait bénéficier l'ensemble des utilisateurs (Booij, 2016, communications personnelles).

- **Installation des capteurs dans les rejets**

L'installation des capteurs dans les rejets nécessite des développements supplémentaires pour éviter la dissipation des PRCs (voire des iPCBs) dans l'air. Dans une récente étude, Grelot (2016) a déployé des capteurs SR (chargés en PRCs) dans les rejets de quatre STEP et a comparé les concentrations TWA avec les concentrations de PCBs dissous estimées à partir de prélèvements ponctuels d'eau. Pour une des STEP, les capteurs ont pu être placés dans un bassin duquel les eaux traitées étaient évacuées par un trop-plein. Les capteurs étaient donc constamment immergés, même lorsque la station d'épuration traitait peu d'eaux usées. Les concentrations TWA obtenues étaient en accord avec les concentrations de PCBs dissous estimées sur la base des prélèvements ponctuels. Dans les trois autres STEP, par contre, les capteurs ont été exposés dans des canalisations où le niveau d'eau fluctuait en fonction du volume d'eaux usées traitées par les STEP. Dans ces trois cas, les concentrations TWA déterminées étaient beaucoup plus faibles (6 à 24 fois) que les concentrations de PCBs dissous déterminées par prélèvement ponctuels. Ceci très probablement parce que les capteurs ont eu des contacts avec l'air durant les périodes où le volume d'eaux usées à traiter était faible (p.ex. pendant la nuit). Pour que les données mesurées par les capteurs dans les rejets soient exploitables lors de la phase d'imputation, l'installation des capteurs dans les rejets doit donc se faire dans des bassins qui, même lorsque le débit des eaux traitées est nul, conservent un niveau d'eau minimal (dans lequel les capteurs sont complètement immergés). Dans le cadre de l'inter-laboratoire

sur l'échantillonnage passif de polluants émergents organisé par le réseau NORMAN, les capteurs ont été exposés dans le bassin d'une STEP qui sert à mesurer le volume d'eaux traitées (Vrana et al., 2016). Un tel site est idéal puisque la hauteur d'eau est constante, les capteurs ne sont pas en contact avec l'air ni avec le fond de l'ouvrage et des données de débits sont disponibles (voir Figure 59).

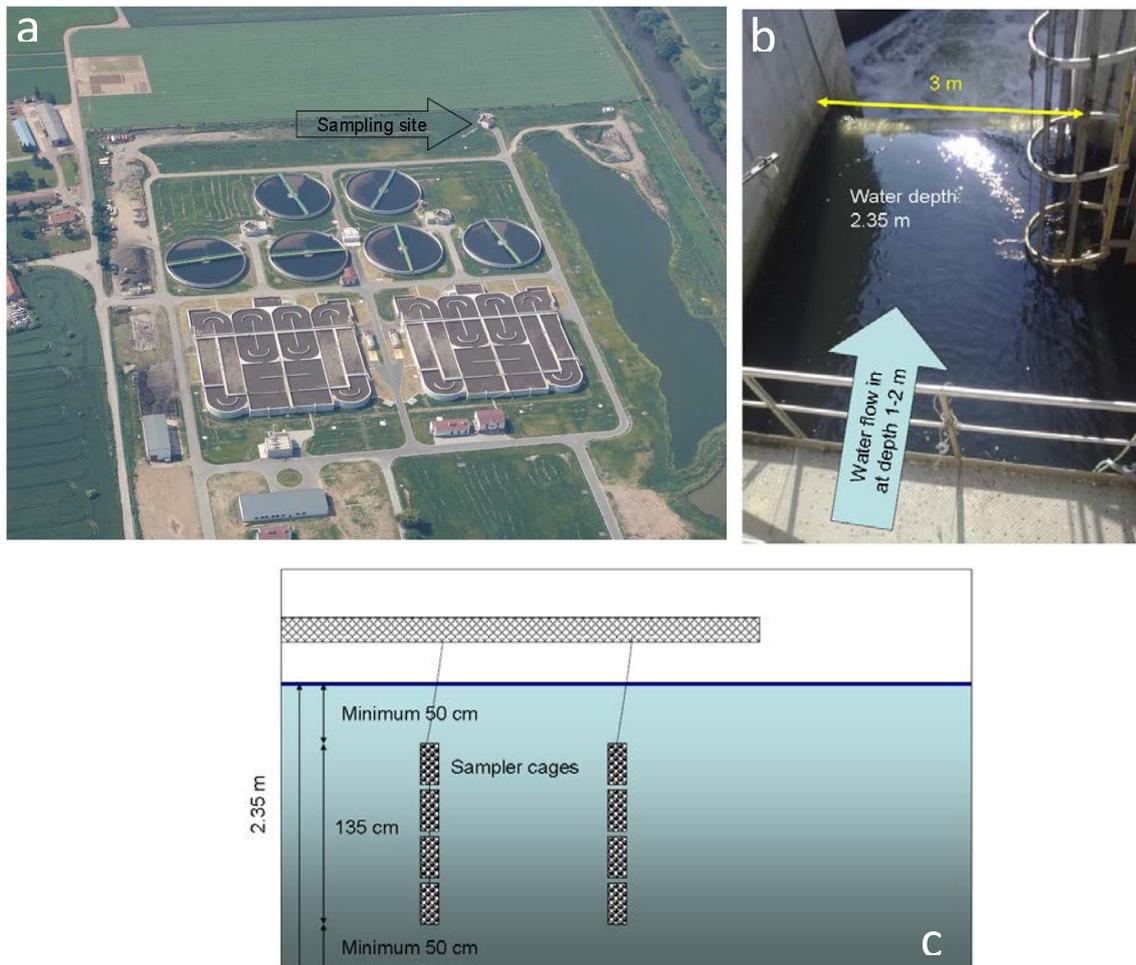


Figure 59 : Site d'échantillonnage sélectionné dans le cadre de l'inter-laboratoire réalisé par le réseau NORMAN en 2011 sur l'échantillonnage passif pour polluants émergents. (A) Vue aérienne de la STEP de Brno-Modrice et localisation du bassin d'effluent où les flux et volumes des eaux traitées sont mesurés (B) Bassin d'effluent dans lequel les capteurs ont été installés. (C) Schéma de la disposition des capteurs dans le bassin d'effluents. Tiré de Vrana et al. (2016).

Si de tels bassins sont présents, ils doivent être préférés aux canalisations. Pour les STEP, il ne faut toutefois pas oublier que l'eau provenant du déversoir d'orage ne transite (a priori) pas par de tels bassins. Dans le cas de la STEP de Bussigny par exemple, lors de la présente étude, les capteurs ont été placés à l'extrémité d'un canal (rectangle orange sur la Figure 60) qui collecte (a) les eaux traitées, (b) les eaux d'une surverse intermédiaire et (c) les eaux provenant du déversoir d'orage (flèches horizontales rouges). Si les capteurs sont placés uniquement dans le rejet des eaux traitées,

les eaux brutes ou partiellement traitées (rejetées par la STEP en temps de pluie ou lorsque certains dysfonctionnements obligent à « by-passer » certaines étapes de traitement) ne sont pas prises en compte. Or, ces eaux peuvent contenir de fortes concentrations de polluants lessivés par les eaux de pluie et le fait de ne pas les prendre en compte risque d'affecter la phase d'imputation. Dans le cas en question, il faudrait mettre au point une technique qui permette d'échantillonner les eaux brutes et les eaux partiellement traitées et/ou qui améliore l'échantillonnage dans le canal recoltant l'ensemble des eaux rejetées par la STEP.



Figure 60 : Le site d'échantillonnage sélectionné dans cette étude pour le rejet de la STEP de Bussigny (flèche orange horizontale) se situe à l'extrémité du canal (rectangle orange) recoltant les eaux traitées (a), les eaux d'une surverse intermédiaire (b) et les eaux provenant du déversoir d'orage (c).

Ainsi, même si dans certains cas des bassins équipés de trop-plein sont présents et représentent une excellente solution pour déployer les capteurs, il est nécessaire, pour tous les autres rejets, de mettre au point un dispositif qui puisse rapidement s'installer dans des canalisations et qui permette de maintenir un niveau d'eau minimal. Pour les canalisations circulaires, il pourrait s'avérer extrêmement pratique d'utiliser un tuyau PVC au bout duquel une pièce circulaire (p.ex. de 10 cm de haut) est fixée afin de retenir l'eau une fois que le tube est placé dans la canalisation (voir Figure 61). Les canalisations ayant souvent des diamètres standards, il est ainsi possible de préparer à l'avance un certain nombre de ces dispositifs. En réalisant une fente au sommet, cela assure que les dispositifs puissent être installés facilement. La rigidité du PVC devrait permettre au dispositif de rester en place. Toutefois, pour les rejets avec un fort débit, le même système de fixation que celui utilisé dans cette étude (cylindre + tiges filetées + écrous) pourrait être placé à l'intérieur du tuyau PVC pour assurer une bonne tenue. L'utilisation de joints silicones pour la fixation de la pièce circulaire permet d'assurer l'étanchéité et éviter les fuites d'eau. Des fils en acier pourraient être installés pour maintenir les capteurs à une hauteur qui les empêche d'avoir contact avec l'air et le fond du tuyau. Pour empêcher que trop de matières solides s'accumulent dans le tuyau de PVC, une pièce circulaire pourrait également être installée à l'autre bout du tube en PVC afin de maintenir les

matériaux en amont de celui-ci (Sapin, 2016, communications personnelles). Selon l'importance du débit des rejets et de la quantité de matière solide, une vérification de la bonne tenue du dispositif devrait être effectuée après quelques jours de déploiement. Pour les canalisations rectangulaires, un dispositif similaire pourrait être utilisé, mais nécessiterait probablement d'être fait sur mesure car les mensurations de de telles canalisations sont probablement moins standardisées que celles des canalisations circulaires.

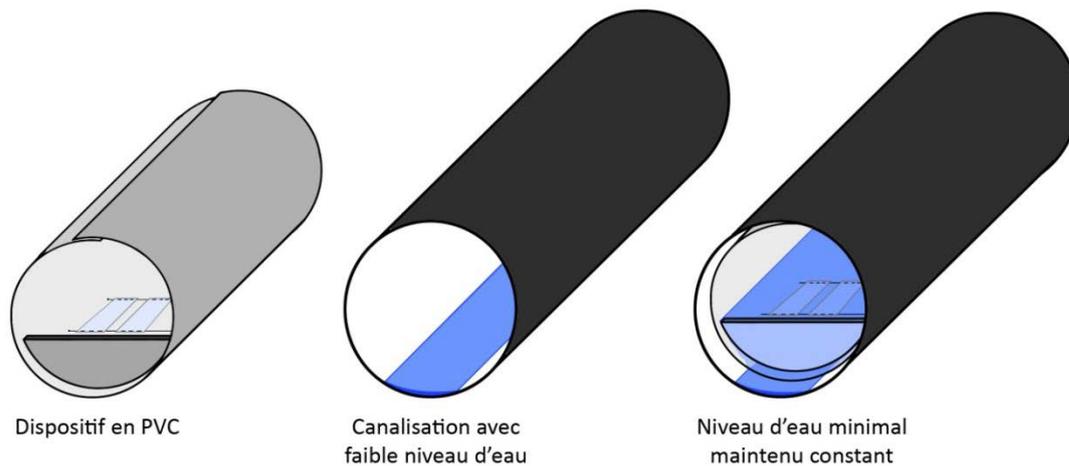


Figure 61 : Proposition d'un dispositif en PVC pouvant être installé dans les canalisations afin de maintenir un niveau minimal permettant aux capteurs passifs de ne pas rentrer en contact avec l'air ni avec le fond de la structure (Sapin, 2016, communication personnelles).

Un tel dispositif devrait permettre d'éviter toutes pertes de PRCs (ou iPCBs) dans l'air et ainsi considérablement augmenter la qualité des PRC- R_s déterminés. Toutefois, dans le cas de rejets pouvant être à sec pendant de longues périodes, un tel dispositif a également ses limites. En effet, l'eau accumulée peut s'évaporer et les capteurs peuvent rentrer en contact avec l'air. De plus, le fait que les capteurs soient dans l'eau contaminée alors que le débit est nul pendant plusieurs jours risque de provoquer des surestimations des concentrations TWA puisque les échanges entre l'eau et les capteurs, bien que faibles, ne seront pas nuls.

- **Potentiels transfert des PCBs entre la phase particulaire et la phase dissoute**

Dans ce travail de recherche, les augmentations de charge de PCBs révélées dans la rivière entre les sites amont et aval d'une source de pollution n'ont jamais pu être complètement expliquées par les charges de PCBs des rejets. Une hypothèse qui a été émise pour expliquer cela est que les PCBs de la phase particulaire présents dans les rejets (non mesurés par les capteurs) se soient désorbés lorsqu'ils sont arrivés dans la rivière (et aient alors été mesurés par les capteurs placés au site en aval). Des expériences supplémentaires doivent être réalisées pour mieux comprendre les processus impliqués lors ces déversements. Dans un premier temps, il est nécessaire de réaliser un échantillonnage passif et actif des eaux d'un rejet pour vérifier que les concentrations en PCBs

dissous mesurées avec les deux méthodes concordent. L'utilisation d'un échantillonneur automatique et la filtration/extraction d'une grande quantité d'eau en laboratoire est envisageable pour réaliser les mesures actives. Toutefois, comme discuté au chapitre 10.2.3, la méthode telle qu'elle a été utilisée dans ce travail de recherche n'est pas réellement appropriée pour un échantillonnage sur six semaines. Une possibilité d'amélioration serait de réaliser l'extraction sur phase solide avec plusieurs colonnes pour éviter que des centaines¹⁴⁵ de litres d'eau passent sur la même colonne. La méthode de filtration et extraction réalisée in-situ par Bogdal et al. (2010) pour la mesure des PCBs et PBDEs dans des eaux de surfaces et des rejets de STEP mériterait d'être testée. Dans leur étude, des grands volumes d'eau (125-800 L) ont été pompés (2-4 L min⁻¹) à travers des filtres GFF, pour extraire la phase particulaire, et à travers des mousses de polyuréthane (PUF), pour extraire la phase dissoute (les filtres et les mousses étant fixés sur un support en acier inoxydable). Une telle méthode permet d'éviter le transport de grandes quantités d'eau au laboratoire, de réduire l'adsorption des polluants hydrophobes sur les parois des bouteilles et de diminuer le nombre de manipulations. Pour l'appliquer sur le terrain pendant plusieurs semaines, il serait évidemment nécessaire de réduire le débit de pompage et de changer régulièrement les filtres GFF et les mousses PUF. Si les concentrations en PCBs dissous concordent, l'idéal serait, dans un second temps, d'échantillonner de façon active et passive dans le rejet et dans la rivière en amont et en aval du rejet. Un bilan de masses des PCBs dissous et particulaires pourrait alors être réalisé et de potentiels transferts de PCBs entre les phases pourraient être mis en évidence. Si l'hypothèse que des PCBs particulaires se dissolvent une fois arrivés dans la rivière se confirme, cela implique que la phase d'imputation nécessite un échantillonnage actif en plus de l'échantillonnage passif pour que le bilan de masses soit vérifié. Cela nécessite évidemment un grand investissement temporel et financier. Toutefois, selon l'importance de la pollution, un tel investissement peut se justifier étant donné qu'il peut permettre de déterminer si la source suspectée est la seule responsable ou non de la pollution.¹⁴⁶

¹⁴⁵ Vu que la concentration de certains congénères est beaucoup plus élevée dans les rejets que dans la rivière, un volume moins élevé que celui prélevé dans la rivière (p.ex. 203 L dans l'expérience n°7) est nécessaire pour obtenir une sensibilité similaire. Toutefois, comme les données de tous les iPCBs sont utilisées pour la phase d'imputation et que les concentrations de certains iPCBs sont du même ordre de grandeur dans la rivière et les rejets (voir p.ex. Figure 39), il est nécessaire d'échantillonner de très grands volumes également dans les rejets.

¹⁴⁶ Dans le cas où aucun transfert significatif des PCBs d'une phase à l'autre n'est observé, mais que les augmentations de charge de PCBs mises en évidence dans la rivière ne sont pas expliquées par les charges de PCBs du rejet, des mesures des sédiments et des berges devraient alors être entreprises. Ceux-ci peuvent en effet relâcher des PCBs par l'intermédiaire de mécanismes de désorption, de bioturbation, de convection de gaz ou d'érosion (Booij, et al., 1992 ; Larsson, 1983 ; Larsson et al., 1990 ; Urbaniak, 2007). Les bilans de masse devraient alors faire intervenir des taux de transports des PCBs depuis les sédiments jusqu'à l'eau (Larsson et al., 1990 ; Larsson and Södergren, 1987).

- **Relation entre la vitesse et l'absorption pour le SR**

Un des aspects novateurs de ce travail de recherche a été d'établir des relations entre la vitesse et l'absorption des iPCBs afin de proposer une « méthode sans PRCs » pour corriger l'impact de la vitesse de l'eau. Avec le LDPE, les corrections réalisées avec cette méthode se sont avérées excellentes et même meilleures que celle fournies par la « méthode avec PRCs ». Cette dernière a toutefois le grand avantage de fournir des estimations de concentrations aqueuses. Se priver des PRCs réduirait la portée des résultats d'une investigation. Il apparaît donc que les deux méthodes sont complémentaires et que leur utilisation conjointe permet d'augmenter la robustesse de l'approche. Pour les capteurs SR, malheureusement, la « méthode sans PRCs » sous-corrige l'impact de la vitesse. Une expérience supplémentaire devrait donc être réalisée avec le système de canaux afin de vérifier les relations entre la vitesse et l'absorption pour les capteurs SR. Il serait bénéfique de faire appel aux connaissances d'un hydrologue pour déterminer quelle distance est nécessaire pour que le profil de vitesse soit complètement développé dans un tel système de canaux. Effectivement, si les turbulences dues à l'entrée de l'eau dans les canaux sont encore significatives au niveau des capteurs, il est probable que la vitesse moyenne mesurée dans les canaux ne soit pas le seul facteur qui influence le transfert à travers la couche limite. Comme le montre la figure 62, lors des expériences avec les canaux, des vagues étaient visibles dans chaque canal. De façon surprenante, elles étaient plus prononcées à 1.9 cm s^{-1} (premier canal depuis le haut) qu'à 8 cm s^{-1} (deuxième canal depuis le haut). D'après Booi (2016, communication personnelles), il est probable qu'aux faibles vitesses, ces vagues aient davantage contribué au transfert de masse. Ceci pourrait donc expliquer pourquoi le facteur d'augmentation de l'absorption des PCBs en fonction de la vitesse ait été légèrement plus faible qu'en rivière. Notons qu'une meilleure compréhension des profils de vitesse dans le système de canaux serait également très utile pour étendre l'approche à d'autres composés. En effet, un tel système de canaux est fréquemment utilisé pour calibrer les capteurs pour les composés polaires et une bonne connaissance des conditions hydrodynamiques est donc requise (voir section B.3).

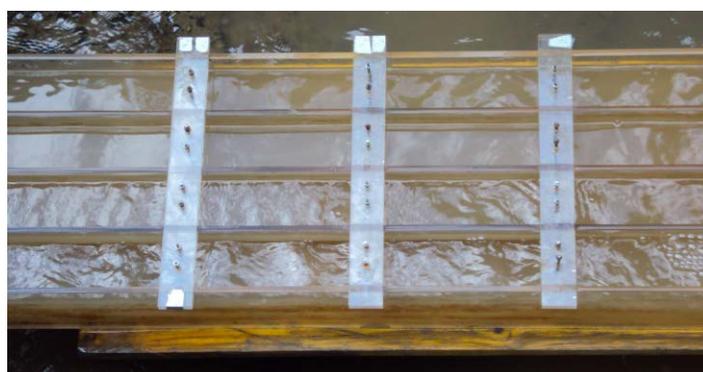


Figure 62 : Turbulences dans le système de canaux.

B.2 Extension de l'approche à d'autres polluants hydrophobes

Pour évaluer si l'approche développée pour les PCBs peut être étendue à d'autres composés, une façon judicieuse de procéder est de sélectionner, dans un premier temps, des composés qui sont également hydrophobes. En effet, de tels composés sont échantillonnés par partition par les polymères utilisés lors de cette étude (LDPE et SR) et il est attendu que leurs cinétiques d'absorption soient proches de celles des PCBs. Les PBDEs (voir description au chapitre 2.2) sont pris ici comme exemple pour discuter les défis que peut représenter l'extension de la méthode à d'autres composés hydrophobes. Il n'existe pour l'heure pas de normes légales définissant les valeurs maximales de PBDEs dans les poissons, mais en se basant sur les résultats des analyses de poisson du Lac Léman et sur une étude toxicologique (portant sur le PBDE 99), Ortelli et al. (2009) ont montré, en 2008, que la dose journalière tolérable de PBDE 99¹⁴⁷ pouvait être atteinte par la consommation d'environ 100 g de filet de perches provenant du Lac Léman. Les perches n'étant pas les poissons accumulant le plus les PBDEs et des concentrations similaires de PBDEs ayant été mesurées en 2012 (Edder et al., 2013), la problématique des PBDEs existe dans le lac Léman et ses affluents méritaient d'être investigués.

- **Sensibilité**

Un des premiers aspects à prendre en considération est l'**hydrophobicité des composés sélectionnés** et les conséquences de celle-ci sur la sensibilité de la méthode. Les iPCBs ont des log K_{ow} allant environ de 5.5 (trichloré) à 7.4 (heptachloré) alors qu'à nombre équivalent de bromes les PBDEs ont des log K_{ow} allant environ de 6.0 (tribromé) à 8.3 (heptabromé). Le PBDE 209 (qu'il serait très intéressant d'échantillonner car encore utilisé dans l'industrie)¹⁴⁸ a même un log K_{ow} de presque 10. Ainsi, **la proportion des PBDEs présents dans la phase dissoute de l'eau est encore plus faible que pour les PCBs**. A nombre équivalent de bromes, les K_{sw} des PBDEs sont également plus élevés que ceux des PCBs pour le LPDE et le SR (Sacks and Lohmann, 2012; ter Laak et al., 2008). Etant donné que le R_s diminue légèrement avec l'augmentation du log K_{sw} lorsque l'absorption est contrôlée par la WBL¹⁴⁹ (Rusina et al., 2010b), **il est donc attendu que les masses échantillonnées dans les capteurs soient plus faibles que les PCBs**. Lors de l'expérience n°7 de ce travail de recherche, les PBDEs 28, 47, 99, 100, 153 et 154 échantillonnés par les capteurs LDPE et SR déployés dans la rivière (v1 à v8) et les rejets (s1 et s2) ont été analysés en plus des PCBs. Les deux congénères les plus hydrophobes (PBDEs 153 et 154, log K_{ow} de 7.8) étaient dans la plupart des cas (resp. dans 60% et

¹⁴⁷ 0.26 ng par kilo de poids corporel et par jour.

¹⁴⁸ Notons, toutefois, que l'analyse du PBDE 209 requiert une colonne courte et inerte car sa rétention est grande et a tendance à se dégrader à haute température.

¹⁴⁹ L'hypothèse que l'absorption des PBDEs est contrôlée par la WBL est discutée après dans le texte.

70% des cas) en dessous de la LOQ (analytique)¹⁵⁰. En six semaines, la masse de chacun de ces deux congénères accumulée dans les capteurs (360 cm²) n'a pas dépassé 0.4 ng pour la rivière et 2.6 ng pour les rejets. Ces deux congénères n'ayant pas été détectés dans les contrôles de procédure et les blancs de terrain, l'amélioration de la sensibilité requiert d'augmenter la surface des capteurs et/ou le temps d'immersion¹⁵¹. Mentionnons toutefois que les études les plus récentes sur les poissons du Lac Léman ont montré que les PBDEs 47 et 99 représentaient près de 80% des sept à dix PBDEs analysés dans ces études (Cheaib et al., 2009; Edder et al., 2013; Ortelli et al., 2009). Bien qu'il soit toujours préférable d'analyser les PBDEs couvrant une large plage de log K_{OW} (possibilités de dégradation des congénères les plus bromés), le choix de prendre en compte ou non les PBDEs 153 et 154 devrait être pris en fonction des moyens qui peuvent/veulent être mis en œuvre pour l'investigation.

- **Caractère intégratif**

En se basant sur l'hydrophobicité des composés sélectionnés, il est également nécessaire d'évaluer si leur échantillonnage est intégratif ou s'il risque de ne plus l'être après six semaines. Les PBDEs ayant des log K_{OW} (et des log K_{SW}) plus grands que les PCBs, il est attendu que l'absorption des PBDEs 28, 47, 99, 100, 153 et 154 par les capteurs SR soit dans la phase linéaire. En effet, comme cela a été discuté au chapitre 9.3.1, l'échantillonnage de tous les iPCBs étaient très probablement intégratif dans le SR durant six semaines. Pour le LDPE, par contre, **il est attendu que les PBDEs les moins hydrophobes (PBDE 28 et 47) ne soient plus dans la phase linéaire après six semaines**. Le PBDE 28 a en effet un log K_{OW} proche du PCB 52 qui approchait l'équilibre après six semaines, alors que le PBDE 47 a un log K_{OW} proche du PCB 101 qui était très probablement dans la phase curviligne (chapitre 8.2.2). Cela a été confirmé par les résultats obtenus lors de l'expérience n°7. En effet, les ratios N_S SR/ N_S LDPE obtenus pour les PBDEs suivaient la même tendance que les ratios N_S SR/ N_S LDPE obtenus pour les PCBs (voir Figure 63). Le ratio du PBDE 28 était largement plus grand que 1 (indiquant donc qu'il approchait l'équilibre dans le LDPE) alors que le ratio du PBDE 47 était légèrement plus grand que 1 (indiquant qu'il se trouvait effectivement dans la phase curviligne). Notons que le ratio du PBDE 153 (log K_{OW} 7.7) était également supérieur à 1, mais que cela est explicable par les valeurs très proches des LOQ.

¹⁵⁰ En dessous de la plus faible concentration quantifiable par le GC/MS-MS (0.6 ng mL⁻¹).

¹⁵¹ Comme discuté après dans le texte, les PBDEs 153 et 154 sont encore dans la phase linéaire après six semaines d'échantillonnage. L'augmentation du temps d'immersion au-delà de six semaines conduirait donc à une augmentation de N_S.

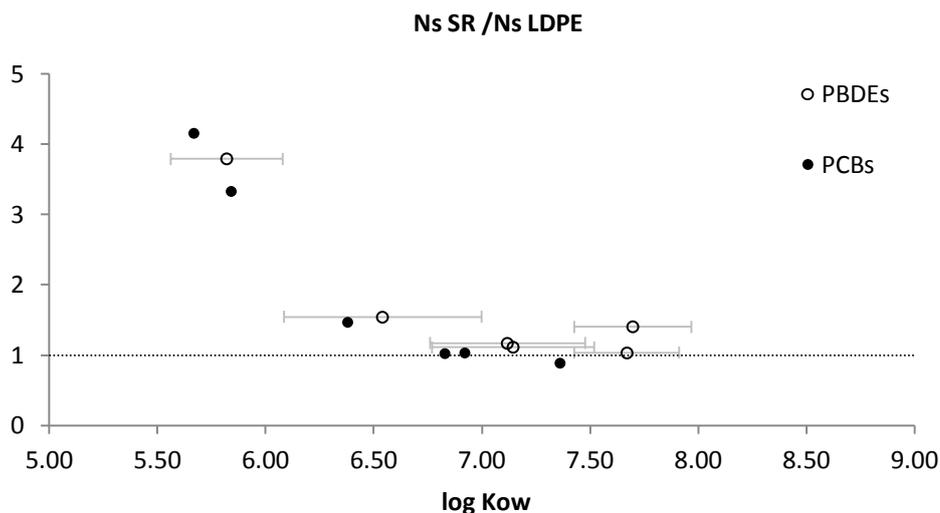


Figure 63 : Rapport moyen entre la masse de PCBs (cercles pleins) et de PBDEs (cercles ouverts) absorbée dans le SR et celle absorbée dans le LPDE en fonction du log K_{ow} lors de l'expérience n°7. Les grandes variations de valeurs de log K_{ow} trouvés dans la littérature pour les PBDEs sont représentées par les barres d'erreur.

• **Répétabilité**

Lorsque les composés sélectionnés sont très hydrophobes, les faibles concentrations présentes dans la phase dissoute des eaux de surfaces peuvent avoir pour conséquence une diminution de la répétabilité au sein des capteurs d'un même site. Lors de l'expérience n°7, les C_s obtenus pour les PBDEs 153 et 154 présentaient effectivement des RSD plus élevés que pour les autres congénères (voir Tableau 47). Notons aussi que le site v1 (en amont de la zone industrielle) présentait de très faibles concentrations de PBDEs et par conséquent des RSD plus élevés. Ceci est reflété dans le Tableau 47 par la diminution des RSD moyens lorsque les valeurs du site v1 ne sont pas incluses. Malgré cela, la répétabilité obtenue avec les capteurs passifs reste excellente étant donné les très faibles concentrations.

Tableau 47 : Ecart-types relatifs moyens (%) des C_s des PBDEs ($n = 3$) mesurés avec les capteurs LDPE et SR déployés dans la rivière (sites v1 à v8) et les rejets (s1 et s2) lors de l'expérience n°7.

		Ecart-type relatif moyen (%) des C_s des PBDEs					
		28	53	99	100	153	154
SR	Tous les sites	16%	10%	16%	14%	42%	28%
	Sans v1	16%	8%	10%	11%	23%	21%
LDPE	Tous les sites	26%	9%	10%	10%	29%	14%
	Sans v1	19%	9%	11%	10%	25%	15%

- **Contrôle de l'absorption des composés par la couche limite**

Les modèles de cinétiques d'absorption utilisés pour déterminer les concentrations TWA et corriger l'impact de la vitesse de l'eau (méthode avec PRCs) considèrent que l'absorption est contrôlée par la couche limite (WBL). Ainsi, lorsque de nouveaux composés sont sélectionnés, il est nécessaire de vérifier que la résistance au transport de ces composés à l'intérieur du polymère est suffisamment faible pour qu'il ne contrôle pas le transfert (Vrana et al., 2016). Autrement dit, il est nécessaire de vérifier que :

$$\frac{\delta_w}{D_w} \gg \frac{\delta_s}{D_s K_{sw}}$$

Les valeurs de D_w des différents composés peuvent être obtenues à partir de la relation avec MW établie par Schwarzenbach et al. (2003) (voir chapitre 4.4). Pour δ_w , des valeurs correspondant à des conditions de faibles et grandes turbulences peuvent être utilisées (p.ex. respectivement 500 et 10 μm , comme proposé par Narvaez Valderrama et al. (2016)). Les valeurs de δ_s sont déterminées à partir des données fournies par le fabricant des polymères. Les valeurs de D_s et K_{sw} sont le point critique puisque théoriquement, pour chaque composé sélectionné, des mesures de ces coefficients devraient être réalisées dans le LDPE et le SR. Les K_{sw} peuvent toutefois être estimées à partir de relations entre le $\log K_{sw}$ et le $\log K_{ow}$ proposées dans littérature. En ce qui concerne les PBDEs, Sacks and Lohmann (2012) proposent d'utiliser une relation adaptée de Lohmann and Muir (2010) pour le LDPE ($\log K_{sw} = 1.08 \log K_{ow} - 0.67$) alors que Narvaez Valderrama et al. (2016) proposent d'utiliser la relation établie par Smedes et al. (2009) pour le SR ($\log K_{sw} = 0.97 \log K_{ow} + 0.14$). Il est important de noter qu'il s'agit seulement d'estimations puisque (1) les valeurs ainsi déterminées dépendent largement de l'exactitude des $\log K_{ow}$ et que (2) ces relations ont été établies à partir de mesures faites sur des composés autres que les PBDEs. De telles estimations sont utiles pour évaluer si l'absorption est contrôlée par la WBL ou la membrane, par contre elles nécessitent d'être vérifiées en les comparant à des valeurs mesurées¹⁵² si elles veulent être utilisées pour déterminer les concentrations TWA (lorsque les capteurs ne sont plus dans le domaine linéaire)¹⁵³. Concernant les valeurs de D_s , Narvaez Valderrama et al. (2016) ont récemment fourni des valeurs mesurées pour les PBDEs dans le silicone AlteSil et le LDPE. Ces auteurs ont mis en évidence que D_s est beaucoup plus faible dans le LDPE que dans le SR (jusqu'à 6 unités de log). Ils ont également observé que,

¹⁵² Dans le cas du silicone AlteSil, les estimations des K_{sw} peuvent être vérifiées avec les mesures faites par Laak et al. (2008) pour les PBDEs 47, 99, 153, 183.

¹⁵³ Comme nous l'avons vu, les incertitudes des valeurs de K_{sw} des composés cibles ont un impact moindre sur l'exactitude des concentrations TWA lorsque l'échantillonnage est linéaire. Dans le domaine linéaire, ce sont avant tout les incertitudes des valeurs de K_{sw} des PRCs qui ont un impact sur les concentrations TWA

similairement aux PCBs, D_s diminue légèrement (0.2 unités de log) avec l'augmentation de MW (407 à 959 g mol^{-1}) dans le cas du silicone alors qu'il diminue beaucoup plus fortement (2.76 unités de log) dans le cas du LDPE (voir Figure 64). Ces observations sont extrêmement précieuses pour déterminer si l'absorption est contrôlée par la WBL ou la membrane. En effet, à cause des D_s beaucoup plus faibles dans le LDPE, la résistance au transfert de masse pour les PBDEs est beaucoup plus grande dans le LDPE que dans le SR (voir Figure 65). De plus, dans le cas du SR, comme D_s diminue moins vite que K_{SW} ne croît, la résistance dans le polymère diminue avec MW, alors que dans le cas du LDPE, comme D_s diminue plus vite que K_{SW} ne croît, la résistance dans le polymère augmente avec MW.

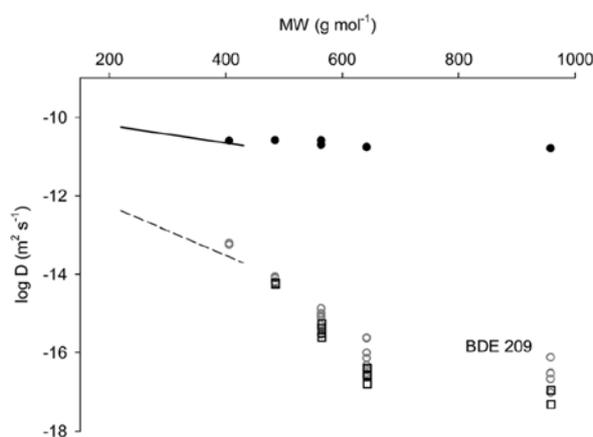


Figure 64 : Coefficients de diffusion des PBDEs (exprimés en log D) dans le silicone AlteSil (symboles remplis) et le LDPE (symboles vides) en fonction de MW. Les régressions obtenues par Rusina et al. (2010a) pour les PCBs dans le silicone (trait continu) et le LDPE (trait discontinu) sont également représentées. Tiré de Narvaez Valderrama et al. (2016).

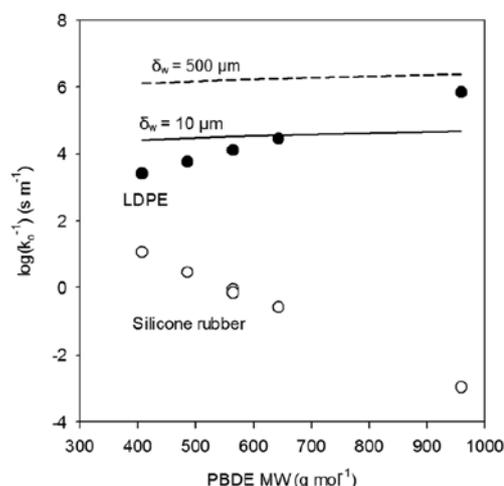


Figure 65 : Cercles : résistance au transfert de masse prédite dans le LDPE (100 μm d'épaisseur) et le silicone AlteSil (500 μm d'épaisseur) pour les PBDE lors d'un contrôle de l'absorption par le polymère. Lignes : résistance au transfert de masse lors d'un contrôle de l'absorption par la WBL. Tiré de Narvaez Valderrama et al. (2016).

Ainsi, dans le cas du SR, on peut admettre que l'absorption est contrôlée par la couche limite (WBL), quels que soient la vitesse de l'eau et les PBDEs considérés. Pour le LDPE¹⁵⁴, par contre, des modèles tenant compte du contrôle de la membrane et de la WBL devraient être utilisés. De cette évaluation, il ressort que l'utilisation des bandelettes SR, contrairement aux bandelettes LDPE, permet d'assurer que les conditions requises pour appliquer la « méthode avec PRCs » sont remplies. Il est toutefois attendu que la principale limitation de la « méthode avec PRCs » mise en évidence pour les PCBs (sur-correction de l'impact de la vitesse en cas de grandes différences due aux incertitudes des

¹⁵⁴ Le LDPE utilisé dans la présente étude a une épaisseur de 50 μm alors que celui utilisé par Narvaez Valderrama et al. (2016) avait une épaisseur de 100 μm . Il est donc attendu que la résistance au transfert de masse soit légèrement plus faible dans le LDPE de cette étude. Toutefois, cela ne change pas les conclusions de cette évaluation pour le LDPE : la résistance au transfert dans le polymère et la couche limite sont du même ordre de grandeur.

valeurs de K_{sw}) soit également observable pour les PBDEs. L'application de la « méthode avec PRCs » aux concentrations mesurées lors de l'expérience n°7 (voir annexe 12.8) confirme effectivement cela. En ce qui concerne la « méthode sans PRCs », des expériences supplémentaires devraient être réalisées pour établir des relations entre l'absorption des PBDEs et la vitesse de l'eau. En effet, bien que l'absorption des PBDEs soit relativement proche de celles des PCBs (voir Figure 63), il paraît risqué d'utiliser les facteurs de correction obtenus pour les PCBs car la résistance au transfert dans LDPE pour les deux types de composés n'est pas la même pour une valeur similaire de K_{ow} , K_{sw} ou D_s (pour le SR la « méthode sans PRCs » nécessite de toute façon des expériences supplémentaires).

- **Aspects liés à l'identification**

Pour finir, lors de l'extension de l'approche à d'autres composés hydrophobes, il est nécessaire d'évaluer quels effets peuvent avoir les propriétés des sources de pollution potentielles et des composés sélectionnés sur les conditions d'*unicité* et de *constance* des caractéristiques retenues pour les comparaisons trace-sources. Pour les PBDEs, dont une grande proportion des émissions est due aux rejets de stations d'épuration (Melymuk et al., 2014), une grande similarité est attendue par rapport aux PCBs. Toutefois, il est attendu que la *constance* de la caractéristique de « situation géographique » soit légèrement plus faible qu'avec les PCBs puisque les PBDEs s'adsorbent encore davantage sur la matière solide.

B.3 Extension de l'approche aux polluants polaires

Si l'approche veut être étendue aux composés polaires, le premier défi se situe au niveau de la méthode de détection. En effet, contrairement aux composés hydrophobes qui sont échantillonnés par partition dans les polymères (p.ex. LDPE et SR), les composés polaires sont échantillonnés par des phénomènes d'adsorption ou d'échanges d'ions dans la phase réceptrice¹⁵⁵ (Mills et al., 2014). La principale conséquence est que, contrairement aux capteurs pour composés hydrophobes¹⁵⁶, **il n'a pour l'heure pas été possible d'établir de modèles pour relier R_s aux propriétés physicochimiques des polluants** (tels que le log K_{ow} ou MW) dans le cas des capteurs pour composés polaires (Moschet et al., 2015; Petrie et al., 2016). La compréhension des interactions gouvernant les échanges entre l'eau et la phase réceptrice est rendue encore plus complexe par l'utilisation fréquente d'une membrane de diffusion pour couvrir la phase réceptrice.¹⁵⁷ Cette membrane (indispensable lorsque la phase réceptrice est sous forme de poudre) est utilisée pour prolonger la phase intégrative des capteurs polaires (Charriau et al., 2016; Shaw et al., 2009)¹⁵⁸. Toutefois, certains polluants s'accumulent dans la membrane. Ceci entraîne un retard dans le transfert vers la phase réceptrice dont il faut également tenir compte lors de la modélisation des échanges (Vermeirssen et al., 2012). Ainsi, tant que les interactions gouvernant les échanges entre l'eau et la phase réceptrice ne sont pas mieux comprises, si les concentrations TWA veulent être estimées, il y a **nécessité de calibrer les capteurs polaires pour tous les composés cibles** (afin de déterminer le R_s de chaque composé cible dans le type de capteur utilisé).

Une autre question clé est de savoir comment tenir compte de l'impact des conditions environnementales dans le cas des capteurs polaires. En effet, les cinétiques d'échanges dans le cas de ces capteurs ne sont pas isotropiques (Vermeirssen et al., 2013). Ainsi, bien que certains auteurs aient montré que les PRCs peuvent améliorer dans une certaine mesure les concentrations TWA déterminées à l'aide des capteurs (Carpinteiro et al., 2016; Mazzella et al., 2010), **les connaissances théoriques ne sont pas suffisantes pour développer une approche robuste avec les PRCs** (Vermeirssen et al., 2013). Cela implique que les conditions dans lesquelles les calibrations sont

¹⁵⁵ La poudre Oasis HLB (hydrophilic-liphophilic balance) et les disques Empore SDB-RPS (styrenedivinybenzen-reverse phase sulfonated) ou SDB-XC (styrenedivinybenzene-exchange) sont des exemples de phases réceptrices souvent utilisées pour les capteurs polaires (Harman et al., 2012; Charriau et al., 2016; Morin et al., 2012).

¹⁵⁶ Comme nous l'avons vu au chapitre 4.4.1, avec des polymères, les R_s ont pu être reliés aux propriétés physicochimiques telles que K_{SW} , MW, V_{LeBas} (Rusina et al., 2010b; Booij and Smedes, 2010).

¹⁵⁷ La membrane la plus utilisée pour les composés polaires est la membrane polyethersulfone (PES, 0.1-0.2 μm de taille de pore, 40-146 μm d'épaisseur), bien que d'autres matériaux aient été testés (Charriau et al., 2016; Harman et al., 2012).

¹⁵⁸ Shaw et al. (2009) ont par exemple reporté une augmentation de la phase linéaire de 10 à 30 jours entre des disques SDB-RPS sans membrane et des disques SDB-RPS couverts d'une membrane PES. Notons que cela a également conduit à une diminution du R_s d'un facteur 2.5 à 3.5.

réalisées doivent être proches de celles attendues sur le terrain. Pour ce faire, des **calibration in-situ** peuvent être faites, mais nécessitent que les composés cibles soient présents dans la rivière pendant toute la durée de la calibration et ce à des concentrations aqueuses qui ne fluctuent pas trop (Moschet et al., 2015). Les calibrations peuvent également être réalisées dans un **système contrôlé** (p.ex. le système de canaux décrit par Vermeirssen et al. (2008)) en essayant de reproduire les conditions attendues in-situ.

Quelle que soit la méthode de calibration utilisée, il faut trouver un moyen de vérifier que les conditions sont les mêmes lors de la calibration et du déploiement, et lorsque ce n'est pas le cas d'appliquer une correction. Certains auteurs ont proposé de **co-déployer des capteurs hydrophobes chargés en PRCs** lors des calibrations et sur le terrain pour observer des différences de dissipation des PRCs (Shaw et al., 2009). D'autres auteurs ont proposé de **co-déployer du plâtre de sulfate de calcium décahydraté** et d'observer sa dissolution (Harman et al., 2012). Pour pouvoir pleinement exploiter ces méthodes, des calibrations dans différentes conditions environnementales doivent être réalisées. Une méthode qui pourrait s'avérer très intéressante est d'**utiliser une large couche de gel de diffusion** dans laquelle la résistance au transfert est dominée par cette couche (diffusive gradients in thin-films for organics, o-DGT). Ainsi, les cinétiques ne sont plus contrôlées par la WBL et l'influence des paramètres environnementaux (spécialement de la vitesse) est largement réduite (Chen et al., 2012; Chen et al., 2013). Les concentrations aqueuses peuvent être déterminées si les coefficients de diffusion des polluants dans le gel sont connus. Ces différentes méthodes nécessitent encore d'être développées mais offrent de belles perspectives de recherche.

Le **second défi** de l'extension de l'approche aux composés polaires est celui de la définition de la source. En effet, si pour les composés hydrophobes tels que les PCBs et les PBDEs les investigations de sources ponctuelles devraient permettre d'identifier les sources responsables des contaminations les plus importantes, tel n'est pas le cas pour certains polluants polaires. En effet, pour les pesticides par exemple, les rejets sont typiquement diffus ou, du moins, le point d'entrée dans l'environnement est beaucoup moins bien défini que dans le cas des polluants hydrophobes. Cela implique que les sites amont et aval doivent être séparés de distances beaucoup plus grandes que dans le cas de rejets ponctuels¹⁵⁹ (voir par exemple ce qui a été réalisé par Carpinteiro et al. (2016)). La condition d'*unicité* de la caractéristique de *situation géographique* est donc largement réduite et le facteur de réduction de la phase de localisation n'est que modéré. En cas d'augmentation de charge de polluants, ce sont tous les rejets des terrains agricoles présents entre les sites amont et aval qui

¹⁵⁹ Ceci ne pose pas de problème de *constance* comme dans le cas des polluants hydrophobes puisque les composés polaires n'ont pas tendance à s'adsorber sur la matière solide.

doivent être considérés comme sources potentielles. Cette information serait toutefois déjà intéressante pour les autorités qui pourraient prendre des mesures auprès des agriculteurs et évaluer l'efficacité de celles-ci. Dans un futur proche, c'est ce que pourrait être amené à faire le département fédéral de l'économie, de la formation et de la recherche (DEFR) qui a mis récemment en place un plan d'action visant à la réduction des risques et à l'utilisation durable des produits pesticides.

CONCLUSION

En Suisse, des études récentes ont montré que les concentrations de micropolluants mesurées dans certains cours d'eau pouvaient expliquer les déficits mis en évidence en termes de diversité des espèces (Kunz et al., 2016). En plus de problèmes environnementaux, la contamination de l'environnement aquatique par les micropolluants a des conséquences sur la sécurité sanitaire (consommation de produits issues de la pêche) et sur l'économie (pêche professionnelle et tourisme pêche). Par les modifications récentes de l'OEaux, la Suisse montre qu'elle est consciente de la problématique des micropolluants et, en tant que « château d'eau » de l'Europe, qu'elle prend au sérieux ses responsabilités envers les pays qui l'entourent. Pour améliorer la qualité des cours d'eau et remplir les exigences des dispositions légales, la Suisse et les différents Etats doivent pouvoir compter sur des outils et des méthodologies efficaces pour identifier les sources de pollution. Dans ce travail de recherche, pour évaluer la contribution d'une approche forensique de l'investigation de sources de pollution dans les rivières, les PCBs ont été sélectionnés comme « polluants modèles ». Ces polluants organiques persistants représentent une problématique toujours très actuelle, puisque que malgré leur interdiction depuis les années 1980, leur présence dans l'environnement a conduit à des interdictions récentes de consommation de certaines espèces de poissons dans les eaux de surface suisses et européennes.

Le processus d'identification des sources de pollution a été assimilé à un processus de réduction faisant intervenir une phase de localisation et une phase d'imputation. Afin de proposer une approche qui puisse être applicable en routine (approche simple et rapide) et qui minimise les erreurs (faibles taux de faux positifs et négatifs), les aspects liés à la *détection* des PCBs et à l'*identification* des sources de pollution ont été évalués en les considérant toujours comme interconnectés. En effet, il s'est avéré que la définition de la source¹⁶⁰ et le choix des caractéristiques pour les comparaisons traces-source¹⁶¹ ont influencé le choix de la matrice environnementale et de la technique d'échantillonnage. Le fait de vouloir investiguer les rejets actuels de PCBs a effectivement fait apparaître que l'eau était la matrice environnementale la plus appropriée. Contrairement au biote et aux sédiments, elle permet de mettre en évidence des rejets de PCBs au moment de l'échantillonnage (sources actuelles de pollution et non « historiques ») et les caractéristiques qui en sont extraites remplissent beaucoup mieux les conditions d'*unicité* et de

¹⁶⁰ « Rejet de PCBs provenant d'un site pollué, contaminant fréquemment une rivière et délimitable géographiquement »

¹⁶¹ « situation géographique », « charge de chaque PCB » et « profils des PCBs »

constance que les caractéristiques extraites des deux autres matrices. En effet, l'accumulation des PCBs dans les sédiments est influencée par leur inhomogénéité et les phénomènes complexes impliqués. L'accumulation des PCBs dans le biote, quant à elle, est influencée par des paramètres biologiques. De plus, certains organismes se déplacent. En ce qui concerne la technique d'échantillonnage, les méthodes actives se sont avérées être incompatibles avec les très faibles concentrations de PCBs et leurs possibles fluctuations dans le temps. Leur utilisation impliquerait effectivement de déployer des échantillonneurs automatiques (lourds, onéreux et nécessitant de l'énergie) aux nombreux sites définis lors d'une investigation de sources et de régulièrement transporter des dizaines, voire des centaines, de litres d'eau au laboratoire. Les capteurs passifs ont été retenus car ils permettent de surmonter ces limitations grâce à la concentration des PCBs in-situ et à l'intégration des PCBs provenant d'événements de pollution épisodiques. De plus, ils ne requièrent pas d'énergie et peuvent être déployés à des sites difficiles d'accès.

Les capteurs monophasiques en LDPE et SR se sont avérés être les plus appropriés pour une investigation en rivière¹⁶². Ces capteurs ont tous deux montré une sensibilité, une répétabilité et une flexibilité excellentes qui ont confirmé qu'ils permettaient de surmonter les principales limitations rencontrées avec l'échantillonnage actif. Alors que le SR s'est révélé être très résistant et intégratif sur les six semaines d'échantillonnage, le LDPE a montré une faible résistance lorsqu'il était exposé à de grandes vitesses ainsi qu'une perte de caractère intégratif pour les PCBs les moins hydrophobes. Ces deux désavantages (combinés au fait que le LDPE perd plus facilement des composés absorbés dans le polymère si le capteur entre en contact avec l'air) ont conduit à suggérer l'utilisation des capteurs SR pour les investigations de sources de PCBs en rivières. Le co-déploiement d'un capteur LDPE à chaque site a toutefois été recommandé pour confirmer les résultats obtenus avec le SR.

Une très grande part de ce travail de recherche a été consacrée à la principale limitation des capteurs passifs pour l'investigation de sources de pollution en rivière, à savoir l'impact de la vitesse de l'eau (turbulences) sur l'absorption des polluants. Dans le but de déterminer quelle méthode de correction de cet impact offre le meilleur compromis entre simplicité (utilisation en routine) et efficacité (minimisation des taux de faux positifs et négatifs), des méthodes avec et sans PRCs ont été évaluées. Cette évaluation a été réalisée dans un système de canaux, puis en rivière, et a permis de révéler les forces et faiblesses des deux méthodes et leurs implications pour la phase de localisation (mise en évidence d'augmentations de charges et/ou de différences de profils de PCBs dans la rivière) et la phase d'imputation (imputation de ces augmentations et différences aux rejets suspectés). La

¹⁶² Les capteurs SPMD présentent une extraction plus complexe pour un apport négligeable (selon la littérature) et le capteur MESCO est trop fragile et pas suffisamment sensible pour une telle application (comme l'ont montré les expériences préliminaires réalisées dans ce travail).

correction de l'impact de la vitesse s'est avérée très bonne lorsque la « méthode sans PRCs » était utilisée avec le LDPE alors qu'elle sous-estime l'impact de la vitesse avec le SR. La « méthode avec PRCs » offre de de grands avantages par rapport à la « méthode sans PRCs » (possibilité de déterminer les PRC- R_s qui sont des « facteurs de correction intégratifs » et possibilité d'estimer des concentrations aqueuses), mais a montré quelques limitations lors de grandes différences de vitesse entre sites. En se basant sur cette évaluation, des recommandations ont été faites afin que l'approche puisse être utilisée en prenant en compte les trois principales limitations actuelles. Ces limitations, les recommandations pour y faire face ainsi que les perspectives de solutions proposées, sont les suivantes :

1) Lors de grandes différences de vitesse entre les sites, la « méthode avec PRCs » provoque une sur-correction de l'impact de vitesse. Cette sur-correction est due à l'incertitude des valeurs de K_{sw} des PRCs. Elle s'amplifie quand de faibles vitesses sont impliquées dans les comparaisons car les PRCs les plus légers (pour lesquels seules des valeurs modélisées des K_{sw} sont disponibles) ont un poids plus grand lors de la détermination des PRC- R_s . Lors du déploiement des capteurs SR, il est donc indispensable d'éviter autant que possible (1) les grandes différences de vitesse entre les sites et (2) les faibles vitesses ($< 10 \text{ cm s}^{-1}$). De plus, si les moyens le permettent, le co-déploiement d'un capteur LDPE permet d'utiliser la « méthode sans PRCs » pour vérifier les résultats obtenus avec le SR. L'amélioration des performances de la « méthode avec PRCs » dépendra de la disponibilité des valeurs mesurées de K_{sw} pour les PRCs légers et de l'augmentation générale de la précision des valeurs de K_{sw} de tous les PRCs. La détermination (aisée) et l'utilisation des coefficients de partition polymère-polymère pourraient s'avérer être une excellente option pour repérer les inconsistances et erreurs systématiques existant au sein des valeurs de K_{sw} publiées jusqu'à maintenant. L'amélioration de la « méthode sans PRCs » pour le SR (en réalisant des expériences supplémentaires pour déterminer l'influence de la vitesse sur l'absorption) pourrait également permettre de vérifier les résultats obtenus avec les PRCs sans nécessiter le co-déploiement de capteurs LDPE.

2) Les charges de PCBs mesurées dans les rejets sont souvent sous-estimées. Cette sous-estimation est principalement due au fait que les PRCs (voire les PCBs absorbés depuis le début de l'immersion) peuvent se dissiper dans l'air si les capteurs y sont exposés lors d'une diminution du niveau d'eau dans les rejets. Lors du déploiement des capteurs, il est donc indispensable d'installer les capteurs à un emplacement où ils seront immergés pendant l'entier de la période d'échantillonnage. Cela n'est toutefois pas possible pour tous les rejets et la mise au point d'un dispositif qui peut rapidement s'installer dans des canalisations et qui permet de maintenir un niveau d'eau minimal a été proposé comme perspective de solutions pour éviter la dissipation des PRCs et PCBs dans l'air.

3) Le bilan de masses des PCBs dissous entre le rejet et la rivière est difficile à vérifier. Les capteurs passifs ont le grand avantage de mesurer la fraction dissoute (biodisponible) de PCBs¹⁶³ qui offre une relation directe avec l'écotoxicité et qui est donc plus appropriée que la concentration totale pour évaluer la qualité de l'eau (Brack et al., 2017). Cette étude a toutefois révélé que pour la phase d'imputation, la prise en compte des PCBs particulaires est peut-être nécessaire afin de tenir compte des transferts de PCBs entre les deux phases. Pour l'heure, des échantillons ponctuels des rejets peuvent être réalisés pour déterminer la concentration des PCBs particulaires (ou l'estimer en fonction de la concentration des matières en suspension) et fournir des estimations de l'entier de la charge de PCBs rejetée. Les phénomènes se produisant lors de l'arrivée des rejets dans la rivière doivent néanmoins être davantage étudiés pour déterminer dans quelle mesure l'échantillonnage passif doit être complété par des mesures systématiques des PCBs particulaires.

Pour l'ensemble du processus d'identification, et en particulier pour la phase d'imputation, l'importance des moyens mis en œuvre doit être évaluée en fonction du destinataire de l'information de l'identification. Si l'information est utilisée comme **soutien à l'enquête**, il n'est pas probablement pas proportionné de mettre en branle tous les analyses nécessaires pour exclure toute autre source potentielle (individualisation). La phase de localisation à elle seule peut, en effet, déjà fournir des informations rapides et extrêmement utiles pour un enquêteur. Il peut en aller autrement si l'information d'identification est utilisée comme **élément de preuve** (au tribunal). En effet, l'assainissement de sites contaminés peut atteindre plusieurs centaines de millions de francs suisses¹⁶⁴. Pour que la pollution de l'environnement aquatique puisse être attribuée au responsable et que tout ou partie des frais d'assainissement soient pris en charge par les responsables de la pollution, des budgets plus conséquents peuvent sans doute être attribués à l'investigation.

Ainsi, aussi longtemps que les destinataires (ou, autrement dit, les mandants) sont renseignés sur les forces et les limitations de l'approche développée dans ce travail et pour autant que les recommandations émises soient suivies, l'approche peut être utilisée en routine. Elle offre une base solide, à partir de laquelle des améliorations concrètes ont été proposées et que de futurs travaux de recherche devraient pouvoir apporter sans que cela ne requière un temps disproportionné. De plus, en se basant sur cette approche, il est beaucoup plus aisé d'identifier les défis à relever pour investiguer les sources d'autres types de composés chimiques.

¹⁶³ Ce travail de recherche a montré que les concentrations TWA étaient des estimations acceptables des $C_{W,dissous}$ obtenues après filtration et extraction des échantillons d'eau prélevés par un préleveur automatique.

¹⁶⁴ <http://www.bafu.admin.ch/altlasten/13660/16147/16202/index.html?lang=fr>

Bibliographie

- Abegglen, C., Siegrist, H., 2012. Micropolluants dans les eaux usées urbaines. Etape de traitement supplémentaire dans les stations d'épuration. Office fédéral de l'environnement (OFEV), Berne
Connaissance de l'environnement n° 1214, 87.
- Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A., Bergman, Å., 2003. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environment International* 29, 683-689.
- Alford-Stevens, A.L., 1986. Analyzing PCBs. *Environmental Science & Technology* 20, 1194-1199.
- Allan, I.J., Booij, K., Paschke, A., Vrana, B., Mills, G.A., Greenwood, R., 2009. Field performance of seven passive sampling devices for monitoring of hydrophobic substances. *Environmental Science and Technology* 43, 5383-5390.
- Allan, I.J., Booij, K., Paschke, A., Vrana, B., Mills, G.A., Greenwood, R., 2010. Short-term exposure testing of six different passive samplers for the monitoring of hydrophobic contaminants in water. *Journal of Environmental Monitoring* 12, 696-703.
- Ballschmitter, K., Zell, M., 1980. Analysis of polychlorinated biphenyl (PCB) by glass capillary gas chromatography – Composition of Technical Aroclor-PCB and Clophen-PCB Mixtures. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, 20-31.
- Baltussen, Cramers, Sandra, 2002. Sorptive sample preparation - a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 373, 3-22.
- Baltussen, E., Sandra, P., David, F., Cramers, C., 1999. Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles. *Journal of Microcolumn Separations* 11, 737-747.
- Bartkow, M.E., Jones, K.C., Kennedy, K.E., Holling, N., Hawker, D.W., Müller, J.F., 2006. Evaluation of performance reference compounds in polyethylene-based passive air samplers. *Environmental Pollution* 144, 365-370.
- Batley, G.E., 1999. Quality Assurance in Environmental Monitoring. *Marine Pollution Bulletin* 39, 23-31.
- Belles, A., Pardon, P., Budzinski, H., 2014. Development of an adapted version of polar organic chemical integrative samplers (POCIS-Nylon). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 406, 1099-1110.
- Berg, M.V.d., Birnbaum, L., Bosveld, A.T.C., Brunström, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J.P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S.W., Kubiak, T., Larsen, J.C., Leeuwen, F.X.R.v., Liem, A.K.D., Nolt, C., Peterson, R.E., Poellinger, L., Safe, S., Schrenk, D., Tillitt, D., Tysklind, M., Younes, M., Wærn, F., Zacharewski, T., 1998. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife. *Environmental Health Perspectives* 106, 775-792.
- Berg, M.V.d., Birnbaum, L.S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, S., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., Peterson, R.E., 2006. The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds. *Toxicological Sciences*, 93, 223-241.
- Besson, L., 2016. Inférence de source de traces d'essence retrouvées dans des débris d'incendie: Evaluation de la contribution de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à rapport isotopique. Thesis, University of Lausanne, Lausanne
- Bicchi, C., Cordero, C., Liberto, E., Rubiolo, P., Sgorbini, B., David, F., Sandra, P., 2005. Dual-phase twisters: A new approach to headspace sorptive extraction and stir bar sorptive extraction. *Journal of Chromatography A* 1094, 9-16.
- Birch, H., Gouliarmou, V., Holten Lützhøft, H.-C., Mikkelsen, P.S., Mayer, P., 2010. Passive Dosing to Determine the Speciation of Hydrophobic Organic Chemicals in Aqueous Samples. *Analytical Chemistry* 82, 1142-1146.

- Blanchard, M., Teil, M.J., Ollivon, D., Legenti, L., Chevreuril, M., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France). *Environmental Research* 95, 184-197.
- Bogdal, C., Scheringer, M., Schmid, P., Bläuenstein, M., Kohler, M., Hungerbühler, K., 2010. Levels, fluxes and time trends of persistent organic pollutants in Lake Thun, Switzerland: Combining trace analysis and multimedia modeling. *Science of The Total Environment* 408, 3654-3663.
- Booij, K., Achterberg, E.P., Sundby, B., 1992. Release rates of chlorinated hydrocarbons from contaminated sediments. *Netherlands Journal of Sea Research* 29, 297-310.
- Booij, K., Hofmans, H.E., Fischer, C.V., Van Weerlee, E.M., 2003. Temperature-Dependent Uptake Rates of Nonpolar Organic Compounds by Semipermeable Membrane Devices and Low-Density Polyethylene Membranes. *Environmental Science & Technology* 37, 361-366.
- Booij, K., Sleiderink, H.M., Smedes, F., 1998. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17, 1236-1245.
- Booij, K., Smedes, F., 2010. An Improved Method for Estimating in Situ Sampling Rates of Nonpolar Passive Samplers. *Environmental Science & Technology* 44, 6789-6794.
- Booij, K., Smedes, F., van Weerlee, E.M., 2002. Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere* 46, 1157-1161.
- Booij, K., Vrana, B., Huckins, J.N., 2007. Chapter 7 Theory, modelling and calibration of passive samplers used in water monitoring. in: R. Greenwood, G.M., Vrana, B. (Eds.). *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, pp. 141-169.
- Brack, W., Dulio, V., Ågerstrand, M., Allan, I., Altenburger, R., Brinkmann, M., Bunke, D., Burgess, R.M., Cousins, I., Escher, B.I., Hernández, F.J., Hewitt, L.M., Hilscherová, K., Hollender, J., Hollert, H., Kase, R., Klauer, B., Lindim, C., Herráez, D.L., Miège, C., Munthe, J., O'Toole, S., Posthuma, L., Rüdél, H., Schäfer, R.B., Sengl, M., Smedes, F., van de Meent, D., van den Brink, P.J., van Gils, J., van Wezel, A.P., Vethaak, A.D., Vermeirssen, E., von der Ohe, P.C., Vrana, B., 2017. Towards the review of the European Union Water Framework management of chemical contamination in European surface water resources. *Science of The Total Environment* 576, 720-737.
- Braun, C., Gälli, R., Leu, C., Munz, N., Schindler Wildhaber Y., Strahm, I., Wittmer, I., 2015. Micropolluants dans les cours d'eau provenant d'apports diffus. Analyse de la situation. Office fédéral de l'environnement, Berne. *Etat de l'environnement n° 1514*, 80.
- Broséus, J., 2013. Etude de l'approvisionnement d'une banque de données avec les résultats provenant de méthodes analytiques différentes dans le cadre du profilage chimique de produits stupéfiants Thesis, University of Lausanne, Lausanne
- Brown, R.S., Akhtar, P., Åkerman, J., Hampel, L., Kozin, I.S., Villerius, L.A., Klamer, H.J.C., 2001. Partition Controlled Delivery of Hydrophobic Substances in Toxicity Tests Using Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) Films. *Environmental Science & Technology* 35, 4097-4102.
- Bruemmer, J., Falcon, R., Greenwood, R., Mills, G.A., Hastie, C., Sparham, C., van Egmond, R., 2015. Measurement of cyclic volatile methylsiloxanes in the aquatic environment using low-density polyethylene passive sampling devices using an in-field calibration study – Challenges and guidance. *Chemosphere* 122, 38-44.
- Carpinteiro, I., Schopfer, A., Estoppey, N., Fong, C., Grandjean, D., De Alencastro, L.F., 2016. Evaluation of performance reference compounds (PRCs) to monitor emerging polar contaminants by polar organic chemical integrative samplers (POCIS) in rivers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 408, 1067-1078.
- CE, 2002. Doc. 2002/657/EC. Commission decision implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results. in: Commission, E. (Ed.), Belgium
- Champhod, C., 2013. Overview and Meaning of Identification/Individualization. in: J.A., S., P.J., S., MA, W. (Eds.). *Encyclopedia of Forensic Sciences*, pp. 303-309.

- Champos, C., Lennard, C., Margot, P., Stoilovic, M. (Eds.), 2004. Fingerprints and Other Ridge Skin Impressions. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- Charriau, A., Lissalde, S., Poulier, G., Mazzella, N., Buzier, R., Guibaud, G., 2016. Overview of the Chemcatcher® for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments Part A: Principles, calibration, preparation and analysis of the sampler. *Talanta* 148, 556-571.
- Chebib, Z., Grandjean, D., Kupper, T., de Alencastro, L.F., 2009. Brominated Flame Retardants in Fish of Lake Geneva (Switzerland). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 82, 522-527.
- Chen, C.-E., Zhang, H., Jones, K.C., 2012. A novel passive water sampler for in situ sampling of antibiotics. *Journal of Environmental Monitoring* 14, 1523-1530.
- Chen, C.-E., Zhang, H., Ying, G.-G., Jones, K.C., 2013. Evidence and Recommendations to Support the Use of a Novel Passive Water Sampler to Quantify Antibiotics in Wastewaters. *Environmental Science & Technology* 47, 13587-13593.
- Chèvre, N., 2007. Micropolluants organiques dans l'environnement aquatique. *Gas, Wasser and Abwasser*, 679-687.
- Conseil fédéral, 2015. Environnement Suisse 2015. Rapport du Conseil fédéral, 144.
- Coquoz, R., Comte, J., Hall, D., Hicks, T., Taroni, F. (Eds.), 2013. Preuve par l'ADN. La génétique au service de la justice. Presses polytechnique et universitaires romandes, Lausanne.
- Darnerud, P.O., 2003. Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. *Environment International* 29, 841-853.
- Darnerud, P.O., Eriksen, G.S., Jóhannesson, T., Larsen, P.B., Viluksela, M., 2001. Polybrominated Diphenyl Ethers: Occurrence, Dietary Exposure, and Toxicology. *Environmental Health Perspectives* 109, 49-68.
- David, F., Sandra, P., 2007. Stir bar sorptive extraction for trace analysis. *Journal of Chromatography A* 1152, 54-69.
- David, F., Tienpont, B., Sandra, P., 2003. Stir-bar sorptive extraction of trace organic compounds from aqueous matrices. *LC-GC Europe* 16, 410-417.
- De Alencastro, L.F., 1995. Les polychlorobiphényles dans les systèmes de désapprovisionnement des eaux usées. EPFL, Lausanne
- De Boer, J., Law, R.J., 2003. Developments in the use of chromatographic techniques in marine laboratories for the determination of halogenated contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A* 1000, 223-251.
- de Wit, C.A., 2002. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere* 46, 583-624.
- Desaules, A., Ammann, S., Blum, F., Brandli, R.C., Bucheli, T.D., Keller, A., 2008. PAH and PCB in soils of Switzerland-status and critical review. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 1265-1277.
- Desmet, M., Mourier, B., Mahler, B.J., Van Metre, P.C., Roux, G., Persat, H., Lefèvre, I., Peretti, A., Chapron, E., Simonneau, A., Miège, C., Babut, M., 2012. Spatial and temporal trends in PCBs in sediment along the lower Rhône River, France. *Science of The Total Environment* 433, 189-197.
- Dunnivant, F.M., Coates, J.T., Elzerman, A.W., 2005. Labile and non-labile desorption rate constants for 33 PCB congeners from lake sediment suspensions. *Chemosphere* 61, 332-340.
- EC, 2010. Water is for life: How the Water Framework Directive helps safeguard Europe's resources. in: Union, E. (Ed.). *Environment*. Publication Office of the European Union, Luxembourg
- Edder, P., Klein, A., 2015. PCBs and dioxins in Lake Geneva Trout. *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut. Campagne 2014*, 98-102.
- Edder, P., Ortelli, D., Klein, A., 2013. Micropolluants dans plusieurs espèces de poissons du Léman, *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2012*, 70-1.
- Egli, H., Dassenakis, M., Garelick, H., Van Grieken, R., Peijnenburg, W.J.G.M., Klasinc, L., Kördel, W., Priest, N., Tavares, T., 2003. MINIMUM REQUIREMENTS FOR REPORTING ANALYTICAL DATA FOR ENVIRONMENTAL SAMPLES. *Pure and Applied Chemistry* 75.

- Ellinger S., Hackenberg R., Ballschmiter K., 2003. Determination of log Kow values for polybromo diphenyl ether (PBDEs) by Capillary Gas Chromatography and by Total Surface Area (TSA) Correlation. *Organohalogen Compounds* 63, 4.
- Erickson, M.D., 1997. *Analytical Chemistry of PCBs*. CRC Lewis Publishers, New York.
- Esseiva, P., Gaste, L., Alvarez, D., Anglada, F., 2011. Illicit drug profiling, reflection on statistical comparisons. *Forensic Science International* 207, 27-34.
- Estoppey, N., Omlin, J., Schopfer, A., Esseiva, P., Vermeirssen, E.L.M., Delémont, O., De Alencastro, L.F., 2015. Low density polyethylene (LDPE) passive samplers for the investigation of polychlorinated biphenyl (PCB) point sources in rivers. *Chemosphere* 118, 268-276.
- Estoppey, N., Schopfer, A., Esseiva, P., Delémont, O., De Alencastro, L.F., 2016a. Investigation of PCB sources in rivers using passive sampling. *NORMAN Bulletin* vol. 5, pp. 9-11.
- Estoppey, N., Schopfer, A., Fong, C., Delémont, O., De Alencastro, L.F., Esseiva, P., 2016b. An in-situ assessment of low-density polyethylene and silicone rubber passive samplers using methods with and without performance reference compounds in the context of investigation of polychlorinated biphenyl sources in rivers. *Science of The Total Environment* 572, 794-803.
- Estoppey, N., Schopfer, A., Omlin, J., Esseiva, P., Vermeirssen, E.L.M., Delémont, O., De Alencastro, L.F., 2014. Effect of water velocity on the uptake of polychlorinated biphenyls (PCBs) by silicone rubber (SR) and low-density polyethylene (LDPE) passive samplers: An assessment of the efficiency of performance reference compounds (PRCs) in river-like flow conditions. *Science of The Total Environment* 499, 319-326.
- EU, 2000. DIRECTIVE 2000/60/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. *Official Journal of the European Union* L327, 1-72.
- EU, 2004. DIRECTIVE 2004/35/CE of the European Parliament and of the Council of 21 April 2004 on environmental liability with regard to the prevention and remedying of environmental damage. *Official Journal of the European Union* L 143, 56-75.
- Faroon, O.M., Keith, L.S., Cassandra, S.-S., De Rosa, C.T., 2003. *Polychlorinated Biphenyls: Human Health Aspects*. World Health Organization, Geneva.
- Fischnetz, 2004. *Sur la trace du declin piscicole. Rapport final*. EAWAG/OFEFP, Dübendorf, Bern
- Frame, G.M., 1997. A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different HRGC columns 1. Retention and coelution database. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 357, 701-713.
- Gälli, R., Ort, C., Schärer, M., 2009. *Micropolluants dans les eaux. Evaluation et réduction de la charge polluante des eaux usées urbaines. Connaissance de l'environnement*. Office fédéral de l'environnement, Berne, p. 108
- Gerecke, A.C., Schmida, P., Bogdala, C., Kohlerab, M., Markus Zennegga, Heeba, N.V., 2008. *Brominated Flame Retardants –Endocrine-Disrupting Chemicals in the Swiss Environment*. *Chimia* 62.
- Gilbert, D., Witt, G., Smedes, F., Mayer, P., 2016. Polymers as Reference Partitioning Phase: Polymer Calibration for an Analytically Operational Approach To Quantify Multimedia Phase Partitioning. *Analytical Chemistry* 88, 5818-5826.
- Girod, A., Champod, C., Ribaux, O. (Eds.), 2008. *Trace des souliers*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.
- Glüge, J., Bogdal, C., Scheringer, M., Hungerbühler, K., 2016. What determines PCB concentrations in soils in rural and urban areas? Insights from a multi-media fate model for Switzerland as a case study. *Science of The Total Environment* 550, 1152-1162.
- Górecki, T., Namiesnik, J., 2002. Passive sampling. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 21, 276-291.
- Götz, C.W., Kase, R., Hollender, J., 2011. *Micropolluants - Système d'évaluation de la qualité des eaux au vu des composés traces organiques issus de l'assainissement communal*. Etude réalisée sur mandat de l'OFEV, Eawag, Dübendorf.

- Götz, C.W., R., K., J., H., 2010. Mikroverunreinigungen - Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. in: BAFU, S.i.A.d. (Ed.), Eawag, Dübendorf
- Grelot, J., 2015. Passive Sampling using Silicon Rubber for the Investigation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in the Venoge River. SIE Project, EPFL, Lausanne
- Grelot, J., 2016. Assessment of polychlorinated biphenyl (PCB) fluxes in tributaries of Lake Geneva using passive samplers. Master Project, EPFL, Lausanne
- Guéniat, O., Esseiva, P. (Eds.), 2005. Le profilage de l'héroïne et de la cocaïne. Une méthodologie moderne de lutte contre le trafic illicite. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.
- Guerra, P., Alaei, M., Eljarrat, E., Barcelo, D., 2011. Introduction to Brominated Flame Retardants: Commercially Products, Applications, and Physicochemical Properties. in: Eljarrat, E., Barcelo, D. (Eds.). Brominated Flame Retardants. Springer, Berlin.
- Guhl, B., Stürenberg, F.-J., Santora, G., 2014. Contaminant levels in the European eel (*Anguilla anguilla*) in North Rhine-Westphalian rivers. *Environmental Sciences Europe* 26.
- Hale, R.C., La Guardia, M.J., Harvey, E., Gaylor, M.O., Mainor, T.M., 2006. Brominated flame retardant concentrations and trends in abiotic media. *Chemosphere* 64, 181-186.
- Hamers, T., Kamstra, J.H., Sonneveld, E., Murk, A.J., Kester, M.H.A., Andersson, P.L., Legler, J., Brouwer, A., 2006. In Vitro Profiling of the Endocrine-Disrupting Potency of Brominated Flame Retardants. *Toxicological Sciences* 92, 157-173.
- Harman, C., Allan, I.J., Vermeirssen, E.L.M., 2012. Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler—a critical review. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31, 2724-2738.
- Harman, C., Bøyum, O., Thomas, K.V., Grung, M., 2009. Small but different effect of fouling on the uptake rates of semipermeable membrane devices and polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28, 2324-2332.
- Hawker, D.W., Connell, D.W., 1988. Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners. *Environmental Science and Technology* 22, 382-387.
- Hazard, D., 2014. La pertinence en science forensique: une (en)quête épistémologique et empirique. Thesis, University of Lausanne, Lausanne
- Hoeger, B., Köllner, B., Dietrich, D.R., Hitzfeld, B., 2005. Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta f. fario*). *Aquatic Toxicology* 75, 53-64.
- Huckins, J.N., Petty, J.D., Booij, K. (Eds.), 2006. Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices, New York.
- Huckins, J.N., Petty, J.D., Lebo, J.A., Almeida, F.V., Booij, K., Alvarez, D.A., Cranor, W.L., Clark, R.C., Mogensen, B.B., 2002. Development of the Permeability/Performance Reference Compound Approach for In Situ Calibration of Semipermeable Membrane Devices. *Environmental Science & Technology* 36, 85-91.
- Huckins, J.N., Petty, J.D., Orazio, C.E., Lebo, J.A., Clark, R.C., Gibson, V.L., Gala, W.R., Echols, K.R., 1999. Determination of Uptake Kinetics (Sampling Rates) by Lipid-Containing Semipermeable Membrane Devices (SPMDs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water. *Environmental Science & Technology* 33, 3918-3923.
- Huertas, C., Morillo, J., Usero, J., Gracia-Manarillo, I., 2007. Validation of stir bar sorptive extraction for the determination of 24 priority substances from the European Water Framework Directive in estuarine and sea water. *Talanta* 72, 1149-1156.
- Jacquet, R., Miège, C., Smedes, F., Tixier, C., Tronczynski, J., Togola, A., Berho, C., Valor, I., Llorca, J., Barillon, B., Marchand, P., Coquery, M., 2014. Comparison of five integrative samplers in laboratory for the monitoring of indicator and dioxin-like polychlorinated biphenyls in water. *Chemosphere* 98, 18-27.
- Johnson, G.W., Quensen, J.F., Chiarenzelli, J.R., Hamilton, M.C., 2006. Polychlorinated Biphenyls. in: Morrison, G.M., Murphy, B.L. (Eds.). *Environmental forensics: A contaminant-specific guide*. Elsevier, Amsterdam.

- Jonker, M.T.O., van der Heijden, S.A., Kotte, M., Smedes, F., 2015. Quantifying the Effects of Temperature and Salinity on Partitioning of Hydrophobic Organic Chemicals to Silicone Rubber Passive Samplers. *Environmental Science & Technology* 49, 6791-6799.
- Junghans, M., Di Paolo, C., Homazava, N., Kase, R., Häner, A., Gälli, R., Eggen, R.I.L., Perazzolo, C., Gregorio, V., Chèvre, N., 2011. Aquatic Risks of Plant Protection Products: A Comparison of Different Hazard Assessment Strategies for Surface Waters in Switzerland. in: Swiss Federal Office for the Environment (Ed.), Eawag-EPFL, Dübendorf
- Junghans, M., Kunz, P., Werner, I., 2013. Toxizität von Mischungen: Aktuelle, praxisorientierte Ansätze für die Beurteilung von Gewässerproben. *Aqua & Gas* 5, 54-61.
- Kaserzon, S.L., Vermeirssen, E.L.M., Hawker, D.W., Kennedy, K., Bentley, C., Thompson, J., Booij, K., Mueller, J.F., 2013. Passive sampling of perfluorinated chemicals in water: Flow rate effects on chemical uptake. *Environmental Pollution* 177, 58-63.
- Kawaguchi, M., Ito, R., Endo, N., Sakui, N., Okanouchi, N., Saito, K., Sato, N., Shiozaki, T., Nakazawa, H., 2006. Stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry for trace analysis of benzophenone and its derivatives in water sample. *Analytica Chimica Acta* 557, 272-277.
- Kierkegaard, A., 2007. PBDEs in the Environment: Time trends, bioaccumulation and the identification of their successor, decabromodiphenyl ethane. Stockholm University, Faculty of Science, Department of Applied Environmental Science (ITM). Stockholm University, Stockholm, p. 77
- Kinani S., Bouchonnet S., Abjean J., C., C., 2007. Le point sur les polybromodiphényléthers : contamination environnementales et méthodes physico-chimiques d'analyse. *Spectra analyse* 255.
- Koenig, A., Magnolon, S., Weyermann, C., 2015. A comparative study of ballpoint ink ageing parameters using GC/MS. *Forensic Science International* 252, 93-106.
- Kolahgar, B., Hoffmann, A., Heiden, A.C., 2002. Application of stir bar sorptive extraction to the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples. *Journal of Chromatography A* 963, 225-230.
- Korytár, P., Covaci, A., de Boer, J., Gelbin, A., Brinkman, U.A.T., 2005. Retention-time database of 126 polybrominated diphenyl ether congeners and two Bromkal technical mixtures on seven capillary gas chromatographic columns. *Journal of Chromatography A* 1065, 239-249.
- Kunz, M., Schindler Wildhaber, Y., Dietzel, A., Wittmer, I., Leib, V., 2016. Etat des cours d'eau suisses. Résultats de l'Observation nationale de la qualité des eaux de surface (NAWA) 2011-2014. Office fédéral de l'environnement (OFEV).
- Kwan, Q.Y., 1977. Inference of identity of source. PhD thesis, University of California, Berkeley
- Kwon, J.H., Wuethrich, T., Mayer, P., Escher, B.I., 2007. Dynamic permeation method to determine partition coefficients of highly hydrophobic chemicals between poly(dimethylsiloxane) and water. *Analytical Chemistry* 79, 6816-6822.
- La Guardia, M.J., Hale, R.C., Harvey, E., 2006. Detailed Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Congener Composition of the Widely Used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE Technical Flame-retardant Mixtures. *Environmental Science & Technology* 40, 6247-6254.
- Lancas, F.M., Queiroz, M.E.C., Grossi, P., Olivares, I.R.B., 2009. Recent developments and applications of stir bar sorptive extraction. *Journal of Separation Science* 32, 813-824.
- Larsson, P., 1983. Transport of ¹⁴C-labelled PCB compounds from sediment to water and from water to air in laboratory model systems. *Water Research* 17, 1317-1326.
- Larsson, P., Okla, L., Ryding, S.-O., Westöö, B., 1990. Contaminated Sediment as a Source of PCBs in a River System. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 47, 746-754.
- Larsson, P., Södergren, A., 1987. Transport of polychlorinated biphenyls (PCBs) in freshwater mesocosms from sediment to water and air. *Water Air Soil Pollut* 36, 33-46.

- Launay, M.A., Dittmer, U., Steinmetz, H., 2016. Organic micropollutants discharged by combined sewer overflows – Characterisation of pollutant sources and stormwater-related processes. *Water Research* 104, 82-92.
- Law, K., Halldorson, T., Danell, R., Stern, G., Gewurtz, S., Alaei, M., Marvin, C., Whittle, M., Tomy, G., 2006a. Bioaccumulation and trophic transfer of some brominated flame retardants in a Lake Winnipeg (Canada) food web. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25, 2177-2186.
- Law, R.J., Allchin, C.R., de Boer, J., Covaci, A., Herzke, D., Lepom, P., Morris, S., Tronczynski, J., de Wit, C.A., 2006b. Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere* 64, 187-208.
- Legler, J., Brouwer, A., 2003. Are brominated flame retardants endocrine disruptors? *Environment International* 29, 879-885.
- León, V.M., Llorca-Pórcel, J., Álvarez, B., Cobollo, M.A., Muñoz, S., Valor, I., 2006. Analysis of 35 priority semivolatile compounds in water by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry: Part II: Method validation. *Analytica Chimica Acta* 558, 261-266.
- Lepom, P., Brown, B., Hanke, G., Loos, R., Quevauviller, P., Wollgast, J., 2009. Needs for reliable analytical methods for monitoring chemical pollutants in surface water under the European Water Framework Directive. *Journal of Chromatography A* 1216, 302-315.
- Liechti, P., 2010. Méthodes d'analyse et d'appréciation des cours d'eau. Analyses physico-chimiques, nutriments. L'environnement pratique. Office fédéral de l'environnement, Berne, p. 44
- Llorca-Pórcel, J., Martínez-Sánchez, G., Álvarez, B., Cobollo, M.A., Valor, I., 2006. Analysis of nine polybrominated diphenyl ethers in water samples by means of stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 569, 113-118.
- Llorca, J., Gutiérrez, C., Capilla, E., Tortajada, R., Sanjuán, L., Fuentes, A., Valor, I., 2009. Constantly stirred sorbent and continuous flow integrative sampler: New integrative samplers for the time weighted average water monitoring. *Journal of Chromatography A* 1216, 5783-5792.
- Lohmann, R., 2011. Critical Review of Low-Density Polyethylene's Partitioning and Diffusion Coefficients for Trace Organic Contaminants and Implications for Its Use As a Passive Sampler. *Environmental Science & Technology* 46, 606-618.
- Lohmann, R., Booij, K., Smedes, F., Vrana, B., 2012. Use of passive sampling devices for monitoring and compliance checking of POP concentrations in water. *Environ Sci Pollut Res* 19, 1885-1895.
- Lohmann, R., Muir, D., 2010. Global Aquatic Passive Sampling (AQUA-GAPS): Using Passive Samplers to Monitor POPs in the Waters of the World¹. *Environmental Science & Technology* 44, 860-864.
- MacDougall, D., Crummett, W.B., 1980. Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry. *Analytical Chemistry* 52, 2242-2249.
- Madrid, Y., Zayas, Z.P., 2007. Water sampling: Traditional methods and new approaches in water sampling strategy. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26, 293-299.
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L.F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M., Barry, D.A., 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of The Total Environment* 461-462, 480-498.
- Margot, J., Magnet, A., Thonney, D., Chèvre, N., de Alencastro, F., Rossi, L., 2011. Traitement des micropolluants dans les eaux usées – Rapport final sur les essais pilotes à la STEP de Vidy (Lausanne). in: Lausanne, V.d. (Ed.)
- Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J., 1997. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*. Elsevier, Eastbourne.
- Mayer, P., Tolls, J., Hermens, J.L.M., Mackay, D., 2003. Peer Reviewed: Equilibrium Sampling Devices. *Environmental Science & Technology* 37, 184A-191A.

- Mayer, P., Wernsing, J., Tolls, J., de Maagd, P.G.-J., Sijm, D.T.H.M., 1999. Establishing and Controlling Dissolved Concentrations of Hydrophobic Organics by Partitioning from a Solid Phase. *Environmental Science & Technology* 33, 2284-2290.
- Mazzella, N., Lissalde, S., Moreira, S., Delmas, F.o., Mazellier, P., Huckins, J.N., 2010. Evaluation of the Use of Performance Reference Compounds in an Oasis-HLB Adsorbent Based Passive Sampler for Improving Water Concentration Estimates of Polar Herbicides in Freshwater. *Environmental Science & Technology* 44, 1713-1719.
- Melymuk, L., Robson, M., Csiszar, S.A., Helm, P.A., Kaltenecker, G., Backus, S., Bradley, L., Gilbert, B., Blanchard, P., Jantunen, L., Diamond, M.L., 2014. From the City to the Lake: Loadings of PCBs, PBDEs, PAHs and PCMs from Toronto to Lake Ontario. *Environmental Science & Technology* 48, 3732-3741.
- Merkouris, P., 2010. Preface. in: Fitzmaurice, M., Ong, D.M., Merkouris, P. (Eds.). *Research Handbook on International Environmental Law*. Edward Elgar, Cheltenham, p. 709.
- Miège, C., Schiavone, S., Dabrin, A., Coquery, M., Mazzella, N., Berho, C., Ghestem, J.P., Togola, A., Gonzalez, C., Gonzalez, J.L., Lalere, B., Lardy-Fontan, S., Lepot, B., Munaron, D., Tixier, C., 2012. An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 36, 128-143.
- Miller, J.N., Miller, J.C., 2005. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Pearson, Edinburgh.
- Mills, G.A., Gravell, A., Vrana, B., Harman, C., Budzinski, H., Mazzella, N., Ocelka, T., 2014. Measurement of environmental pollutants using passive sampling devices - an updated commentary on the current state of the art. *Environmental Science: Processes & Impacts* 16, 369-373.
- Möller, A., Xie, Z., Sturm, R., Ebinghaus, R., Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and alternative brominated flame retardants in air and seawater of the European Arctic. *Environmental Pollution* In Press, Corrected Proof.
- Monteyne, E., Roose, P., Janssen, C.R., 2013. Application of a silicone rubber passive sampling technique for monitoring PAHs and PCBs at three Belgian coastal harbours. *Chemosphere* 91, 390-398.
- Morin, N., Miège, C., Coquery, M., Randon, J., 2012. Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 36, 144-175.
- Morrison, R.D., Murphy, B.L. (Eds.), 2006. *Environmental Forensics - Contaminant Specific Guide*. Elsevier Academic Press, Burlington.
- Mortimer, M., Müller, J., M., L., 2007. *Sampling Methods in Surface Waters*. in: Nollet, L.M.L. (Ed.). *Handbook of Water Analysis*, Boca Raton.
- Moschet, C., Vermeirssen, E.L.M., Singer, H., Stamm, C., Hollender, J., 2015. Evaluation of in-situ calibration of Chemcatcher passive samplers for 322 micropollutants in agricultural and urban affected rivers. *Water Research* 71, 306-317.
- Mudge, S.M., 2008. *Environmental Forensics and the Importance of Source Identification*. in: Hester, R.E., Harrison, R.M. (Eds.). *Environmental Forensics*. Royal Society on Chemistry, Cambridge.
- Mudge, S.M. (Ed.), 2009a. *Methods in Environmental Forensics*. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- Mudge, S.M., 2009b. Preface. in: Mudge, S.M. (Ed.). *Methods in Environmental Forensics*. Taylor & Francis Group, Boca Raton, p. 408.
- Muir, D., Sverko, E., 2006. Analytical methods for PCBs and organochlorine pesticides in environmental monitoring and surveillance: A critical appraisal. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 386, 769-789.
- Munz, N., Leu, C., Wittmer, I., 2013. Pesticides dans les cours d'eau suisses - Aperçu de la situation à l'échelle nationale. *Aqua & Gas* 7/8, 78-87.

- Murphy, B.L., Morrison, R.D. (Eds.), 2015. Introduction to Environmental Forensics. Academic Press, Oxford.
- Narvaez Valderrama, J.F., Baek, K., Molina, F.J., Allan, I.J., 2016. Implications of observed PBDE diffusion coefficients in low density polyethylene and silicone rubber. *Environmental Science: Processes & Impacts* 18, 87-94.
- North, K.D., 2004. Tracking Polybrominated Diphenyl Ether Releases in a Wastewater Treatment Plant Effluent, Palo Alto, California. *Environmental Science & Technology* 38, 4484-4488.
- Oehme, M., 2003. Analyse des biphenyles polychlorés dans les sols par GC/MS. Méthode recommandée. in: Office fédéral de l'environnement, d.f.e.d.p. (Ed.). *L'environnement pratique*, Berne
- OFSP, 2000. Les PCB et leurs effets sur la santé humaine. Office Fédérale de la Santé Publique
- Ort, C., Hollender, J., Schaerer, M., Siegrist, H., 2009. Model-Based Evaluation of Reduction Strategies for Micropollutants from Wastewater Treatment Plants in Complex River Networks. *Environmental Science & Technology* 43, 3214-3220.
- Ort, C., Siegrist, H., Hosbach, H., Morf, L., Scheringer, M., Studer, C., 2007. Mikroverunreinigungen – Nationales Stoffflussmodell. *Gas, Wasser, Abwasser* 11/2007, 853-859.
- Ortelli, D., Edder, P., Rapin, F., 2009. Micropolluants dans les poissons et des écrevisses du Léman, *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut.*, Campagne 2008, 73-83.
- Paschke, A., Vrana, B., Popp, P., Wennrich, L., Paschke, H., Schüürmann, G., 2007. Membrane-enclosed sorptive coating for the monitoring of organic compounds in water. in: Greenwood R., M., G., Vrana B. (Ed.). *Passive sampling techniques in environmental monitoring*.
- Petrie, B., Gravell, A., Mills, G.A., Youdan, J., Barden, R., Kasprzyk-Hordern, B., 2016. In Situ Calibration of a New Chemcatcher Configuration for the Determination of Polar Organic Micropollutants in Wastewater Effluent. *Environmental Science & Technology* 50, 9469-9478.
- Popp, P., Keil, P., Montero, L., Rückert, M., 2005. Optimized method for the determination of 25 polychlorinated biphenyls in water samples using stir bar sorptive extraction followed by thermodesorption-gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1071, 155-162.
- Prevedouros, K., Jones, K.C., Sweetman, A.J., 2004. Estimation of the Production, Consumption, and Atmospheric Emissions of Pentabrominated Diphenyl Ether in Europe between 1970 and 2000. *Environmental Science & Technology* 38, 3224-3231.
- Prieto, A., Basauri, O., Rodil, R., Usobiaga, A., Fernández, L.A., Etxebarria, N., Zuloaga, O., 2010. Stir-bar sorptive extraction: A view on method optimisation, novel applications, limitations and potential solutions. *Journal of Chromatography A* 1217, 2642-2666.
- Prieto, A., Zuloaga, O., Usobiaga, A., Etxebarria, N., Fernández, L.A., 2007. Development of a stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry method for the simultaneous determination of several persistent organic pollutants in water samples. *Journal of Chromatography A* 1174, 40-49.
- Prieto, A., Zuloaga, O., Usobiaga, A., Etxebarria, N., Fernández, L.A., Marcic, C., de Diego, A., 2008. Simultaneous speciation of methylmercury and butyltin species in environmental samples by headspace-stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1185, 130-138.
- Rantalainen, A.-L., Cretney, W.J., Ikonou, M.G., 2000. Uptake rates of semipermeable membrane devices (SPMDs) for PCDDs, PCDFs and PCBs in water and sediment. *Chemosphere* 40, 147-158.
- Ribaux, O. (Ed.), 2014. *Police scientifique. Le renseignement par la trace*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.
- Richardson, B.J., Lam, P.K.S., Zheng, G.J., McClellan, K.E., De Luca-Abbott, S.B., 2002. Biofouling confounds the uptake of trace organic contaminants by semi-permeable membrane devices (SPMDs). *Marine Pollution Bulletin* 44, 1372-1379.
- Rossi, L., 2004. Modélisation des matières en suspension (MES). Dans les rejets urbains en temps de pluie. *Gas, Wasser und Abwasser* 10, 753-761.

- Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J., 2010a. Diffusion coefficients of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in polydimethylsiloxane and low-density polyethylene polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 116, 1803-1810.
- Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J., Booij, K., Holoubek, I., 2007. Polymer selection for passive sampling: A comparison of critical properties. *Chemosphere* 68, 1344-1351.
- Rusina, T.P., Smedes, F., Koblizkova, M., Klanova, J., 2010b. Calibration of silicone rubber passive samplers: Experimental and modeled relations between sampling rate and compound properties. *Environmental Science and Technology* 44, 362-367.
- Sacks, V.P., Lohmann, R., 2012. Freely dissolved PBDEs in water and porewater of an urban estuary. *Environmental Pollution* 162, 287-293.
- Sánchez-Rojas, F., Bosch-Ojeda, C., Cano-Pavón, J., 2009. A Review of Stir Bar Sorptive Extraction. *Chromatographia* 69, 79-94.
- Schluep, M., Thomann, M., Häner, A., Gälli, R., Stucki, G., 2006. Organische Mikroverunreinigungen und Nährstoffe. Eine Standortbestimmung für die Siedlungswasserwirtschaft. *Umwelt-Wissen. Office de l'environnement, Berne*, p. 238
- Schmid, P., Zennegg, M., Holm, P., Pietsch, C., Brüschweiler, B., Kuchen, A., Staub, E., Tremp, J., 2010. Polychlorobiphenyls (PCB) in swiss waters. Data concerning the contamination of fishes and waters by PCBs and dioxins: evaluation of the situation. *Connaissance de l'environnement n° 1002*, 104 (in french).
- Schneider, A.R., Porter, E.T., Baker, J.E., 2007. Polychlorinated Biphenyl Release from Resuspended Hudson River Sediment. *Environmental Science & Technology* 41, 1097-1103.
- Schröter-Kermani, C., Herrmann, T., Pöpke, O., Stachel, B., 2004. PCDDs, PCDFs, and dioxin-like PCBs in bream (*Abramis brama*) from German rivers: results from the German Environmental Specimen Bank. *Organohalogen Compounds* 66.
- Schwarzenbach, R.P., Escher, B.I., Fenner, K., Hofstetter, T.B., Johnson, C.A., Von Gunten, U., Wehrli, B., 2006. The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science* 313, 1072-1077.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 2003. *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley, New York.
- Shaw, M., Eaglesham, G., Mueller, J.F., 2009. Uptake and release of polar compounds in SDB-RPS Empore™ disks; implications for their use as passive samplers. *Chemosphere* 75, 1-7.
- Sjödin, A., Jakobsson, E., Kierkegaard, A., Marsh, G., Sellström, U., 1998. Gas chromatographic identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers in a commercial product, Bromkal 70-5DE. *Journal of Chromatography A* 822, 83-89.
- Sjödin, A., Patterson, D.G., Bergman, Å., 2003. A review on human exposure to brominated flame retardants--particularly polybrominated diphenyl ethers. *Environment International* 29, 829-839.
- Slater, G.F., 2003. Stable Isotope Forensics--When Isotopes Work. *Environmental Forensics* 4, 13 - 23.
- Smedes, F., 2007. Monitoring of chlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by passive sampling in concert with deployed mussels in: Greenwood R., M., G., Vrana B. (Ed.). *Passive sampling techniques in environmental monitoring*. Elsevier.
- Smedes, F., Booij, K., 2012. Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers. *ICES Techniques in Marine Environmental Sciences* 52.
- Smedes, F., Geertsma, R.W., Zande, T.v.d., Booij, K., 2009. Polymer-Water Partition Coefficients of Hydrophobic Compounds for Passive Sampling: Application of Cosolvent Models for Validation. *Environmental Science & Technology* 43, 7047-7054.
- Smith, K.E.C., Dom, N., Blust, R., Mayer, P., 2010. Controlling and maintaining exposure of hydrophobic organic compounds in aquatic toxicity tests by passive dosing. *Aquatic Toxicology* 98, 15-24.
- Söderström, G., Sellström, U., de Wit, C.A., Tysklind, M., 2004. Photolytic Debromination of Decabromodiphenyl Ether (BDE 209). *Environmental Science & Technology* 38, 127-132.

- Söderström, H., Lindberg, R.H., Fick, J., 2009. Strategies for monitoring the emerging polar organic contaminants in water with emphasis on integrative passive sampling. *Journal of Chromatography A* 1216, 623-630.
- Song, M., Chu, S., Letcher, R.J., Seth, R., 2006. Fate, Partitioning, and Mass Loading of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) during the Treatment Processing of Municipal Sewage. *Environmental Science & Technology* 40, 6241-6246.
- Stachel, B., Christoph, E.H., Götz, R., Herrmann, T., Krüger, F., Kühn, T., Lay, J., Löffler, J., Pöpke, O., Reincke, H., Schröter-Kermani, C., Schwartz, R., Steeg, E., Stehr, D., Uhlig, S., Umlauf, G., 2007. Dioxins and dioxin-like PCBs in different fish from the river Elbe and its tributaries, Germany. *Journal of Hazardous Materials* 148, 199-209.
- Stauffer, E., Dolan, J.A., R., N. (Eds.), 2008. *Flre Debris Analysis*. Academic Press, Burlington.
- Stoeppler, M., 1994. Sampling : an introduction. in: Springer (Ed.). *Sampling and Sample Preparation, Practical Guide for Analytical Chemists*, Berlin.
- Streets, S.S., Henderson, S.A., Stoner, A.D., Carlson, D.L., Simcik, M.F., Swackhamer, D.L., 2006. Partitioning and Bioaccumulation of PBDEs and PCBs in Lake Michigan†. *Environmental Science & Technology* 40, 7263-7269.
- Stuer-Lauridsen, F., 2005. Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. *Environmental Pollution* 136, 503-524.
- ter Laak, T.L., Busser, F.J.M., Hermens, J.L.M., 2008. Poly(dimethylsiloxane) as Passive Sampler Material for Hydrophobic Chemicals: Effect of Chemical Properties and Sampler Characteristics on Partitioning and Equilibration Times. *Analytical Chemistry* 80, 3859-3866.
- Tittlemier, S.A., Halldorson, T., Stern, G.A., Tomy, G.T., 2002. Vapor pressures, aqueous solubilities, and Henry's law constants of some brominated flame retardants. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21, 1804-1810.
- Toms, L.-M.L., Hearn, L., Sjödin, A., Mueller, J.F., 2011. Human Exposure to Brominated Flame Retardants. in: Eljarrat, E., Barcelo, D. (Eds.). *Brominated Flame Retardants*. Springer, Berlin.
- Urbaniak, M., 2007. Polychlorinated biphenyls: sources, distribution and transformation in the environment - a literature review *Acta Toxicologica* 15, 83-93.
- Van den Berg, M., Birnbaum, L.S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., Peterson, R.E., 2006. The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. *Toxicological Sciences* 93, 223-241.
- van Esch, G.J., 1997. *Flame Retardants: A General Introduction*. World Health Organization, Geneva
- Vermeirssen, E.L.M., Asmin, J., Escher, B.I., Kwon, J.H., Steimen, I., Hollender, J., 2008. The role of hydrodynamics, matrix and sampling duration in passive sampling of polar compounds with Empore® SDB-RPS disks. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 119-128.
- Vermeirssen, E.L.M., Dietschweiler, C., Escher, B.I., van der Voet, J., Hollender, J., 2012. Transfer Kinetics of Polar Organic Compounds over Polyethersulfone Membranes in the Passive Samplers Pocis and Chemcatcher. *Environmental Science & Technology* 46, 6759-6766.
- Vermeirssen, E.L.M., Dietschweiler, C., Escher, B.I., van der Voet, J., Hollender, J., 2013. Uptake and release kinetics of 22 polar organic chemicals in the Chemcatcher passive sampler. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405, 5225-5236.
- Vonderheide, A.P., 2009. A review of the challenges in the chemical analysis of the polybrominated diphenyl ethers. *Microchemical Journal* 92, 49-57.
- Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., 2005a. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 24, 845-868.
- Vrana, B., Mills, G., Greenwood, R., Knutsson, J., Svensson, K., Morrison, G., 2005b. Performance optimisation of a passive sampler for monitoring hydrophobic organic pollutants in water. *Journal of Environmental Monitoring* 7, 612-620.

- Vrana, B., Paschke, A., Popp, P., 2006. Calibration and field performance of membrane-enclosed sorptive coating for integrative passive sampling of persistent organic pollutants in water. *Environmental Pollution* 144, 296-307.
- Vrana, B., Popp, P., Paschke, A., Schüürmann, G., 2001. Membrane-Enclosed Sorptive Coating. An Integrative Passive Sampler for Monitoring Organic Contaminants in Water. *Analytical Chemistry* 73, 5191-5200.
- Vrana, B., Schüürmann, G., 2001. Calibrating the Uptake Kinetics of Semipermeable Membrane Devices in Water: Impact of Hydrodynamics. *Environmental Science & Technology* 36, 290-296.
- Vrana, B., Schüürmann, G., 2002. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices in water: impact of hydrodynamics. *Environmental Science & Technology* 36, 290-296.
- Vrana, B., Smedes, F., Prokeš, R., Loos, R., Mazzella, N., Miede, C., Budzinski, H., Vermeirssen, E., Ocelka, T., Gravell, A., Kaserzon, S., 2016. An interlaboratory study on passive sampling of emerging water pollutants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 76, 153-165.
- Wennrich, L., Vrana, B., Popp, P., Lorenz, W., 2003. Development of an integrative passive sampler for the monitoring of organic water pollutants. *Journal of Environmental Monitoring* 5, 813-822.
- Wikoff, D.S., Birnbaum, L., 2011. Human Health Effects of Brominated Flame Retardants. in: Eljarrat, E., Barcelo, D. (Eds.). *Brominated Flame Retardants*. Springer, Berlin.
- Wilford, B.H., Shoeib, M., Harner, T., Zhu, J., Jones, K.C., 2005. Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor Dust in Ottawa, Canada: Implications for Sources and Exposure. *Environmental Science & Technology* 39, 7027-7035.
- Wittmer, I., Junghans, M., Singer, H., Stamm, C., 2014. Micropolluants – Stratégie d'évaluation pour les micropolluants organiques de sources non ponctuelles. Etude réalisée sur mandat de l'OFEV.
- Xie, Z., Möller, A., Ahrens, L., Sturm, R., Ebinghaus, R., 2011. Brominated Flame Retardants in Seawater and Atmosphere of the Atlantic and the Southern Ocean. *Environmental Science & Technology* 45, 1820-1826.
- Yates, K., Davies, I., Webster, L., Pollard, P., Lawton, L., Moffat, C., 2007. Passive sampling: partition coefficients for a silicone rubber reference phase. *Journal of Environmental Monitoring* 9, 1116-1121.
- Zabiegała, B., Kot-Wasik, A., Urbanowicz, M., Namieśnik, J., 2010. Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396, 273-296.

Annexes

Annexe 1 : Substances prioritaires et NQE définies par la DIRECTIVE 2013/39/UE

Annexe 2 : Données sur les PCBs

- 2.1 : Numéro IUPAC des PCBs et exemples des PCB indicateurs (iPCBs)
- 2.2 : Pourcentage massique des congénères dans les Aroclors
- 2.3 : Comparaison des mélanges commerciaux
- 2.4 : Teneurs en PCBs dans différents compartiments de l'environnement
- 2.5 : Facteurs d'équivalence toxique (TEF) des PCBs
- 2.6 : Facteurs de conversion (iPCBs <-> dl-PCB)
- 2.7 : Co-élutions significatives des congénères de PCBs sur une colonne GC de phase phényle 5%

Annexe 3 : Données sur les PBDEs

- 3.1 : Nomenclature des PBDEs
- 3.2 : Pourcentages massiques des PBDEs dans les mélanges commerciaux

Annexe 4 : Comparaisons des différents types de capteurs passifs

- 4.1 : Concentrations des composés organiques typiquement détectables par des différents capteurs passifs
- 4.2 : Plages typiques des hydrophobicités (caractérisées par le log K_{ow}) des composés organiques extraits par différents échantillonneurs passifs

Annexe 5 : SBSE et MESCO

- 5.1 : Fonctionnement du SBSE
- 5.2 : Choix des paramètres de la méthode pour SBSE
- 5.3 : Description du MESCO

Annexe 6 : Calibration en laboratoire

- 6.1 : Détermination de R_s - Technique d'exposition des capteurs
- 6.2 : Modèles de prédiction des K_{sw} de capteurs passifs usuel
- 6.3 : Valeurs de log K_{sw} des PCBs pour le LDPE et le silicone

Annexe 7 : Classification des méthodes d'inférence statistiques selon Kwan (1977)

Annexe 8 : Sites d'échantillonnages des expériences in-situ (expérience n°1 à 7)

- 8.1 : Expérience n°1 - Premier screening
- 8.2 : Expériences n° 2 et 3 - Suivi sur une année et cinétique
- 8.3 : Expérience n°4 - Recherche de sources approfondie
- 8.4 : Expérience n° 5 et 6 - Système de canaux
- 8.5 : Expérience n° 7 - Expérience réalisée à de multiples sites dans une rivière et des rejets

Annexe 9 : Inter-laboratoire Quasimeme (expérience n°8)

- 9.1 : Protocole pour la première partie de l'inter-laboratoire Quasimeme
- 9.2 : Protocole pour la deuxième partie de l'inter-laboratoire Quasimeme

Annexe 10 : Concentrations mesurées lors de l'expérience n°1

Annexe 11 : Résultats complémentaires pour les expériences n°5 et 6 (système de canaux)

- 11.1 : Relation entre absorption des iPCBs et vitesse obtenue lors de l'expérience n°5b (LDPE)
- 11.2 : Relation entre absorption des iPCBs et vitesse obtenue lors de l'expérience n°6 (SR)
- 11.3 : Relation entre absorption des iPCBs et vitesse obtenue lors de l'expérience n°5a (LDPE)
- 11.4 : Débit et précipitations lors de l'expérience n°5b
- 11.5 : Tableaux à double entrées donnant le facteur attendu d'augmentation de l'absorption des iPCBs en fonction de la vitesse entre deux sites (expériences n°5b et 6)
- 11.6 : Ajustement des fractions retenues des PRCs en fonction du $\log K_{sw} M^{-0.47}$ (expériences n°5b et 6)
- 11.7 : Concentrations TWA absolues des iPCBs obtenues lors des expériences (expériences n°5b et 6)

Annexe 12 : Résultats complémentaires pour l'expérience n°7 (multiples sites dans une rivière et des rejets)

- 12.1 : Relation entre PRC- R_s et vitesse pour les six iPCBs
- 12.2 : Relation entre PRC- R_s et vitesse avec K_{sw} utilisés lors des expériences n°5 et 6
- 12.3 : Concentrations TWA déterminées
- 12.4 : Autres causes potentielles de l'incertitude liée aux PRC- R_s
- 12.5 : Fraction de PRCs des capteurs SR
- 12.6 : Précipitations
- 12.7 : Résultats obtenus pour les PBDEs
- 12.8 : Biofilm présent sur les capteurs

Annexe 13 : Résultats complémentaires pour l'expérience n°8 (inter-laboratoire)

- 13.1 : Z-score obtenus pour les fractions retenues des PRCs
- 13.2 : Méthode de calcul pour remonter aux concentrations TWA

Annexe 1 : Substances prioritaires et NQE définies par la directive 2008/105/CE

ANNEXE I

«ANNEXE X

LISTE DES SUBSTANCES PRIORITAIRES DANS LE DOMAINE DE L'EAU

Numéro	Numéro CAS ⁽¹⁾	Numéro UE ⁽²⁾	Nom de la substance prioritaire ⁽³⁾	Identifiée comme substance dangereuse prioritaire
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alachlore	
(2)	120-12-7	204-371-1	Anthracène	X
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazine	
(4)	71-43-2	200-753-7	Benzène	
(5)	sans objet	sans objet	Diphényléthers bromés	X ⁽⁴⁾
(6)	7440-43-9	231-152-8	Cadmium et ses composés	X
(7)	85535-84-8	287-476-5	Chloroalcane, C ₁₀₋₁₃	X
(8)	470-90-6	207-432-0	Chlorfenvinphos	
(9)	2921-88-2	220-864-4	Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos)	
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-dichloroéthane	
(11)	75-09-2	200-838-9	Dichlorométhane	
(12)	117-81-7	204-211-0	Di(2-ethylhexyle)phthalate (DEHP)	X
(13)	330-54-1	206-354-4	Diuron	
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfan	X
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoranthène	
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexachlorobenzène	X
(17)	87-68-3	201-765-5	Hexachlorobutadiène	X
(18)	608-73-1	210-168-9	Hexachlorocyclohexane	X
(19)	34123-59-6	251-835-4	Isoproturon	
(20)	7439-92-1	231-100-4	Plomb et ses composés	
(21)	7439-97-6	231-106-7	Mercure et ses composés	X
(22)	91-20-3	202-049-5	Naphtalène	
(23)	7440-02-0	231-111-4	Nickel et ses composés	
(24)	sans objet	sans objet	Nonylphénols	X ⁽⁵⁾
(25)	sans objet	sans objet	Octylphénols ⁽⁶⁾	
(26)	608-93-5	210-172-0	Pentachlorobenzène	X
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentachlorophénol	
(28)	sans objet	sans objet	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ⁽⁷⁾	X
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazine	
(30)	sans objet	sans objet	Composés du tributylétain	X ⁽⁸⁾

Numéro	Numéro CAS ⁽¹⁾	Numéro UE ⁽²⁾	Nom de la substance prioritaire ⁽³⁾	Identifiée comme substance dangereuse prioritaire
(31)	12002-48-1	234-413-4	Trichlorobenzène	
(32)	67-66-3	200-663-8	Trichlorométhane (chloroforme)	
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluraline	X
(34)	115-32-2	204-082-0	Dicofol	X
(35)	1763-23-1	217-179-8	Acide perfluorooctanesulfonique et ses dérivés (perfluoro-octanesulfonate PFOS)	X
(36)	124495-18-7	sans objet	Quinoxyfène	X
(37)	sans objet	sans objet	Dioxines et composés de type dioxine	X ⁽⁹⁾
(38)	74070-46-5	277-704-1	Aclonifène	
(39)	42576-02-3	255-894-7	Biféniox	
(40)	28159-98-0	248-872-3	Cybutryne	
(41)	52315-07-8	257-842-9	Cyperméthrine ⁽¹⁰⁾	
(42)	62-73-7	200-547-7	Dichlorvos	
(43)	sans objet	sans objet	Hexabromocyclododécane (HBCDD)	X ⁽¹¹⁾
(44)	76-44-8/1024-57-3	200-962-3/ 213-831-0	Heptachlore et époxyde d'heptachlore	X
(45)	886-50-0	212-950-5	Terbutryne	

⁽¹⁾ CAS: Chemical Abstracts Service.

⁽²⁾ Numéro UE: Inventaire européen des produits chimiques commercialisés (Einecs) ou Liste européenne des substances chimiques notifiées (Elincs).

⁽³⁾ Lorsque des groupes de substances ont été sélectionnés, sauf indication expresse, des représentants typiques de ce groupe sont définis aux fins de l'établissement des normes de qualité environnementale.

⁽⁴⁾ Uniquement le tétrabromodiphényléther (n° CAS 40088-47-9), le pentabromodiphényléther (n° CAS 32534-81-9), l'hexabromodiphényléther (n° CAS 36483-60-0) et l'heptabromodiphényléther (n° CAS: 68928-80-3).

⁽⁵⁾ Nonylphénol (n° CAS 25154-52-3; n° UE 246-672-0), y compris les isomères 4-nonylphénol (n° CAS 104-40-5; n° UE 203-199-4) et 4-nonylphénol (ramifié) (n° CAS 84852-15-3; n° UE 284-325-5).

⁽⁶⁾ Octylphénol (n° CAS 1806-26-4; n° UE 217-302-5), y compris l'isomère 4-(1,1',3,3'- tétraméthylbutyl)-phénol (n° CAS 140-66-9; n° UE 205-426-2).

⁽⁷⁾ Y compris le benzo(a)pyrène (n° CAS 50-32-8; n° UE 200-028-5), le benzo(b)fluoranthène (n° CAS 205-99-2; n° UE 205-911-9), le benzo(g,h,i)perylène (n° CAS 191-24-2; n° UE 205-883-8), le benzo(k)fluoranthène (n° CAS 207-08-9; n° UE 205-916-6) et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène (n° CAS 193-39-5; n° UE 205-893-2), mais à l'exception de l'anthracène, du fluoranthène et du naphthalène, qui sont énumérés séparément.

⁽⁸⁾ Y compris le tributylétain-cation (n° CAS: 36643-28-4).

⁽⁹⁾ Se rapporte aux composés suivants:

sept dibenzo-p-dioxines polychlorées (PCDD): 2,3,7,8-T4CDD (n° CAS 1746-01-6), 1,2,3,7,8-P5CDD (n° CAS 40321-76-4), 1,2,3,4,7,8-H6CDD (n° CAS 39227-28-6), 1,2,3,6,7,8-H6CDD (n° CAS 57653-85-7), 1,2,3,7,8,9-H6CDD (n° CAS 19408-74-3), 1,2,3,4,6,7,8-H7CDD (n° CAS 35822-46-9), 1,2,3,4,6,7,8,9-O8CDD (n° CAS 3268-87-9);

dix dibenzofurannes polychlorés (PCDF): 2,3,7,8-T4CDF (CAS 51207-31-9), 1,2,3,7,8-P5CDF (CAS 57117-41-6), 2,3,4,7,8-P5CDF (CAS 57117-31-4), 1,2,3,4,7,8-H6CDF (CAS 70648-26-9), 1,2,3,6,7,8-H6CDF (CAS 57117-44-9), 1,2,3,7,8,9-H6CDF (CAS 72918-21-9), 2,3,4,6,7,8-H6CDF (CAS 60851-34-5), 1,2,3,4,6,7,8-H7CDF (CAS 67562-39-4), 1,2,3,4,7,8,9-H7CDF (CAS 55673-89-7), 1,2,3,4,6,7,8,9-O8CDF (CAS 39001-02-0)

douze biphényles polychlorés de type dioxine (PCB-TD): 3,3',4,4'-T4CB (PCB 77, n° CAS 32598-13-3), 3,3',4,5'-T4CB (PCB 81, n° CAS 70362-50-4), 2,3,3',4,4'-P5CB (PCB 105, n° CAS 32598-14-4), 2,3,4,4',5'-P5CB (PCB 114, n° CAS 74472-37-0), 2,3',4,4',5'-P5CB (PCB 118, n° CAS 31508-00-6), 2,3',4,4',5'-P5CB (PCB 123, n° CAS 65510-44-3), 3,3',4,4',5'-P5CB (PCB 126, n° CAS 57465-28-8), 2,3,3',4,4',5'-H6CB (PCB 156, n° CAS 38380-08-4), 2,3,3',4,4',5'-H6CB (PCB 157, n° CAS 69782-90-7), 2,3',4,4',5,5'-H6CB (PCB 167, n° CAS 52663-72-6), 3,3',4,4',5,5'-H6CB (PCB 169, n° CAS 32774-16-6), 2,3,3',4,4',5,5'-H7CB (PCB 189, n° CAS 39635-31-9).

⁽¹⁰⁾ Le n° CAS 52315-07-8 se rapporte à un mélange d'isomères de cyperméthrine, d'alpha-cyperméthrine (n° CAS 67375-30-8), de bêta-cyperméthrine (n° CAS 65731-84-2), de thêta-cyperméthrine (n° CAS 71697-59-1) et de zêta-cyperméthrine (n° CAS 52315-07-8).

⁽¹¹⁾ Se rapporte au 1,3,5,7,9,11-hexabromocyclododécane (n° CAS: 25637-99-4), le 1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododécane (n° CAS 3194-55-6), l'alpha-hexabromocyclododécane (n° CAS: 134237-50-6), le bêta-hexabromocyclododécane (n° CAS 134237-51-7) et le gamma-hexabromocyclododécane (n° CAS 134237-52-8).

ANNEXE II

«ANNEXE I

NORMES DE QUALITÉ ENVIRONNEMENTALE POUR LES SUBSTANCES PRIORITAIRES ET CERTAINS AUTRES POLLUANTS

PARTIE A: NORMES DE QUALITÉ ENVIRONNEMENTALE (NQE)

MA: moyenne annuelle.

CMA: concentration maximale admissible.

Unité: [µg/l] pour les colonnes (4) à (7)

[µg/kg de poids humide] pour la colonne (8)

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
N ^o	Nom de la substance	Numéro CAS ⁽¹⁾	NQE-MA ⁽²⁾ Eaux de surface intérieures ⁽³⁾	NQE-MA ⁽²⁾ Autres eaux de surface	NQE-CMA ⁽⁴⁾ Eaux de surface intérieures ⁽³⁾	NQE-CMA ⁽⁴⁾ Autres eaux de surface	NQE Biote ⁽¹²⁾
(1)	Alachlore	15972-60-8	0,3	0,3	0,7	0,7	
(2)	Anthracène	120-12-7	0,1	0,1	0,1	0,1	
(3)	Atrazine	1912-24-9	0,6	0,6	2,0	2,0	
(4)	Benzène	71-43-2	10	8	50	50	
(5)	Diphényléthers bromés ⁽³⁾	32534-81-9			0,14	0,014	0,0085
(6)	Cadmium et ses composés (suivant les classes de dureté de l'eau) ⁽⁶⁾	7440-43-9	≤ 0,08 (classe 1) 0,08 (classe 2) 0,09 (classe 3) 0,15 (classe 4) 0,25 (classe 5)	0,2	≤ 0,45 (classe 1) 0,45 (classe 2) 0,6 (classe 3) 0,9 (classe 4) 1,5 (classe 5)	≤ 0,45 (classe 1) 0,45 (classe 2) 0,6 (classe 3) 0,9 (classe 4) 1,5 (classe 5)	
(6 bis)	Tétrachlorure de carbone ⁽⁷⁾	56-23-5	12	12	sans objet	sans objet	
(7)	Chloroalcanes C10-13 ⁽⁸⁾	85535-84-8	0,4	0,4	1,4	1,4	
(8)	Chlorfenvin- phos	470-90-6	0,1	0,1	0,3	0,3	
(9)	Chlorpyrifos (éthylchlorpyri- fos)	2921-88-2	0,03	0,03	0,1	0,1	
(9 bis)	Pesticides cyclodiènes: Aldrine ⁽⁷⁾ Dieldrine ⁽⁷⁾ Endrine ⁽⁷⁾ Isodrine ⁽⁷⁾	309-00-2 60-57-1 72-20-8 465-73-6	Σ = 0,01	Σ = 0,005	sans objet	sans objet	

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
N°	Nom de la substance	Numéro CAS ⁽¹⁾	NQE-MA ⁽²⁾ Eaux de surface intérieures ⁽³⁾	NQE-MA ⁽²⁾ Autres eaux de surface	NQE-CMA ⁽⁴⁾ Eaux de surface intérieures ⁽³⁾	NQE-CMA ⁽⁴⁾ Autres eaux de surface	NQE Biote ⁽¹²⁾
(9 <i>ter</i>)	DDT total ⁽⁷⁾ , ⁽⁸⁾	sans objet	0,025	0,025	sans objet	sans objet	
	para-para- DDT ⁽⁷⁾	50-29-3	0,01	0,01	sans objet	sans objet	
(10)	1,2-dichloroé- thane	107-06-2	10	10	sans objet	sans objet	
(11)	Dichloromé- thane	75-09-2	20	20	sans objet	sans objet	
(12)	Di(2-ethyl- hexyle)-phtha- late (DEHP)	117-81-7	1,3	1,3	sans objet	sans objet	
(13)	Diuron	330-54-1	0,2	0,2	1,8	1,8	
(14)	Endosulfan	115-29-7	0,005	0,0005	0,01	0,004	
(15)	Fluoranthène	206-44-0	0,0063	0,0063	0,12	0,12	30
(16)	Hexachloro- benzène	118-74-1			0,05	0,05	10
(17)	Hexachloro- butadiène	87-68-3			0,6	0,6	55
(18)	Hexachlorocy- clohexane	608-73-1	0,02	0,002	0,04	0,02	
(19)	Isoproturon	34123-59-6	0,3	0,3	1,0	1,0	
(20)	Plomb et ses composés	7439-92-1	1,2 ⁽¹³⁾	1,3	14	14	
(21)	Mercure et ses composés	7439-97-6			0,07	0,07	20
(22)	Naphtalène	91-20-3	2	2	130	130	
(23)	Nickel et ses composés	7440-02-0	4 ⁽¹³⁾	8,6	34	34	
(24)	Nonylphénols (4-nonylphénol)	84852-15-3	0,3	0,3	2,0	2,0	
(25)	Octylphénols (4-(1,1',3,3'- tétraméthyl- butyl)-phénol)	140-66-9	0,1	0,01	sans objet	sans objet	
(26)	Pentachloro- benzène	608-93-5	0,007	0,0007	sans objet	sans objet	

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
N°	Nom de la substance	Numéro CAS ⁽¹⁾	NQE-MA ⁽²⁾ Eaux de surface intérieures ⁽³⁾	NQE-MA ⁽²⁾ Autres eaux de surface	NQE-CMA ⁽⁴⁾ Eaux de surface intérieures ⁽³⁾	NQE-CMA ⁽⁴⁾ Autres eaux de surface	NQE Biote ⁽¹²⁾
(27)	Pentachloro-phénol	87-86-5	0,4	0,4	1	1	
(28)	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ⁽¹¹⁾	sans objet	sans objet	sans objet	sans objet	sans objet	
	Benzo(a)pyrène	50-32-8	$1,7 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$	0,27	0,027	5
	Benzo(b)fluoranthène	205-99-2	voir note 11	voir note 11	0,017	0,017	voir note 11
	Benzo(k)fluoranthène	207-08-9	voir note 11	voir note 11	0,017	0,017	voir note 11
	Benzo(g,h,i)perylène	191-24-2	voir note 11	voir note 11	$8,2 \times 10^{-3}$	$8,2 \times 10^{-4}$	voir note 11
	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	193-39-5	voir note 11	voir note 11	sans objet	sans objet	voir note 11
(29)	Simazine	122-34-9	1	1	4	4	
(29 bis)	Tétrachloroéthylène ⁽⁷⁾	127-18-4	10	10	sans objet	sans objet	
(29 ter)	Trichloroéthylène ⁽⁷⁾	79-01-6	10	10	sans objet	sans objet	
(30)	Composés du tributylétain (tributylétain-cation)	36643-28-4	0,0002	0,0002	0,0015	0,0015	
(31)	Trichlorobenzène	12002-48-1	0,4	0,4	sans objet	sans objet	
(32)	Trichlorométhane	67-66-3	2,5	2,5	sans objet	sans objet	
(33)	Trifluraline	1582-09-8	0,03	0,03	sans objet	sans objet	
(34)	Dicofol	115-32-2	$1,3 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-5}$	sans objet ⁽¹⁰⁾	sans objet ⁽¹⁰⁾	33
(35)	Acide perfluorooctane-sulfonique et ses dérivés (perfluoro-octane-sulfonate PFOS)	1763-23-1	$6,5 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	36	7,2	9,1
(36)	Quinoxyfène	124495-18-7	0,15	0,015	2,7	0,54	

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
N°	Nom de la substance	Numéro CAS ⁽¹⁾	NQE-MA ⁽²⁾ Eaux de surface intérieures ⁽³⁾	NQE-MA ⁽²⁾ Autres eaux de surface	NQE-CMA ⁽⁴⁾ Eaux de surface intérieures ⁽³⁾	NQE-CMA ⁽⁴⁾ Autres eaux de surface	NQE Biote ⁽¹²⁾
(37)	Dioxines et composés de type dioxine	Voir note de bas de page 10 de l'annexe X de la directive 2000/60/CE			sans objet	sans objet	Somme de PCDD + PCDF + PCB-TD 0,0065 µg.kg ⁻¹ TEQ ⁽¹⁴⁾
(38)	Aclonifène	74070-46-5	0,12	0,012	0,12	0,012	
(39)	Bifénox	42576-02-3	0,012	0,0012	0,04	0,004	
(40)	Cybutryne	28159-98-0	0,0025	0,0025	0,016	0,016	
(41)	Cyperméthrine	52315-07-8	8 × 10 ⁻⁵	8 × 10 ⁻⁶	6 × 10 ⁻⁴	6 × 10 ⁻⁵	
(42)	Dichlorvos	62-73-7	6 × 10 ⁻⁴	6 × 10 ⁻⁵	7 × 10 ⁻⁴	7 × 10 ⁻⁵	
(43)	Hexabromo-cyclododécane (HBCDD)	Voir note de bas de page 12 de l'annexe X de la directive 2000/60/CE	0,0016	0,0008	0,5	0,05	167
(44)	Heptachlore et époxyde d'heptachlore	76-44-8/ 1024-57-3	2 × 10 ⁻⁷	1 × 10 ⁻⁸	3 × 10 ⁻⁴	3 × 10 ⁻⁵	6,7 × 10 ⁻³
(45)	Terbutryne	886-50-0	0,065	0,0065	0,34	0,034	

⁽¹⁾ CAS: Chemical Abstracts Service.

⁽²⁾ Ce paramètre est la norme de qualité environnementale exprimée en valeur moyenne annuelle (NQE-MA). Sauf indication contraire, il s'applique à la concentration totale de tous les isomères.

⁽³⁾ Les eaux de surface intérieures comprennent les rivières et les lacs et les masses d'eau artificielles ou sérieusement modifiées qui y sont reliées.

⁽⁴⁾ Ce paramètre est la norme de qualité environnementale exprimée en concentration maximale admissible (NQE-CMA). Lorsque les NQE-CMA sont indiquées comme étant "sans objet", les valeurs retenues pour les NQE-MA sont considérées comme assurant une protection contre les pics de pollution à court terme dans les rejets continus, dans la mesure où elles sont nettement inférieures à celles définies sur la base de la toxicité aiguë.

⁽⁵⁾ Pour le groupe de substances prioritaires dénommé "Diphényléthers bromés" (n° 5), les NQE renvoient à la somme des concentrations des congénères portant les numéros 28, 47, 99, 100, 153 et 154.

⁽⁶⁾ Pour le cadmium et ses composés (n° 6), les valeurs retenues pour les NQE varient en fonction de la dureté de l'eau telle que définie suivant les cinq classes suivantes: classe 1: < 40 mg CaCO₃/l; classe 2: 40 à < 50 mg CaCO₃/l; classe 3: 50 à < 100 mg CaCO₃/l; classe 4: 100 à < 200 mg CaCO₃/l et classe 5: ≥ 200 mg CaCO₃/l.

⁽⁷⁾ Cette substance n'est pas une substance prioritaire mais un des autres polluants pour lesquels les NQE sont identiques à celles définies dans la législation qui s'appliquait avant le 13 janvier 2009.

⁽⁸⁾ Aucun paramètre indicatif n'est prévu pour ce groupe de substances. Le ou les paramètres indicatifs doivent être déterminés par la méthode d'analyse.

⁽⁹⁾ Le DDT total comprend la somme des isomères suivants: 1,1,1-trichloro-2,2 bis (p-chlorophényl)éthane (n° CAS: 50-29-3; n° UE: 200-024-3); 1,1,1-trichloro-2 (o-chlorophényl)-2-(p-chlorophényl)éthane (n° CAS: 789-02-6; n° UE: 212-332-5); 1,1-dichloro-2,2 bis (p-chlorophényl)éthylène (n° CAS: 72-55-9; n° UE: 200-784-6); et 1,1-dichloro-2,2 bis (p-chlorophényl)éthane (n° CAS: 72-54-8; n° UE: 200-783-0).

⁽¹⁰⁾ Les informations disponibles ne sont pas suffisantes pour établir une NQE-CMA pour ces substances.

⁽¹¹⁾ Pour le groupe de substances prioritaires dénommé "hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)" (n° 28), la NQE pour le biote et la NQE-MA dans l'eau correspondante se rapportent à la concentration de benzo(a)pyrène, sur la toxicité duquel elles sont fondées. Le benzo(a)pyrène peut être considéré comme un marqueur des autres HAP et, donc, seul le benzo(a)pyrène doit faire l'objet d'une surveillance aux fins de la comparaison avec la NQE pour le biote ou la NQE-MA dans l'eau correspondante.

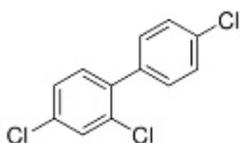
⁽¹²⁾ Sauf indication contraire, la NQE pour le biote se rapporte aux poissons. En lieu et place, un autre taxon de biote, ou une autre matrice, peut faire l'objet de la surveillance pour autant que la NQE appliquée assure un niveau de protection équivalent. Pour les substances n°s 15 (fluoranthène) et 28 (HAP), la NQE pour le biote se rapporte aux crustacés et mollusques. Aux fins de l'évaluation de l'état chimique, la surveillance du fluoranthène et des HAP chez les poissons n'est pas appropriée. Pour la substance n° 37 (dioxines et composés de type dioxine), la NQE pour le biote se rapporte aux poissons, crustacés et mollusques, en conformité avec l'annexe, section 5.3, du règlement (UE) n° 1259/2011 de la Commission du 2 décembre 2011 modifiant le règlement (CE) n° 1881/2006 en ce qui concerne les teneurs maximales en dioxines, en PCB de type dioxine et en PCB autres que ceux de type dioxine des denrées alimentaires (JO L 320 du 3.12.2011, p. 18).

⁽¹³⁾ Ces NQE se rapportent aux concentrations biodisponibles des substances.

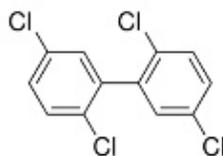
⁽¹⁴⁾ PCDD: dibenzo-p-dioxines polychlorées; PCDF: dibenzofurannes polychlorés; PCB-TD: biphényles polychlorés de type dioxine; TEQ: équivalents toxiques conformément aux facteurs d'équivalence toxique 2005 de l'Organisation mondiale de la santé.»

Annexe 2 : Données sur les PCBs**Annexe 2.1 : Numéro IUPAC des PCBs et exemples des PCBs indicateurs (iPCBs)**

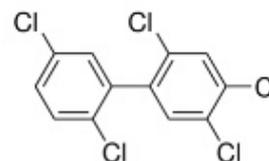
Cycle 1	Cycle 2																					
	Position des Cl	aucun	2	3	4	23	24	25	26	34	35	234	235	236	245	246	345	2345	2346	2356	23456	
23456																						209
2356																					202	208
2346																			197	201	207	
2345																		194	196	199	206	
345																	169	189	191	193	205	
246																155	168	182	184	188	204	
245															153	154	167	180	183	187	203	
236														136	149	150	165	174	176	179	200	
235													133	135	146	148	162	172	175	178	198	
234												128	130	132	138	140	157	170	171	177	195	
35											80	107	111	113	120	121	127	159	161	165	192	
34										77	79	105	109	110	118	119	126	156	158	163	190	
26									54	71	73	89	94	96	102	104	125	143	145	152	186	
25								52	53	70	72	87	92	95	101	103	124	141	144	151	185	
24						47	49	51	66	68	85	90	91	99	100	123	137	139	147	181		
23					40	42	44	46	56	58	82	83	84	97	96	122	129	131	134	173		
4				15	22	28	31	32	37	39	60	63	64	74	75	81	114	115	117	166		
3			11	13	20	25	26	27	35	36	55	57	59	67	69	78	106	108	112	160		
2		4	6	8	16	17	18	19	33	34	41	43	45	48	50	76	86	88	93	142		
aucun	0	1	2	3	5	7	9	10	12	14	21	23	24	29	30	38	61	62	65	116		

PCB 28

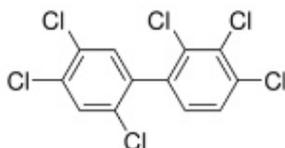
2,4,4'-trichlorobiphenyl

PCB 52

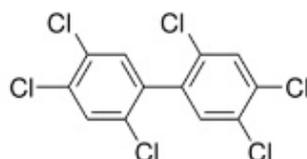
2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl

PCB 101

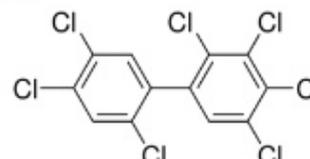
2,2',4,5,5'-pentachlorobiphenyl

PCB 138

2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphenyl

PCB 153

2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl

PCB 180

2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl

Annexes

Table 4B. Summary weight% PCB congener distributions in Aroclors compiled from data from HRGC Systems 1, 3, and 4.

IUP AC#	Aroclor - Structure Cl Pos.	1 A1 1221	2 A1.5 1232	3 G1.5 1232	4 A2 1016	5 S2 1016	6 A3 1242	7 G3 1242	8 S3B 1242	9 A3.5 1248	10 G3.5 1248	11 A4 1254	12 G4 1254	13 A5 1260	14 S5 1260	15 G5 1260	16 A6 1262	17 G6 1262
71	26-34	.06	.54	.54	1.16	1.17	1.04	1.06	1.00	1.67	1.86	.11	.15	.00	.00	.00	.02	.00
72	25-35		.00		.00	.00	.01	.01	.01	.02	.01							
73	26-35				.00	.00		.00										
74	245-4	.12	.92	.92	.33	.33	1.83	1.76	1.84	3.14	4.67	2.19	.84	.05	.05	.04	.06	.04
75	246-4		.02	.02	.06	.06	.05	.03	.04	.08	.08							
76	345-2	.00					.08	.08	.09	.13	.13	.03	.02					
77	34-34	.01	.17	.16			.27	.33	.33	.41	.52	.20	.03					
78	345-3																	
79	34-35																	
80	35-35																	
81	345-4		.00				.00	.01	.01	.01	.02	.00						
82	234-23	.00	.12	.12			.29	.22	.28	.81	.62	1.53	1.11					
83	235-23 + 119		.05	.04			.12	.09	.12	.26	.20	.56	.48	.00	.00	.00	.00	.00
84	236-23 + 89	.02	.20	.18	.05	.05	.46	.35	.43	1.26	.91	1.58	2.32	.11	.12	.10	.05	.03
85	234-24 + 115	.03	.17	.17	.00		.36	.24	.32	.98	1.14	2.49	1.28	.00	.00	.02	.03	.01
86	2345-2		.01	.01			.03	.04		.11	.09	.10	.06					
87	234-25	.04	.22	.22			.52	.38	.49	1.45	1.11	3.41	3.99	.44	.42	.36	.11	.11
88	2346-2						.00	.00		.02	.02							
89	234-26		.05	.05			.10	.07	.09	.20	.17	.11	.09					
90	235-24									NM	NM	NM	NM					
91	236-24		.10	.10	.06	.06	.24	.17	.23	.63	.56	.53	.93	.00	.00	.01	.01	.00
92	235-25	.02	.05	.05			.06	.09	.13	.38	.25	.57	1.29	.34	.32	.25	.07	.09
93	2356-2								.00	.04	.03							
94	235-26					.00	.00	.00	.01	.03	.02	.00	.02					
95	236-25	.05	.30	.30	.31	.30	.68	.51	.64	1.96	1.43	1.84	6.25	2.56	2.54	2.27	.87	.99
96	236-26		.01	.01	.04	.04	.03	.02	.03	.08	.06	.01	.04					
97	245-23	.03	.18	.17	.00	.04	.43	.31	.41	1.22	.97	2.78	2.62	.10	.09	.08	.06	.03
98	246-23					.00												
99	245-24	.04	.21	.21	.01	.01	.53	.36	.49	1.47	1.81	4.53	3.02	.03	.04	.06	.06	.03
100	246-24																	
101	245-25	.07	.33	.32	.04	.03	.78	.57	.71	2.22	1.89	5.49	8.02	3.23	3.18	2.99	1.03	1.23
102	245-26		.03	.03	.04	.04	.08	.05	.07	.19	.17	.09	.15					
103	246-25									.02	.00		.03					
104	246-26																	
105	234-34	.05	.22	.21	.00		.52	.37	.52	1.60	1.45	7.37	2.99	.22	.21	.23	.18	
106	2345-3																	
107	234-35																	
108	2346-3																	
109	235-34 + 123		.03	.03			.08	.04	.06	.18	.13	.78	.37	.00	.00	.00	.00	.00
110	236-34	.05	.38	.38			.94	.68	.88	2.97	2.55	8.42	9.29	1.38	1.36	1.25	.36	.42
111	235-35																	
112	2356-3						.00											
113	236-35											.01		.00				
114	2345-4		.02	.01			.05	.03	.05	.12	.12	.50	.18	.00		.00		
115	2346-4		.01	.01			.04	.03	.05	.11	.11	.37	.20			.00		
116	23456																	
117	2356-4		.01	.00			.03	.02	.04	.09	.10	.19	.23					
118	245-34	.08	.29	.28			.78	.51	.69	2.29	2.35	13.59	7.35	.51	.50	.45	.17	.14
119	246-34									.06	.06	.12	.08					
120	245-35																	
121	246-35																	
122	345-23						.01	.00	.02	.06	.05	.25	.10					
123	345-24						.03	.02	.03	.07	.08	.32	.15					
124	345-25		.00				.03	.02	.03	.10	.07	.47	.29	.00	.00	.00	.00	.00
125	345-26		.00	.00			.02	.02	.02	.04	.03	.03	.02					
126	345-34									.00	.00	.02	.00					
127	345-35																	
128	234-234						.04	.00	.02	.12	.08	1.71	1.42	.56	.55	.50	.17	.20
129	2345-23							.00		.02		.39	.38	.15	.14	.12	.03	.04
130	234-235									.04	.01	.50	.60	.23	.22	.21	.03	.06
131	2346-23											.14	.19	.08	.07	.05		
132	234-236		.02	.02			.05	.03	.04	.15	.14	1.50	2.29	2.84	2.96	2.91	1.07	1.35
133	235-235 + 131											.11		.08	.06	.06	.03	.05
134	2356-23									.01		.20	.37	.36	.36	.31	.11	.14
135	235-236									.04	.04	.28	.61	1.14	1.09	1.02	.67	.65
136	236-236			.00					.00	.05	.06	.24	.70	1.48	1.45	1.44	1.02	.99
137	2345-24									.03	.02	.52	.42	.02	.02	.02	.01	.00
138	234-245 + 163		.06	.05			.16	.05	.10	.38	.41	5.95	5.80	6.47	6.41	6.73	2.33	3.14
139	2346-24											.14	.15					
140	234-246																	

Tiré de Frame (1997)

Table 4C. Summary weight% PCB congener distributions in Aroclors compiled from data from HRGC Systems 1, 3, and 4.

IUPAC#	Aroclor - Structure Cl Pos.	1 A1 1221	2 A1.5 1232	3 G1.5 1232	4 A2 1018	5 S2 1016	6 A3 1242	7 G3 1242	8 S3B 1242	9 A3.5 1248	10 G3.5 1248	11 A4 1254	12 G4 1254	13 A5 1260	14 S5 1260	15 G5 1260	16 A6 1262	17 G6 1262
141	2345-25						.01	.00	.00	.07	.09	.69	.98	2.62	2.68	2.57	1.63	1.69
142	23456-2																	
143	2345-26																	
144	2346-25										.01	.12	.24	.61	.61	.61	.41	.41
145	2346-26																	
146	235-245									.04	.05	.45	.67	1.17	1.16	1.11	.57	.61
147	2356-24											.02	.10					
148	235-246																	
149	236-245 + 147		.05	.05			.07	.04	.06	.24	.33	1.82	3.65	8.74	8.78	8.73	6.36	6.44
150	236-246																	
151	2356-25		.01	.00					.00	.04	.08	.22	.69	3.04	3.04	3.03	3.14	2.81
152	2356-26																	
153	245-245 + 132	.00	.05	.05			.09	.04	.05	.23	.43	3.29	3.77	9.09	9.17	9.91	6.78	7.42
154	245-246											.02	.04					
155	246-246																	
156	2345-34						.02			.06	.04	1.13	.82	.53	.54	.50	.14	.18
157	234-345								.00	.00	.30	.19	.02	.02	.02	.00	.00	
158	2346-34 + 129						.02	.01	.04	.04	.90	.81		.57	.58	.60	.18	.21
159	2345-35																	
160	23456-3																	
161	2346-35																	
162	235-345																	
163	2356-34		.02	.02			.00	.02	.00	.06	.08	.70	1.03	2.41	2.43	2.44	1.50	1.55
164	236-345						.00			.02	.03	.31	.40	.72	.70	.66	.23	.30
165	2356-35																	
166	23456-4									.00	.00	.35	.27	.20	.20	.17	.02	.05
167	245-345																	
168	246-345																	
169	345-345																	
170	2345-234									.08	.35	.52		3.97	4.01	4.36	3.05	3.47
171	2346-234											.08	.14	1.09	1.08	1.17	.85	.89
172	2345-235											.03	.07	.71	.70	.69	.63	.62
173	23456-23											.11	.09	.11	.09	.09	.03	.05
174	2345-236									.08	.14	.34		4.92	4.96	4.99	6.56	6.10
175	2346-235													.18	.18	.17	.19	.16
176	2346-236											.00	.04	.59	.58	.59	.73	.66
177	2356-234									.03	.08	.20		2.54	2.52	2.64	2.82	2.73
178	2356-235											.03		.86	.84	.79	1.31	1.10
179	2356-236									.02	.02	.10		2.05	2.04	1.99	3.64	3.01
180	2345-245 + 193		.02	.00				.00	.02	.21	.42	.67		10.90	11.20	12.05	13.72	14.53
181	23456-24													.00	.00	.00		
182	2345-246																	
183	2346-245										.06	.09	.18	2.33	2.35	2.56	2.89	2.86
184	2346-246																	
185	23456-25													.56	.56	.53	.93	.81
186	23456-26																	
187	2356-245		.01	.00						.09	.09	.25		5.44	5.37	5.39	9.55	8.76
188	2356-246																	
189	2345-345											.00	.01	.08	.11	.12	.03	.04
190	23456-34											.05	.07	.82	.80	.85	.74	.77
191	2346-345													.16	.17	.17	.13	.13
192	23456-35																	
193	2356-345											.03		.54	.49	.57	.67	.65
194	2345-2345											.01		2.11	2.06	2.03	3.79	4.32
195	23456-234													.86	.81	.85	1.39	1.46
196	2345-2346													1.02	1.03	1.21	2.41	2.12
197	2346-2346													.07	.07	.07	.14	.13
198	23456-235													.10	.11	.09	.24	.22
199	2345-2356+198												.01	1.87	1.86	1.60	4.91	4.57
200	23456-236													.26	.26	.23	.69	.60
201	2346-2356													.25	.25	.23	.66	.58
202	2356-2356													.36	.36	.28	1.20	.96
203	23456-245+196												.02	1.50	1.45	1.25	4.11	4.37
204	23456-246																	
205	23456-345													.10	.10	.10	.16	.18
206	23456-2345											.03	.03	.66	.61	.31	1.19	1.33
207	23456-2346													.05	.06	.03	.17	.18
208	23456-2356											.01	.01	.16	.16	.06	.29	.26
209	23456-23456													NM	NM	NM	NM	NM
Sum		100.	100.	100.	100.	100.	100.0	100.2	100.2	100.2	100.4	100.3	100.2	100.3	101.4	101.1	100.0	100.0

Tiré de Frame (1997)

Annexe 2.3 : Comparaison des mélanges commerciaux

Nom du mélange commercial							% massique approximatif de chlore
Aroclor	Clophen	Phenoclor	Pyralene	Kanechlor	Fenchlor	Delor	
1221							21
1232			2000	200			32-33
			1500				38
1242	A30	DP-3	3000	300	42	2	40-42
1248	A40	DP-4		400		3	48
1254	A50	DP-5		500	54	4 ; 5	52-54
1260	A60	DP-6		600	64		60
1262							62
					70		65
1268							68
							70
1270							71

Tiré de Erickson (1997)

Annexe 2.4 : Teneurs en iPCBs dans différents compartiments de l'environnement

Sol :

NABO Sites

land use

- arable land
 - ext. grassland
 - int. grassland
 - ◇ horticulture
 - ◆ orchard
 - ♦ viticulture
 - + urban park
 - ★ conservation sites
 - ▲ deciduous forest
 - ▲ coniferous forest
- lakes

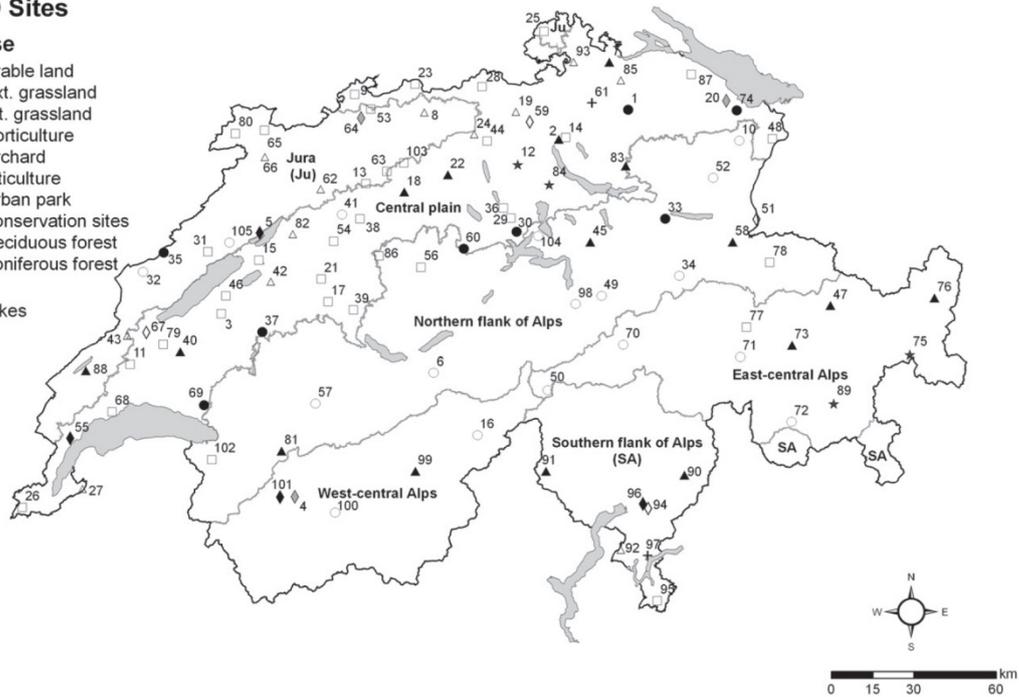
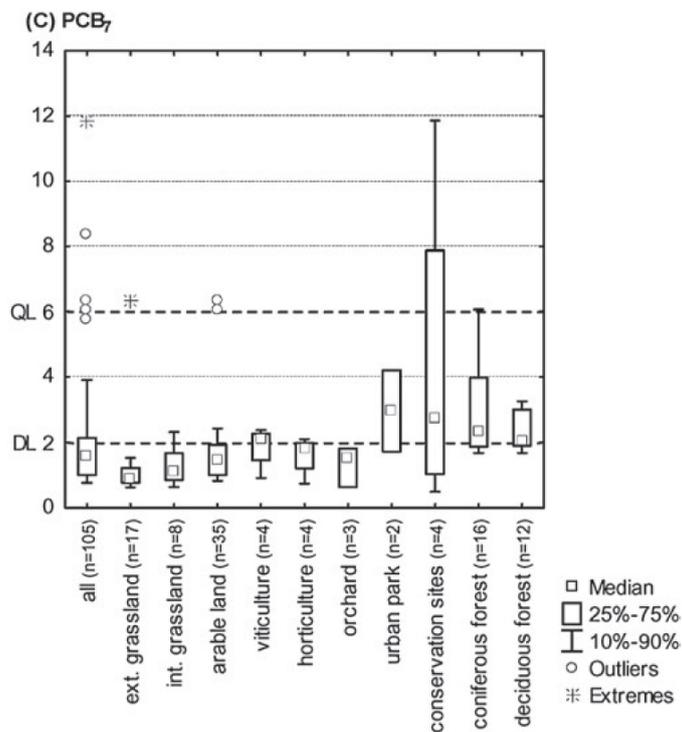
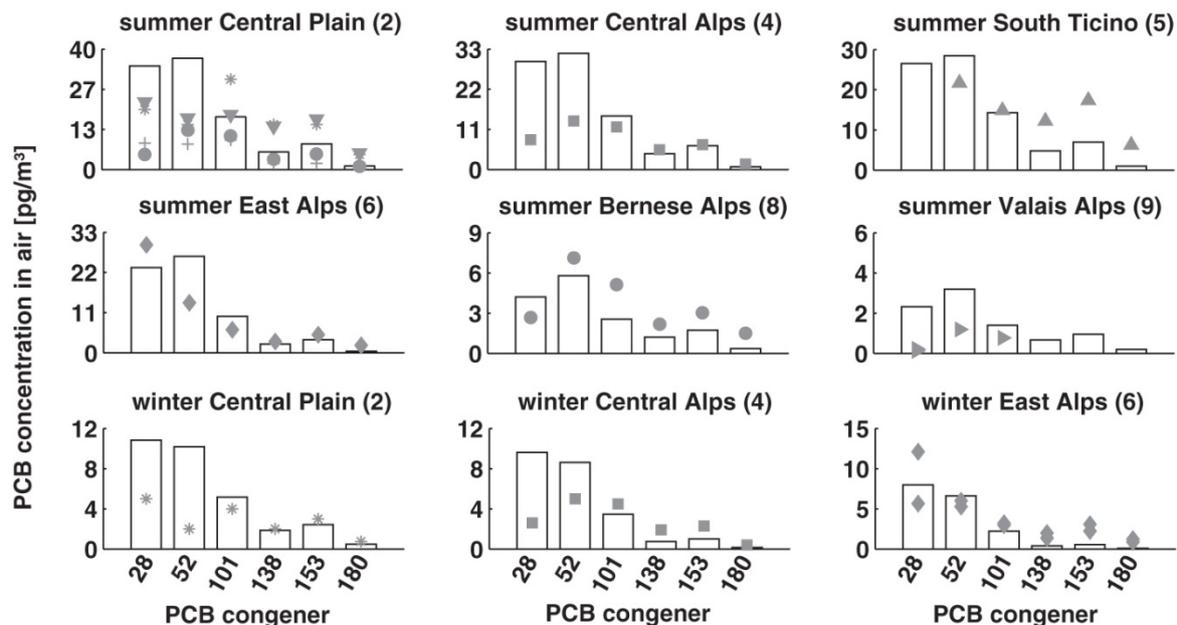


Fig. 1 Geographical distribution and land use of the 105 observation sites of the Swiss soil monitoring network.



Tiré de Desales et al. (2008). Le PCB 118 est également inclus aux iPCBs dans cette étude. Il représente en moyenne environ 8% des sept iPCBs.

Air :

Tiré de Glüge et al. (2016). Les barres représentent des valeurs modélisées par ces auteurs alors que les marqueurs sont des valeurs mesurées provenant de différentes études.

Sédiments :

Tab. 6 > PCB (somme de 6 i-PCB) dans des sédiments prélevés dans des cours d'eau et des lacs suisses (en ng/g SS)

< LD: en dessous de la limite de détection de la méthode d'analyse utilisée

Eaux (Lieu)	Année	n	Médiane	Moyenne	Minimum	Maximum	DS
Aar (Döttingen)	1999/2000	4	8,9	9,6	7,6	13	2,4
Aar	2008	10	0,55	1,0	0,23	3,2	1,1
Birse (Duggingen)	1999/2000	4	12	16	9,7	30	9,3
Birse	2008	53	7,8	13,1	< LD	273	37
Glatt	2008	5	4,3	4,6	1,6	9,5	3,1
Inn (Susch)	1999/2000	4	1,6	1,6	0,4	2,7	1,3
Lac Majeur (Brissago)	2006	2	5,9	5,9	5,4	6,5	0,76
Limmat (Enneturgli)	1999/2000	4	30	30	22	37	6,5
Maggia	1999/2000	4	0,63	0,60	0,26	0,88	0,27
Reuss (Birmenstorf)	1999/2000	4	4,6	4,8	3,4	6,5	1,5
Rhin (Ellikon)	1999/2000	4	8,0	7,5	5,6	8,5	1,3
Rhône (Bouveret)	1999/2000	4	3,5	3,6	0,42	7,1	2,8
Rhône (Chancy)	1999/2000	4	5,0	5,1	4,0	6,2	1,0
Sarine et ses bras latéraux ¹	2007/2008	19	6,0	20	0,40	167 ²	40
Lacs de montagne du canton du Tessin ³	2000	14	3,7	5,1	1,5	24	5,4
Lac de Thoune	2005	1	1,3	1,3	1,3	1,3	
Thur (Flaach)	1999/2000	4	2,9	3,1	0,52	6,1	2,4
Tessin (Gudo)	1999/2000	4	3,8	4,7	0,83	10	4,1
Verzasca (lac Majeur)	2006/2007	4	4,4	8,7	0,40	26	11
Lac de Wohlén (Döttingen)	2007	1	1,7	1,7	1,7	1,7	
Petits cours d'eau à proximité de décharges ⁴	2007	5	1,2	1,7	0,67	3,6	1,2

¹ Gérine, Glanay, Glâne, Neirigue, ruisseau de Ste-Anne, ruisseau de Jogne; ² Sarine, environ 500 m en aval de la décharge de La Pila, au niveau de la passerelle de Marly; ³ Laghetto d'Antabia, Laghetto Gardiscio, Laghetto Inferiore, Laghetto Superiore, Lago Barone, Lago d'Alzasca, Lago dei Porchieisc, Lago del Starlaresc da Sgïof, Lago della Crosa, Lago della Froda, Lago di Mognôla, Lago di Sascôla, Lago di Tomè, Lago Nero; ⁴ ruisseau d'Illiswil (au niveau de l'écoulement du lixiviat de la décharge d'Illiswil et à l'endroit où le ruisseau d'Illiswil se jette dans le lac de Wohlén), ruisseau de Lutzeren (au niveau de l'écoulement du lixiviat de la décharge de Lutzeren), Langete (en amont et en aval de la décharge de Wyslège).

Tiré de Schmid et al. (2010)

Poissons :

Fig. 3 > PCDD/F et dl-PCB dans des poissons provenant de la Birse et de son bassin versant ainsi que de la Birsig et de l'Ergolz

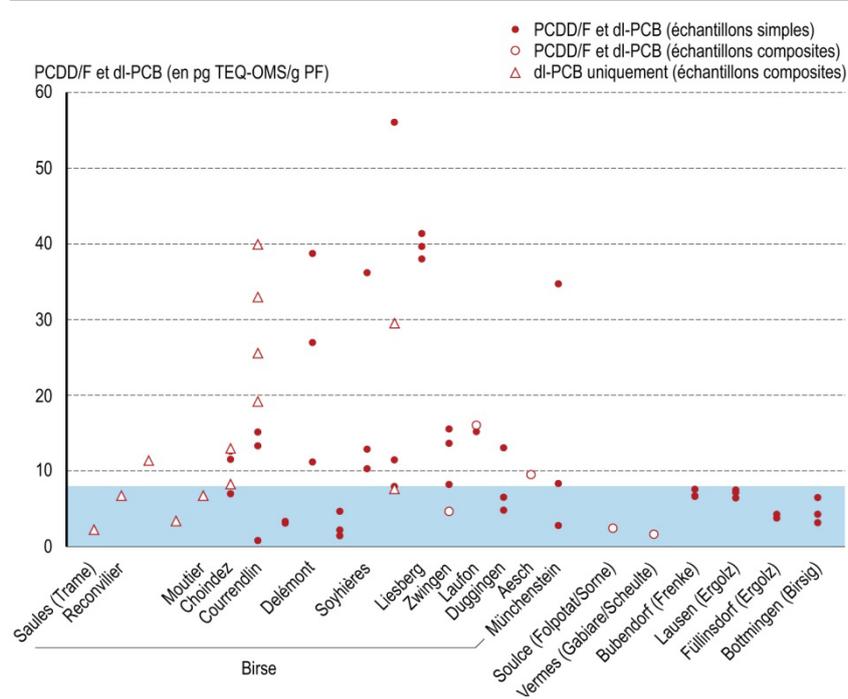
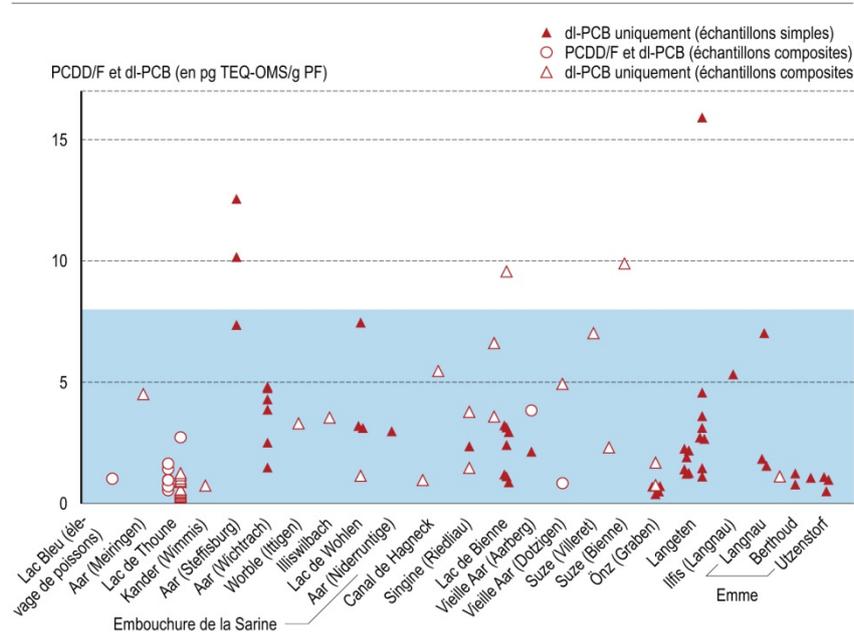


Fig. 6 > PCDD/F et dl-PCB dans des poissons provenant de l'Aar et de son bassin versant, à l'exclusion de la Sarine



Tiré de Schmid et al. (2010). Quelques exemples choisis (rivières principales et rivières dont les poissons sont fortement contaminés).

Fig. 7 > PCDD/F et dl-PCB dans des poissons provenant de la Sarine et de son bassin versant

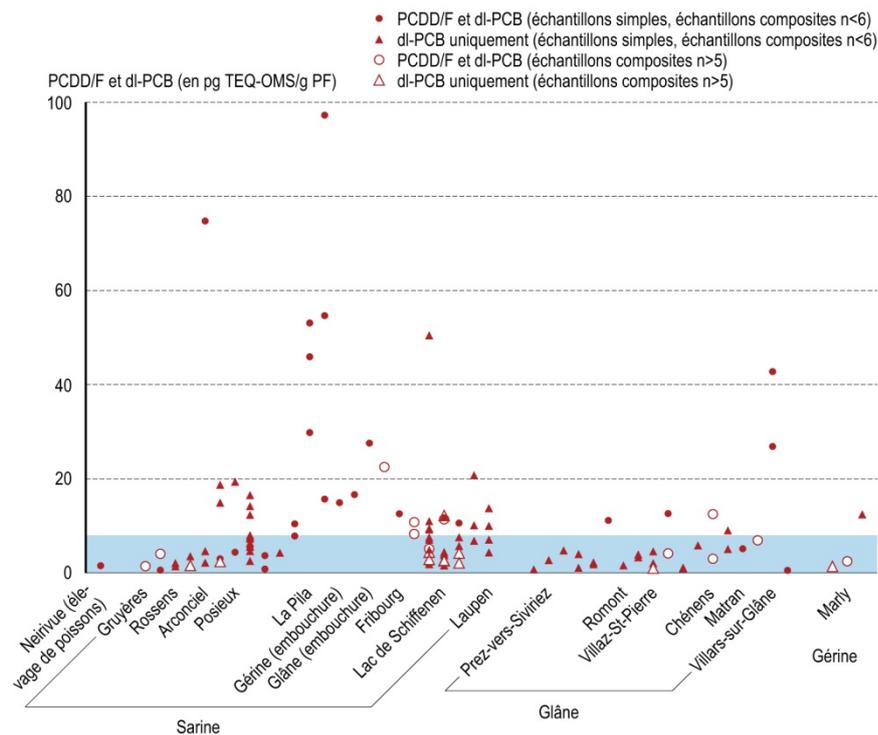
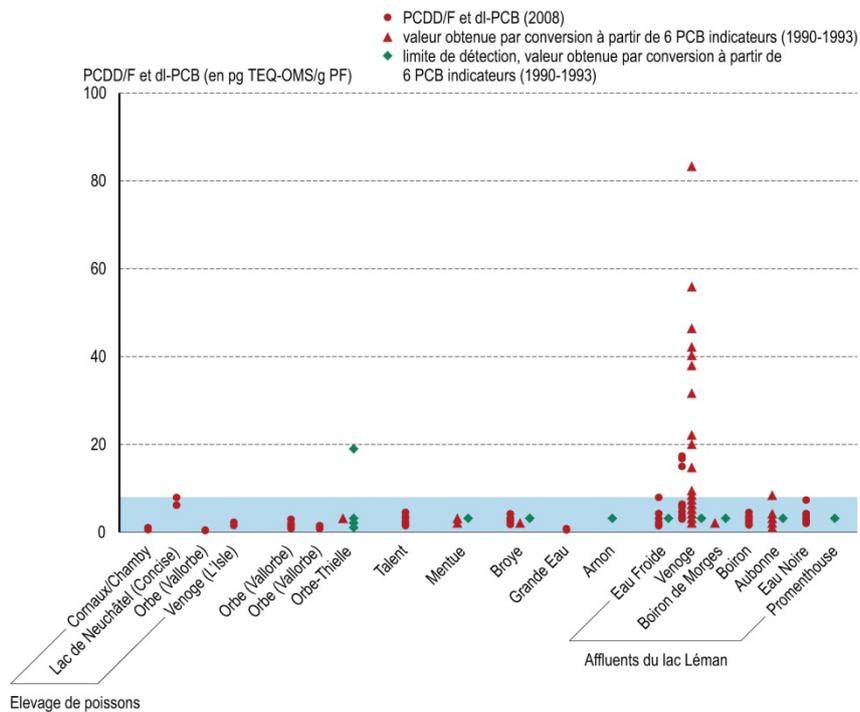
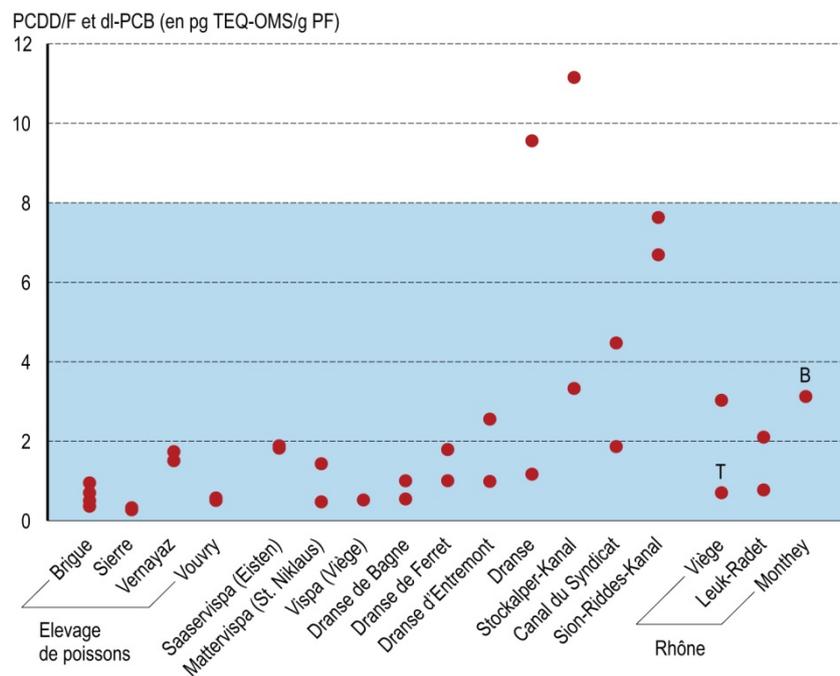


Fig. 13 > PCDD/F et PCB dans les poissons provenant d'eaux du canton de Vaud



Tiré de Schmid et al. (2010). Quelques exemples choisis (rivières principales et rivières dont les poissons sont fortement contaminés).

Fig. 15 > PCDD/F et dl-PCB dans des truites de rivière, un brochet (B) et une truite arc-en-ciel (T) provenant d'élevages et de rivières du Valais



Tiré de Schmid et al. (2010). Quelques exemples choisis (rivières principales et rivières dont les poissons sont fortement contaminés).

Annexe 2.5 : Facteurs d'équivalence toxique (TEF) des dl-PCBs

Compound	WHO 1998 TEF	WHO 2005 TEF*
<i>chlorinated dibenzo-p-dioxins</i>		
2,3,7,8-TCDD	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01
OCDD	0.0001	0.0003
<i>chlorinated dibenzofurans</i>		
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.03
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01
OCDF	0.0001	0.0003
<i>non-ortho substituted PCBs</i>		
PCB 77	0.0001	0.0001
PCB 81	0.0001	0.0003
PCB 126	0.1	0.1
PCB 169	0.01	0.03
<i>mono-ortho substituted PCBs</i>		
105	0.0001	0.00003
114	0.0005	0.00003
118	0.0001	0.00003
123	0.0001	0.00003
156	0.0005	0.00003
157	0.0005	0.00003
167	0.00001	0.00003
189	0.0001	0.00003

* Numbers in bold indicate a change in TEF value

Tiré de Van den Berg et al. (2006)

Annexe 2.6 : Facteurs de conversion (iPCBs <-> dl-PCB)

Tab. 5 > Facteurs de conversion pour le calcul des valeurs estimatives de la somme des concentrations de dl-PCB et de 6 i-PCB

Conversion de ...	Conversion en ... dl-PCB (TEQ-OMS) [en pg/g]	Conversion en ... somme de 6 i-PCB [en ng/g]
dl-PCB (TEQ-OMS) [en pg/g]	1	8,79
somme de 3 i-PCB [en ng/g]	0,136	1,20
somme de 6 i-PCB [en ng/g]	0,114	1
somme de 7 i-PCB [en ng/g]	0,0985	0,874

Tiré de Schmid et al. (2010)

Annexe 2.7 : Co-élutions significatives des congénères de PCBs sur une colonne GC de phase phényle 5%

Classification ^a	Coeluting PCBs	Number of chlorines
A	4, 10	1, 2
A	9, 7	2, 2
A	12, 13	2, 2
A	17, 15	2, 3
A	27, 24	3, 3
A	32, 16	3, 3
A	28, 31	3, 3
A	33, 20, 53	3, 3, 4
A	43, 49	4, 4
A	47, 75, 48	4, 4, 4
A	44, 59	4, 4
A	37, 42	4, 4
A	71, 41, 64	4, 4, 4
A	66, 95	4, 5
A	56, 60	4, 4
A	84, 89, 101, 90	5, 5, 5, 5
A	117, 87, 115	5, 5, 5
A	77, 110	4, 5
A	135, 144, 124	6, 6, 5
A	147, 109	6, 5
A	123, 139, 149, 118	5, 5, 6, 5
A	114, 133	5, 6
A	131, 122	6, 5
A	153, 132, 105	6, 6, 5
A	176, 130	7, 6
A	164, 163, 138	6, 6, 6
A	158, 129	6, 6
A	175, 166	7, 6
A	173, 157, 201	7, 6, 8
A	170, 190	7, 7
A	198, 199	8, 8
A	203, 196	8, 8

^a Capital A indicates a major Aroclor congener

Tiré de Muir and Sverko (2006)

Annexe 3 : Données sur les PBDEs

Annexe 3.1 : Nomenclature des PBDEs

Position des bromes sur le squelette	0	2	3	4	23	24	25	26	34	35	234	235	236	245	246	345	2345	2346	2356	23456	
2'3'4'5'6'																					209
2'3'5'6'																				202	208
2'3'4'6'																			197	201	207
2'3'4'5'																		194	196	199	206
3'4'5'																	169	189	191	193	205
2'4'6'															155	168	182	184	188	204	
2'4'5'														153	154	167	180	183	187	203	
2'3'6'													136	149	150	164	174	176	179	200	
2'3'5'												133	135	146	148	162	172	175	178	198	
2'3'4'											128	130	132	138	140	157	170	171	177	195	
3'5'										80	107	111	113	120	121	127	159	161	165	192	
3'4'									77	79	105	109	110	118	119	126	156	158	163	190	
2'6'								54	71	73	89	94	96	102	104	125	143	145	152	186	
2'5'							52	53	70	72	87	92	95	101	103	124	141	144	151	185	
2'4'						47	49	51	66	68	85	90	91	99	100	123	137	139	147	181	
2'3'					40	42	44	46	56	58	82	83	84	97	98	122	129	131	134	173	
4'			15	22	28	31	32	37	39	60	63	64	74	75	81	114	115	117	166		
3'		11	13	20	25	26	27	35	36	55	57	59	67	69	78	106	108	112	160		
2'		4	6	8	16	17	18	19	33	34	41	43	45	48	50	76	86	88	93	142	
0	0	1	2	3	5	7	9	10	12	14	21	23	24	29	30	38	61	62	65	116	

Tiré de Kinani et al. (2007)

Annexe 3.2 : Pourcentages massiques des PBDEs dans les mélanges commerciaux

TABLE 2. Concentrations (% w/w) of PBDEs in Penta, Octa-, and Deca- Technical Products^a

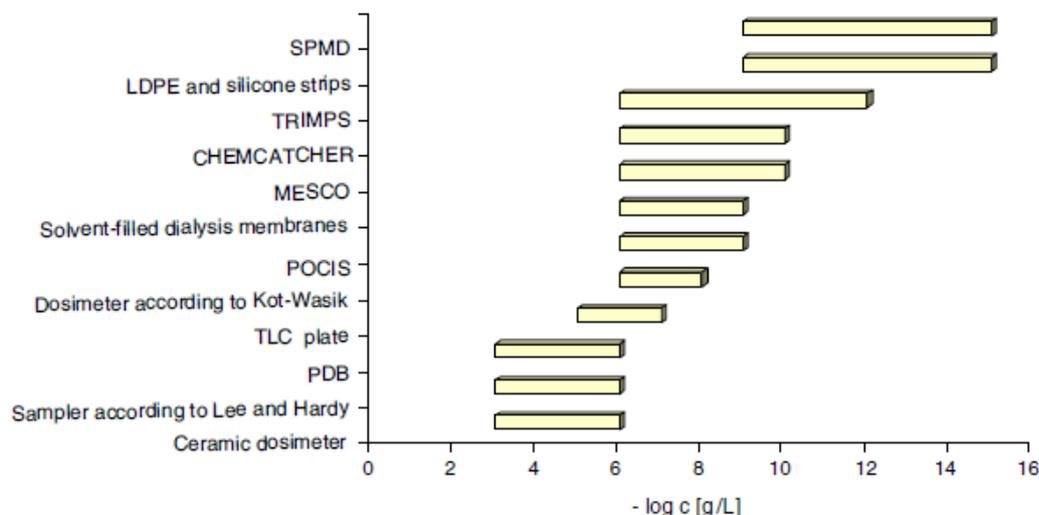
IDs	penta-PBDE		octa-PBDE		deca-PBDE		IDs	penta-PBDE		octa-PBDE		deca-PBDE	
	DE-71	Bromkal 70-5DE	DE-79	Bromkal 79-8DE	Saytex 102E	Bromkal 82-0DE		DE-71	Bromkal 70-5DE	DE-79	Bromkal 79-8DE	Saytex 102E	Bromkal 82-0DE
-17	0.07	0.05	nd	nd	nd	nd	-139	0.8	0.38	nd	nd	nd	nd
-28/33	0.25	0.1	nd	nd	nd	nd	-140	0.17	0.1	<0.02	nd	nd	nd
tetra-a	<0.02	nd	nd	nd	nd	nd	-138	0.73	0.53	0.62	nd	nd	nd
-75	<0.02	nd	nd	nd	nd	nd	-184	<0.02	nd	<0.02	<0.02	nd	nd
-51	<0.02	nd	nd	nd	nd	nd	hepta-a	nd	nd	<0.02	nd	nd	nd
-49	0.74	0.36	nd	nd	nd	nd	-175/183 ^b	0.1	0.33	42	12.6	nd	nd
-48/71	<0.02	nd	nd	nd	nd	nd	-191	nd	nd	<0.02	nd	nd	nd
-47 ^b /74	38.2	42.8	nd	nd	nd	nd	-180	nd	nd	1.7	nd	nd	nd
-66/42	0.53	0.21	nd	nd	nd	nd	-171	nd	nd	1.81	0.17	nd	nd
penta-a	0.05	nd	nd	nd	nd	nd	-201	nd	nd	0.78	<0.02	nd	nd
-102	0.15	nd	nd	nd	nd	nd	-197	nd	nd	22.2	10.5	nd	0.03
-100	13.1	7.82	nd	nd	nd	nd	-203	nd	nd	4.4	8.14	nd	0.07
-99	48.6	44.8	nd	nd	nd	nd	-196	nd	nd	10.5	3.12	nd	0.46
-97/118	<0.02	0.12	nd	nd	nd	nd	-194	nd	nd	<0.02	nd	nd	nd
-85	2.96	2.16	nd	nd	nd	nd	octa-a	nd	nd	<0.02	nd	nd	nd
-126/155 ^b	0.21	0.67	nd	nd	nd	nd	-208	nd	nd	0.19	<0.02	0.06	0.07
-154	4.54	2.68	1.07	0.04	nd	nd	-207	nd	nd	11.5	11.2	0.24	4.1
-144	nd	nd	0.1	0.12	nd	nd	-206	nd	nd	1.38	7.66	2.19	5.13
hexa-a	nd	nd	<0.02	nd	nd	nd	-209	nd	nd	1.31	49.6	96.8	91.6
-153	5.44	5.32	8.66	0.15	nd	nd							

^a nd = not detected. ^b major congener of the coeluting pair, BDE-3, -7, -15, -32, -35, -37, -77, -101, -119, -120, -116, -128, -156, -166, -173, -181, -182, -185, -190, -192, -198, -204, and -205 were not detected in these PBDE-technical formulations based on analysis of available standards.

Tiré de La Guardia et al. (2006)

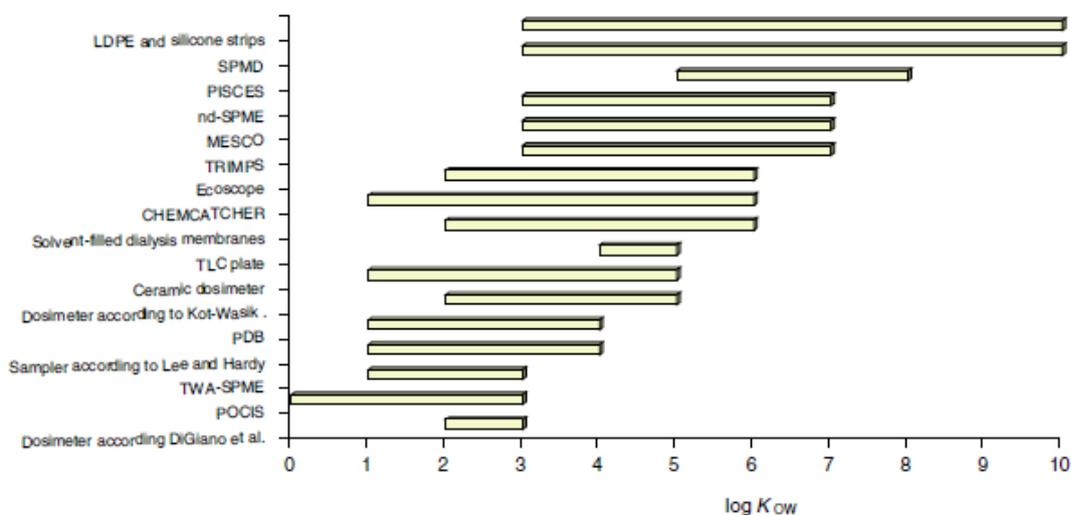
Annexe 4 : Comparaisons des différents type de capteurs passifs

Annexe 4.1 : Concentrations des composés organiques typiquement détectables par des différents capteurs passifs.



Tiré de Vrana et al. (2005a)

Annexe 4.2 : Plages typiques des hydrophobicités (caractérisées par le $\log K_{ow}$) des composés organiques extraits par différents échantillonneurs passifs.



Tiré de Vrana et al. (2005a)

Annexe 5 : SBSE et MESCO

Annexe 5.1 : Fonctionnement du SBSE

L'extraction par sorption sur barreau magnétique (SBSE) a été développée par Baltussen et al. (1999). Elle implique l'utilisation de barreaux agitateurs encapsulé dans un chemisage en verre, lui-même revêtu d'une phase réceptrice, le plus souvent le PDMS (David and Sandra, 2007; Prieto et al., 2010; Sánchez-Rojas et al., 2009). Ceux-ci sont commercialisés par la firme Gerstel GmbH (Mülheim an der Ruhr, Allemagne) sous le nom de « TwisterTM ». Les longueurs disponibles sont de 1 et 2 cm et les épaisseurs de PDMS de 0.5 et 1 mm (David and Sandra, 2007), permettant de travailler avec des volumes de PDMS de 20 μ L (1 cm x 0.5 mm), 40 μ L (2 cm x 0.5 mm), 55 μ L (1 cm x 1 mm) et 110 μ L (2 cm x 1 mm) (Bicchi et al., 2005).

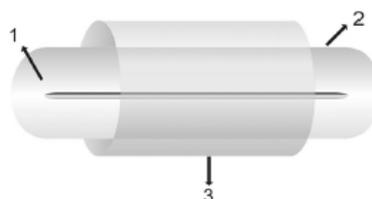


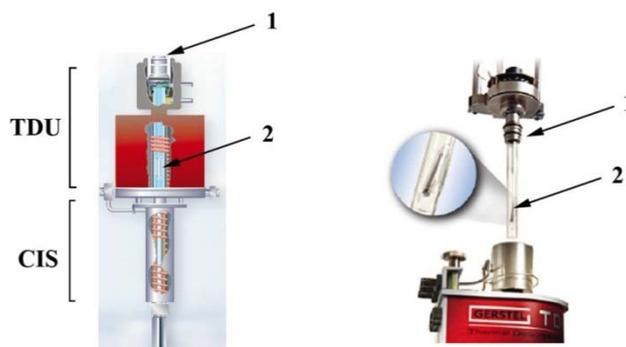
Schéma d'un stir-bar. Un barreau magnétique (1) est encapsulé dans du verre (2) sur lequel une phase en PDMS est fixée (3). Tiré de Lancas et al. (2009).

La SBSE se déroule en deux étapes : l'extraction et la désorption. Pour l'extraction, le Twister est mis en contact avec la phase aqueuse par immersion. Dans le mode d'immersion (le plus souvent simplement appelé SBSE), le Twister est placé dans le liquide et est agité dans des conditions physicochimiques contrôlées (Prieto et al., 2010) jusqu'à ce que l'équilibre de partition soit atteint (Lancas et al., 2009). Ensuite, le Twister est retiré et rincé avec de l'eau distillée pour nettoyer les sels, sucres, protéines et autres composés de l'échantillon. Il est ensuite séché avec un mouchoir en papier non pelucheux (Lancas et al., 2009; Prieto et al., 2010). Notons que le rinçage ne provoque pas de perte de l'analyte étant donné que celui-ci est à l'intérieur de la phase PDMS (David and Sandra, 2007; Kawaguchi et al., 2006). Il est important pour empêcher la formation de composés non-volatiles qui peuvent obstruer le dispositif lors de la désorption thermique (Prieto et al., 2010).

Dans le mode d'espace de tête (HSSE), le Twister est suspendu dans un vial d'espace de tête, la phase étant en contact avec la phase vapeur de l'échantillon (ou du solide) (David and Sandra, 2007; Lancas et al., 2009; Prieto et al., 2010). Une agitation peut être effectuée pour favoriser la présence de soluté dans la phase vapeur. Ensuite, comme pour la SBSSE, le Twister est rincé avec de l'eau distillée et séché avec un mouchoir en papier non pelucheux (Prieto et al., 2010).

Une fois l'extraction réalisée, une désorption thermique ou liquide est nécessaire pour que les analytes puissent être récupérés du Twister avant d'être séparés par chromatographie (ou électrophorèse) et d'être analysés (David and Sandra, 2007; Lancas et al., 2009; Prieto et al., 2010; Sánchez-Rojas et al., 2009).

La désorption thermique (TD) est la plus utilisée. En la couplant à la GC, elle permet de ne pas utiliser de solvants organiques et d'introduire l'entier des analytes présent sur le Twister dans le système chromatographique (Baltussen et al., 2002; Kawaguchi et al., 2006; Prieto et al., 2010). Elle requiert l'utilisation d'une unité de désorption thermique composée de deux vaporisateurs à température programmable (PTV). Le premier PTV est appelé TDU pour « Thermal Desorption Unit » alors que le deuxième PTV est appelé CIS pour « Cool Injection System » (voir figure ci-dessous). Le Twister, inséré dans un tube à désorption en verre (voir figure ci-dessous), est chauffé dans le TDU à 150-300°C, pendant 5-15min, sous flux d'hélium de 10-50 mL min⁻¹, pour désorber les analytes (David et al., 2003; Kawaguchi et al., 2006). Pendant ce temps, le CIS est maintenu à une faible température (-150 – 40°C) pour piéger à froid les composés désorbés (David and Sandra, 2007; Prieto et al., 2010). Pour les composés plus volatiles que le n-nonane, le liner du CIS doit être rempli avec du Tenax alors que pour les composés semi volatiles le liner est vide (Baltussen et al., 1999). La température du CIS est ensuite rapidement augmentée pour injecter l'analyte dans la colonne du GC, habituellement en mode splitless (Lancas et al., 2009). Notons que le flux de désorption doit être relativement élevé (sans quoi le temps d'extraction est très long) et que le flux d'injection pour réaliser du splitless doit être beaucoup plus faible (à cause de la colonne capillaire). Ceci nécessite un contrôle indépendant des deux flux (David and Sandra, 2007). D'après Baltussen et al. (1999), après la désorption, le Twister est immédiatement prêt pour la prochaine extraction. Toutefois, une quantité d'analyte, bien que faible (< 1%), est toujours présente sur le Twister (David and Sandra, 2007; Lancas et al., 2009). Un conditionnement de celui-ci est donc réalisé par plusieurs auteurs avant la nouvelle extraction.



Désorption thermique. Le tube à désorption thermique (1) contenant le Twister (2) est inséré dans l'unité de désorption thermique (TDU). Les composés contenus dans le Twister sont désorbés et trappés à froid dans le CIS. Tiré de <http://www.gerstel.com/pdf/TDU-Flyer-EN.pdf>

La désorption liquide (LD) est moins utilisée, mais peut être utile lorsque des composés labiles sont analysés, lorsque la séparation veut être faite par chromatographie liquide ou électrophorèse et lorsque une unité de désorption thermique (unité onéreuse) n'est pas disponible (Kawaguchi et al., 2006; Prieto et al., 2010). Le Twister est immergé dans 100-200 μ L de solvant dans lequel les analytes vont se désorbés (habituellement de l'acétonitrile et/ou du méthanol si suivi de la LC et de l'hexane si suivi de la GC) et la LD est accélérée par agitation, chauffage ou sonication (David and Sandra, 2007; Prieto et al., 2010) pendant 5 à 10 min (Kawaguchi et al., 2006). Ensuite, le solvant est injecté dans le GC ou la LC en utilisant un large volume d'injection pour obtenir la meilleure sensibilité (David and Sandra, 2007). Un Twister peut être utilisé de 20 à plus de 100 fois, selon la matrice et les conditions d'utilisation (Lancas et al., 2009).

Annexe 5.2 : Choix des paramètres de la méthode pour SBSE

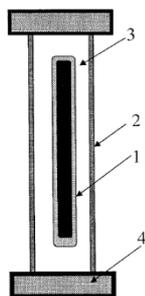
Plusieurs facteurs influencent l'étape de désorption lors d'analyses par TD-SBSE. Pour fixer ces paramètres, Prieto et al. (2008) se sont basés sur leurs précédentes études portant sur l'analyse simultanée par SBSE premièrement de PAHs, PCBs, PEs et NPs (Prieto et al., 2007) et deuxièmement de PBDEs et PBBs (Prieto et al., 2008). En ce qui concerne la **température de désorption** et le **temps de désorption**, ces auteurs ont opté pour les valeurs maximales testées dans leurs études (respectivement 300°C et 10 min). Ils ont, en effet, observé qu'une augmentation de la température et du temps de désorption avait soit un effet bénéfique soit aucun effet sur la sensibilité. Notons que des températures et des temps de désorption encore plus élevées peuvent être appliquées, mais qu'elles réduisent la durée de vie des Twister et allonge le temps de l'analyse. Une désorption de 300°C pendant 10 min a donc été retenue pour ce travail. Prieto et al. (2008) ne donnent pas d'indication quant à la température initiale du TDU, ceci indiquant peut-être que la température initiale correspond à la température maximale (300°C). Pour éviter les pertes des composés les plus légers au moment de l'insertion du tube à désorption dans le TDU, il a été décidé de fixer la température initiale à 30° puis d'effectuer une rampe de température de 90°C/min pour atteindre 300°C après 3min et de maintenir cette température pendant 10 min. Concernant le **flux de désorption**, Prieto et al. (2007) ont observé que de grands flux avaient des effets négatifs pour la plupart des PCBs et des PAHs, alors que Prieto et al. (2008) ont observé que des faibles flux avaient des effets positifs pour la plupart des composés (PBDEs et PBBs). Ainsi, le flux faible de 23 mL min⁻¹, retenu par ces auteurs est également appliqué dans le cadre de cette étude. En ce qui concerne la **pression du Vent**, une valeur de 7psi a été retenue par ces auteurs comme étant un consensus pour l'analyse simultanée de ces différents composés car une faible pression est plus adaptée pour les

composés tels que le naphthalène, PCb28 et PCB118 alors qu'une grande pression est plus adaptée pour des composés tels que le B[a]A.

Un consensus est également fait pour la **température du trappage à froid**. En effet, pour des composés tels que les PCB118, PCB180, PBDE47 les effets sont les plus positifs à 0°C, pour des composés tels que les PBDE 28, PBDE 100 la température ambiante est la meilleure alors que pour des composé tels que le naphthalène et le PCB 28 les meilleures réponses sont obtenues à des températures négatives. Comme ces derniers composés sont largement affectés par des températures élevées, un consensus de -10°C est retenu par Prieto et al. (2008). Ces derniers ne donnent d'indication ni sur la température d'injection, ni sur la rampe du CIS-4 pour atteindre celle-ci, ni sur la durée de l'isotherme à cette température. Les auteurs qui ont indiqué les températures d'injection lors de l'application de la TD-SBSE-GC/MS sur les PCBs, les PBDEs ou les PAHs utilisent des températures identiques pour la désorption et l'injection (Huertas et al., 2007; Kolahgar et al., 2002; León et al., 2006; Llorca-Porcel et al., 2006; Popp et al., 2005). Parmi ces auteurs, ceux qui mentionnent la rampe pour atteindre la température d'injection ont tous utilisé la rampe la plus élevée que l'appareil permet d'employer, à savoir 12°C/s (Huertas et al., 2007; Kolahgar et al., 2002; León et al., 2006; Llorca-Porcel et al., 2006; Popp et al., 2005). En ce qui concerne les isothermes à température d'injection mentionnés par certains de ces auteurs, ils varient de 2 à 7 min (Huertas et al., 2007; Kolahgar et al., 2002; Popp et al., 2005). Une valeur de 5min est sélectionnée dans ce travail. Afin d'avoir le maximum de sensibilité, une désorption et une injection en **mode splitless** sont réalisées. Ainsi, dans un premier temps, l'entier des composés présents sur le Twister est transféré au CIS4, puis, dans un deuxième temps, l'ensemble est injecté dans la colonne.

Annexe 5.3 : Description du MESCO

Le Twister mesure 15 mm de long avec une phase réceptrice en PDMS de 500 μ m d'épaisseur et de 24 μ L de volume. Le Twister est placé dans une membrane de dialyse, constituée de cellulose régénérée (Spectra/Por 6), mesurant 1.8 cm de large et 3 cm de long et bloquant les composés de masse moléculaires supérieurs à 1000 Da. La membrane est remplie de 3 mL d'eau bi-distillée et est fermée aux deux bouts par de fermetures Spectra/Por de 35 mm de long (Paschke et al., 2007; Vrana et al., 2001).



Echantillonneur passif MESCO constitué d'un Stir-Bar (1), d'une membrane de dialyse en cellulose régénérée (2), de 3 mL d'eau bidistillée (3) et de deux fermetures (4). Tiré de Vrana et al. (2001).

Des tentatives d'améliorations ont été apportées et sont regroupées sous le nom de MESCO II. La plus commune est celle où la membrane en cellulose régénérée a été remplacée par une membrane LDPE hydrophobique, plus stable et résistante à la biodégradation (Paschke et al., 2007). Toutefois, cette membrane comporte le désavantage d'avoir une plus faible accumulation des composés ayant un $\log(K_{ow})$ faible puisqu'ils ont une faible perméabilité dans la membrane non-poreuse et hydrophobique. Dans le MESCO II, les Twister, quant à eux, sont remplacés par des tiges ou des tubes en silicones, moins chers. Ceux-ci ont l'avantage d'avoir un volume de phase réceptrice plus grand (> 100 μ L), mais présentent toutefois le désavantage d'avoir, à l'intérieur, des gouttes d'eau résiduelles qui peuvent perturber l'analyse GC/MS (Paschke et al., 2007).

Annexe 6 : Calibration en laboratoire

Annexe 6.1 : Détermination de R_s - Technique d'exposition des capteurs

L'obtention de données précises lors d'exposition de capteurs à un flux d'eau polluée en composés hydrophobes est rendue délicate à cause de la difficulté à dissoudre ces composés dans l'eau et à maintenir une concentration stable tout au long de la calibration (pertes dues à la sorption sur les appareillages et la verrerie (Smith et al., 2010). Plusieurs méthodes ont été développées :

- **Calibration statique** lors de laquelle les capteurs sont exposés à un seul volume d'eau contaminée à une concentration connue. Cette méthode est facile à mettre en œuvre, mais l'eau s'appauvrit rapidement en contaminant (Booij et al., 2007).
- **Calibration statique avec renouvellement de l'eau contaminée** lors de laquelle l'eau polluée est renouvelée régulièrement. Les concentrations aqueuses doivent alors être mesurées au début et à la fin de chaque renouvellement pour estimer leur moyenne (Booij et al., 2007).
- **Calibration en flux continu** lors de laquelle un apport constant d'eau fraîchement contaminée est assuré dans la chambre d'exposition (Booij et al., 2007). Différents systèmes sont utilisés tels que le flux continu dans une colonne (Vrana and Schüürmann, 2001; Wennrich et al., 2003) ou le flux continu avec système en carrousel (Allan et al., 2010; Vrana et al., 2006).
- **« Passive dosing »** qui consiste à doper des matériaux « donneurs » en contaminants et à les placer dans les récipients d'exposition. Un équilibre entre l'eau et ces matériaux est atteint avant l'exposition. Puis, au fur et à mesure que les contaminants sont captés par les capteurs ces matériaux donneurs (dont la surface totale est largement supérieure à celle capteurs) relâchent des contaminants afin de conserver la même concentration de contaminants dissoute dans l'eau. Ces matériaux peuvent être de la silice « C18 » (greffes de groupes octadécyle) (Booij et al., 2003), des feuilles de silicones (Rusina et al., 2010b) ou même des sédiments (Booij et al., 1998; Rantalainen et al., 2000).

Annexe 6.2 : Modèles de prédiction des K_{sw} de capteurs passifs usuel**TABLE 1. Models to Predict Sampler–Water Partition Coefficients (K_{sw}) of Some Commonly Used Passive Samplers**

sampler	K_{sw} model	R^2	s	n	range	eq
LDPE (24)	$\log K_{sw} = 1.05 \log K_{ow} - 0.59$	0.92	-	89	$3 < \log K_{ow} < 7$	14
LDPE (23)	PCBs: $\log K_{sw} = 0.0153MW + 1.23^a$	0.94	0.20	41	$223 < MW < 464$	15
	PAHs: $\log K_{sw} = 0.0307MW - 1.19$	0.99	0.13	26	$128 < MW < 300$	
PDMS (5)	$\log K_{sw} = 1.060 \log K_{ow} - 1.39$	0.92	0.36	74	$3 < \log K_{ow} < 7$	16
silicone, Altec translucent (23)	PCBs: $\log K_{sw} = 0.0128MW + 2.09^a$	0.95	0.15	41	$223 < MW < 464$	17
	PAHs: $\log K_{sw} = 0.0205MW + 0.47$	0.99	0.13	26	$128 < MW < 300$	
Chemcatcher (6)	$\log K_{sw} = 1.382 \log K_{ow} - 1.77$	0.97	0.13	31	$4 < \log K_{ow} < 5$	18
SPMDs (4)	$\log K_{sw} = -0.1618 (\log K_{ow})^2 + 2.321 \log K_{ow} - 2.61$	0.94	0.25	45	$2 < \log K_{ow} < 7$	19
SPMDs (Booij, unpublished data)	$\log K_{sw} = 0.988 \log K_{ow} + 0.33$	0.99	0.16	8	$4 < \log K_{ow} < 8$	20

^a More precise models that account for differences in chlorine substitution patterns in PCBs are available from the same reference.

Tiré de Booij and Smedes (2010)

Annexe 6.3 : Valeurs de log K_{ow} des PCBs pour le LDPE et le silicone

Congener	Polymer 678		LDPE		Congener	Polymer 678		LDPE		Congener	Polymer 678		LDPE	
	Model	Meas.	Model	Meas.		Model	Meas.	Model	Meas.		Model	Meas.	Model	Meas.
Biphenyl	3.82		3.23		PCB 35	5.69		5.59		PCB 70	5.94		5.85	
PCB 1	4.23		3.72		PCB 36	5.69		5.59		PCB 71	5.78		5.63	
PCB 2	4.87		4.62		PCB 37	5.69		5.59		PCB 72	5.94		5.85	
PCB 3	4.87		4.62		PCB 38	5.69		5.59		PCB 73	5.78		5.63	
PCB 4	4.64	4.59	4.20	4.19	PCB 39	5.69		5.59		PCB 74	5.94		5.85	
PCB 5	4.96		4.65		PCB 40	5.78		5.63		PCB 75	5.78		5.63	
PCB 6	4.96		4.65		PCB 41	5.78		5.63		PCB 76	5.94		5.85	
PCB 7	4.96		4.65		PCB 42	5.78		5.63		PCB 77	6.10		6.08	
PCB 8	4.96		4.65		PCB 43	5.78		5.63		PCB 78	6.10	6.05	6.08	6.03
PCB 9	4.96		4.65		PCB 44	5.78	5.82	5.63	5.48	PCB 79	6.10		6.08	
PCB 10	4.64	4.55	4.20	4.23	PCB 45	5.62		5.40		PCB 80	6.10		6.08	
PCB 11	5.28		5.10		PCB 46	5.62		5.40		PCB 81	6.10		6.08	
PCB 12	5.28		5.10		PCB 47	5.78	5.78	5.63	5.62	PCB 82	6.26		6.20	
PCB 13	5.28		5.10		PCB 48	5.78		5.63		PCB 83	6.26		6.20	
PCB 14	5.28	5.14	5.10	4.99	PCB 49	5.78	5.88	5.63	5.67	PCB 84	6.13		6.02	
PCB 15	5.28		5.10		PCB 50	5.62	5.70	5.40	5.52	PCB 85	6.26	6.24	6.20	6.14
PCB 16	5.27		4.99		PCB 51	5.62		5.40		PCB 86	6.26		6.20	
PCB 17	5.27		4.99		PCB 52	5.78	5.80	5.63	5.55	PCB 87	6.26	6.34	6.20	6.18
PCB 18	5.27	5.23	4.99	4.90	PCB 53	5.62		5.40		PCB 88	6.13		6.02	
PCB 19	5.05		4.69		PCB 54	5.66		5.39		PCB 89	6.13		6.02	
PCB 20	5.48		5.29		PCB 55	5.94	6.00	5.85	5.82	PCB 90	6.26		6.20	
PCB 21	5.48	5.43	5.29	5.22	PCB 56	5.94	6.04	5.85	5.90	PCB 91	6.13		6.02	
PCB 22	5.48		5.29		PCB 57	5.94		5.85		PCB 92	6.26		6.20	
PCB 23	5.48		5.29		PCB 58	5.94		5.85		PCB 93	6.13		6.02	
PCB 24	5.27		4.99		PCB 59	5.78		5.63		PCB 94	6.13		6.02	
PCB 25	5.48		5.29		PCB 60	5.94		5.85		PCB 95	6.13		6.02	
PCB 26	5.48		5.29		PCB 61	5.94		5.85		PCB 96	6.20		6.05	
PCB 27	5.27		4.99		PCB 62	5.78		5.63		PCB 97	6.26	6.21	6.20	6.10
PCB 28	5.48	5.53	5.29	5.40	PCB 63	5.94		5.85		PCB 98	6.13		6.02	
PCB 29	5.48	5.43	5.29	5.31	PCB 64	5.78		5.63		PCB 99	6.26	6.37	6.20	6.38
PCB 30	5.27	5.24	4.99	5.13	PCB 65	5.78		5.63		PCB 100	6.13		6.02	
PCB 31	5.48	5.49	5.29	5.30	PCB 66	5.94	6.03	5.85	5.95	PCB 101	6.26	6.28	6.20	6.18
PCB 32	5.27		4.99		PCB 67	5.94		5.85		PCB 102	6.13		6.02	
PCB 33	5.48		5.29		PCB 68	5.94		5.85		PCB 103	6.13		6.02	
PCB 34	5.48		5.29		PCB 69	5.78		5.63		PCB 104	6.20	6.17	6.05	6.00

Congener	Polymer 678		LDPE		Congener	Polymer 678		LDPE		Congener	Polymer 678		LDPE	
	Model	Meas.	Model	Meas.		Model	Meas.	Model	Meas.		Model	Meas.	Model	Meas.
PCB 105	6.39	6.42	6.38	6.44	PCB 140	6.61		6.60		PCB 175	7.06		7.15	
PCB 106	6.39		6.38		PCB 141	6.71	6.70	6.75	6.74	PCB 176	7.17		7.23	
PCB 107	6.39		6.38		PCB 142	6.61		6.60		PCB 177	7.06		7.15	
PCB 108	6.39		6.38		PCB 143	6.61		6.60		PCB 178	7.06		7.15	
PCB 109	6.26		6.20		PCB 144	6.61		6.60		PCB 179	7.17		7.23	
PCB 110	6.26	6.30	6.20	6.16	PCB 145	6.70	6.65	6.66	6.52	PCB 180	7.15	6.99	7.28	7.24
PCB 111	6.39		6.38		PCB 146	6.71		6.75		PCB 181	7.06		7.15	
PCB 112	6.26		6.20		PCB 147	6.61		6.60		PCB 182	7.06		7.15	
PCB 113	6.26		6.20		PCB 148	6.61		6.60		PCB 183	7.06		7.15	
PCB 114	6.39		6.38		PCB 149	6.61	6.64	6.60	6.59	PCB 184	7.17		7.23	
PCB 115	6.26		6.20		PCB 150	6.70		6.66		PCB 185	7.06		7.15	
PCB 116	6.26		6.20		PCB 151	6.61	6.58	6.60	6.55	PCB 186	7.17		7.23	
PCB 117	6.26		6.20		PCB 152	6.70		6.66		PCB 187	7.06	6.87	7.15	7.01
PCB 118	6.39	6.42	6.38	6.53	PCB 153	6.71	6.72	6.75	6.81	PCB 188	7.17		7.23	
PCB 119	6.26		6.20		PCB 154	6.61		6.60		PCB 189	7.25		7.41	
PCB 120	6.39		6.38		PCB 155	6.70	6.79	6.66	6.88	PCB 190	7.15		7.28	
PCB 121	6.26		6.20		PCB 156	6.82	6.72	6.90	6.96	PCB 191	7.15		7.28	
PCB 122	6.39		6.38		PCB 157	6.82		6.90		PCB 192	7.15		7.28	
PCB 123	6.39		6.38		PCB 158	6.71		6.75		PCB 193	7.15		7.28	
PCB 124	6.39		6.38		PCB 159	6.82		6.90		PCB 194	7.59		7.80	
PCB 125	6.26		6.20		PCB 160	6.71		6.75		PCB 195	7.51		7.69	
PCB 126	6.52		6.56		PCB 161	6.71		6.75		PCB 196	7.51		7.69	
PCB 127	6.52		6.56		PCB 162	6.82		6.90		PCB 197	7.63		7.78	
PCB 128	6.71	6.76	6.75	6.74	PCB 163	6.71		6.75		PCB 198	7.51		7.69	
PCB 129	6.71		6.75		PCB 164	6.71		6.75		PCB 199	7.63		7.78	
PCB 130	6.71		6.75		PCB 165	6.71		6.75		PCB 200	7.63		7.78	
PCB 131	6.61		6.60		PCB 166	6.71		6.75		PCB 201	7.51		7.69	
PCB 132	6.61		6.60		PCB 167	6.82		6.90		PCB 202	7.63		7.78	
PCB 133	6.71		6.75		PCB 168	6.71		6.75		PCB 203	7.51		7.69	
PCB 134	6.61		6.60		PCB 169	6.93		7.05		PCB 204	7.63	7.59	7.78	7.77
PCB 135	6.61		6.60		PCB 170	7.15	7.10	7.28	7.25	PCB 205	7.59		7.80	
PCB 136	6.70		6.66		PCB 171	7.06		7.15		PCB 206	7.94		8.21	
PCB 137	6.71	6.82	6.75	6.93	PCB 172	7.15		7.28		PCB 207	8.07		8.32	
PCB 138	6.71	6.77	6.75	6.82	PCB 173	7.06		7.15		PCB 208	8.07		8.32	
PCB 139	6.61		6.60		PCB 174	7.06		7.15		PCB 209	8.51		8.85	

Tiré de Smedes et al. (2009)

Annexe 7 : Classification des méthodes d'inférence statistique (Kwan 1977)

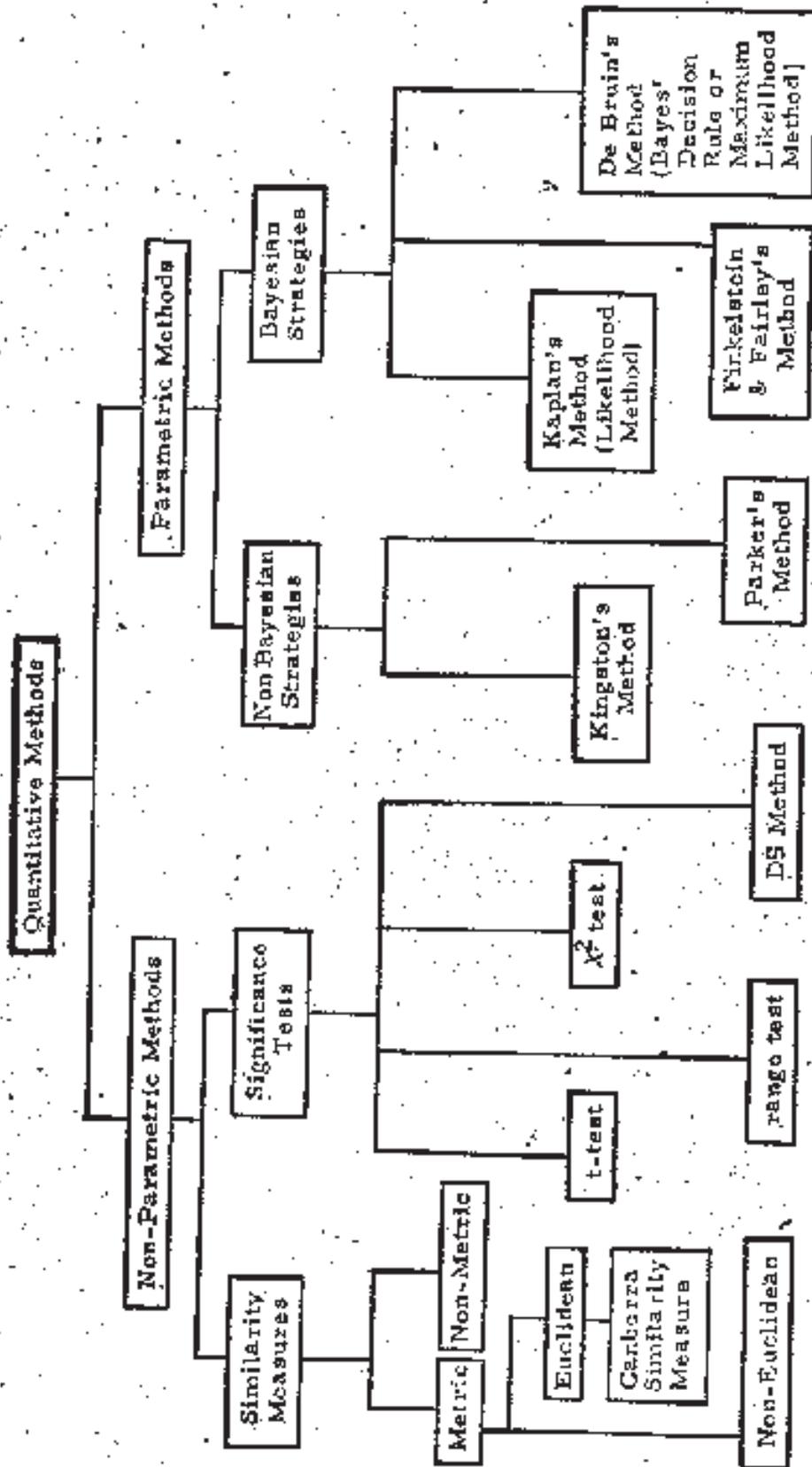
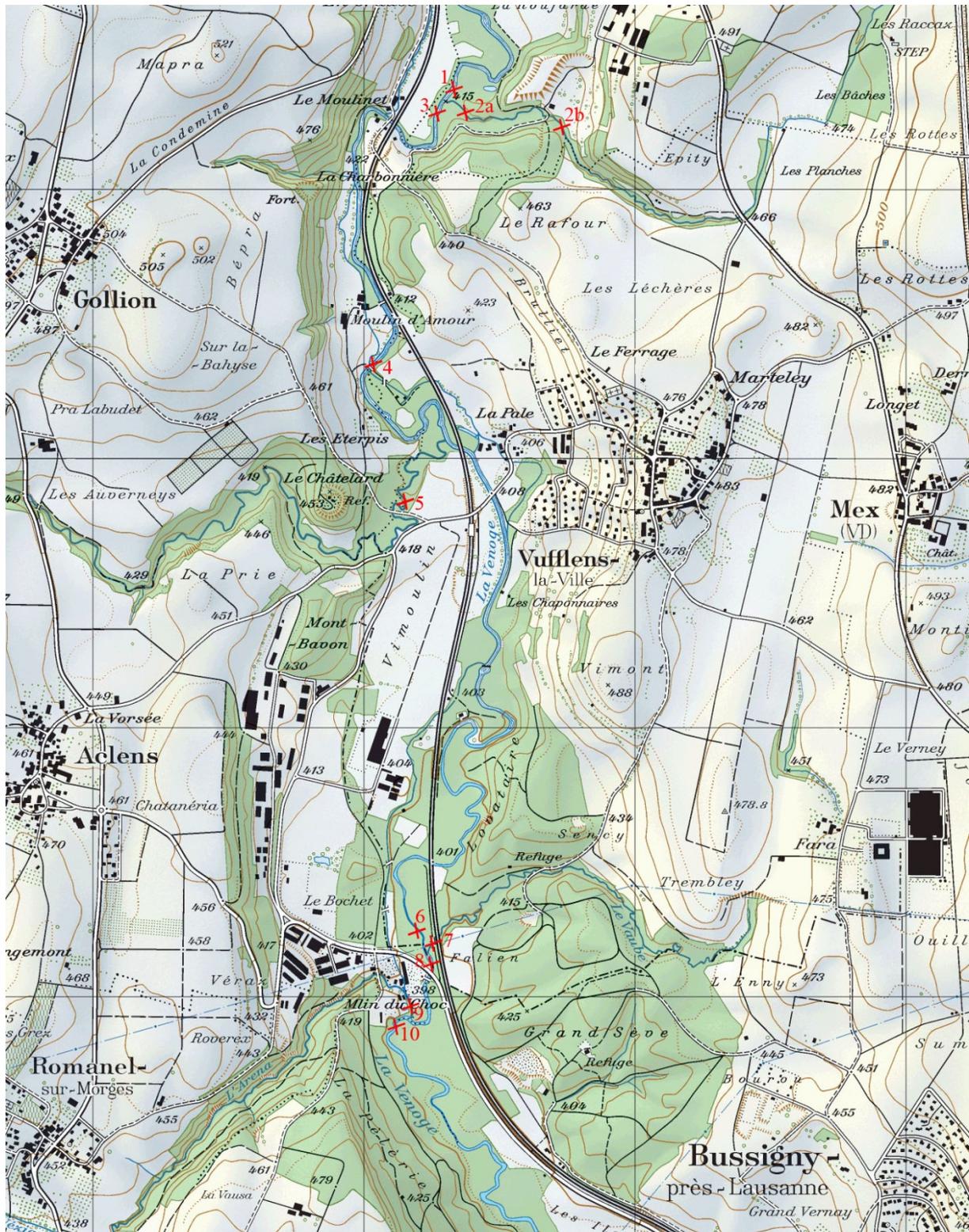


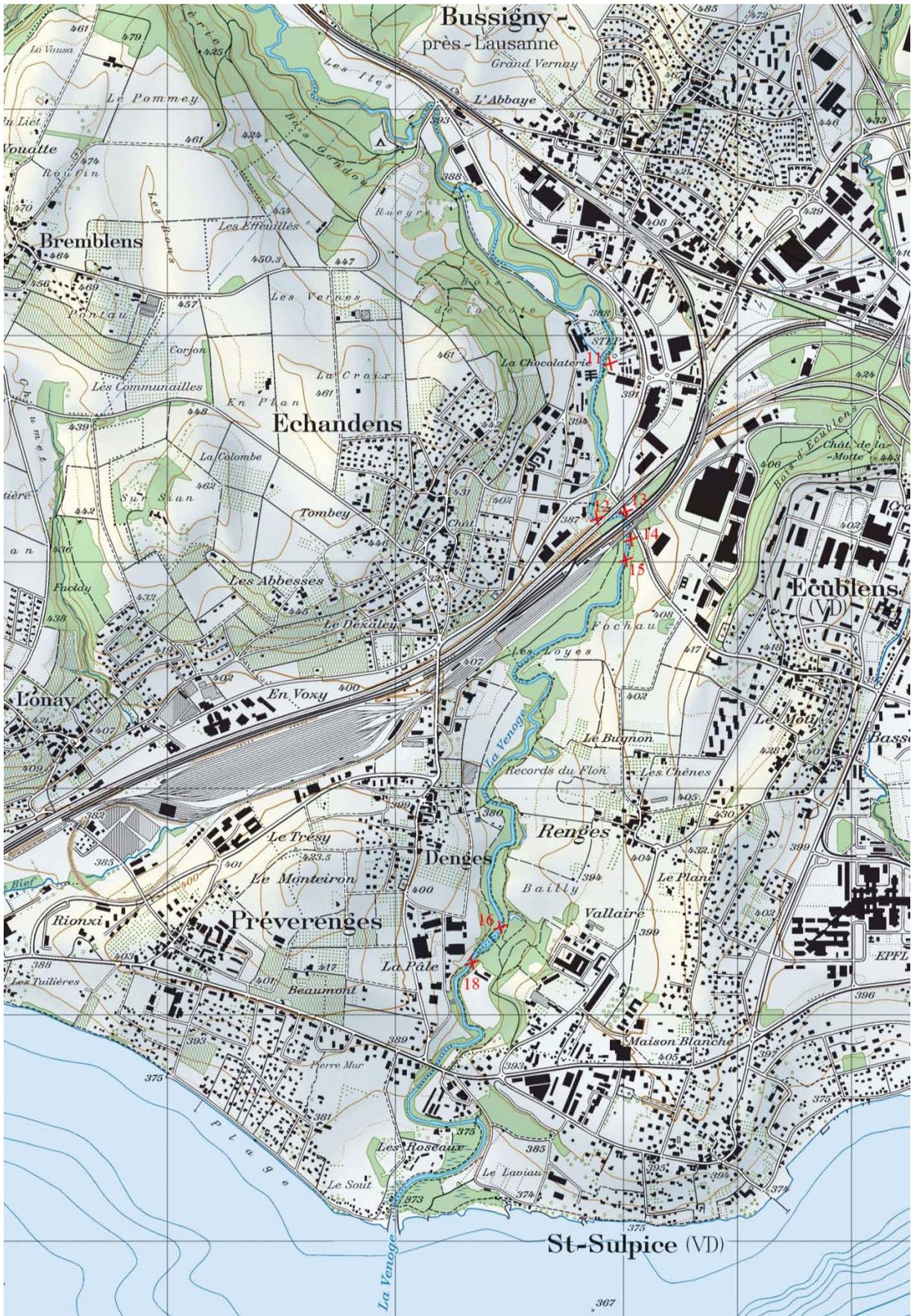
FIGURE 8. Quantitative Methods for Inferring Identity of Source

Annexe 8 : Sites d'échantillonnages des expériences in-situ

Annexe 8.1 : Expérience n°1- Premier screening



1 km

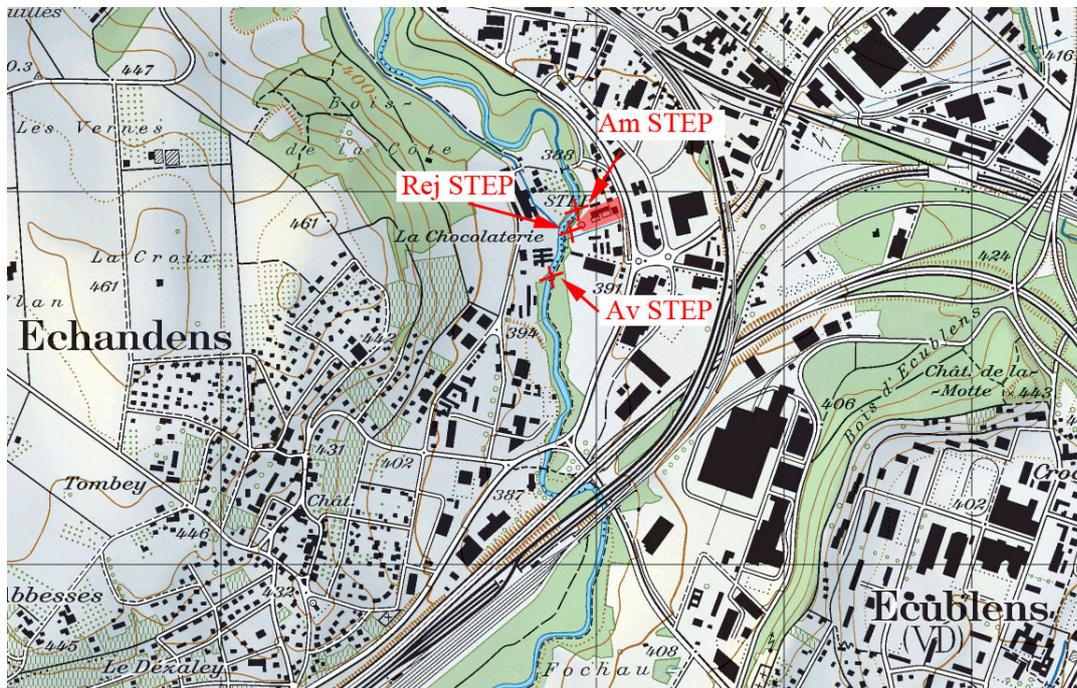


Annexe 8.2 : Expériences n° 2 et 3 – Suivi sur une année et cinétique

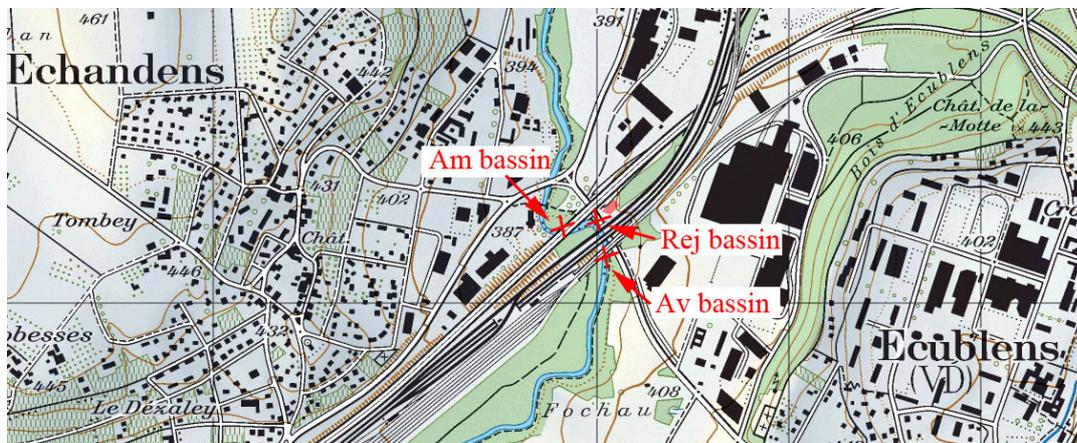


1 km

Annexe 8.3 : Expérience n°4 – Recherche de sources approfondie



1 km



1 km

Annexe 8.4 : Expérience n° 5 et 6 - Système de canaux



1 km

Annexe 8.5 : Expérience n° 7 - Expérience réalisée à de multiples sites dans une rivière et des rejets

Site	Distance à v1 [m]	Vitesse [cm s^{-1}] (n = 11 / n = 6)		Température [°C] (n = 8-10 / n = 6)		Débit [L/s] \bar{x}
		\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	
v1 - Venoge 1	0	38	16	16.6	1.8	1458
s1 - WWTP	10	46	15	19.1	1.9	30.0
x1	30	95	40	15.5	1.0	1.2
x2	130	24	9	14.6	1.1	0.5
v2 - Venoge 2	160	31	21	16.4	2.2	1490
x3	290	19	9	15.4	0.8	1.0
v3 - Venoge 3	310	121	16	16.2	1.7	1491
v4 - Venoge 4	510	52	25	16.6	2.2	1491
x4	590	0	0	-	-	0.0
x5	665	22	15	17.9	1.3	0.2
x6	670	-	-	-	-	1.9
x7	750	43	17	17.3	1.8	1.0
v5 - Venoge 5	760	40	9	16.8	1.7	1494
s2 - BASIN	900	1	0.4	17.3	1.3	1.7
x8	950	13	9	15.8	1.6	0.6
v6 - Venoge 6	1050	8	9	16.8	1.8	1496
x9	1620	4	5	17.1	0.4	0.3
x10	1930	2	1	14.2	1.0	0.8
v7 - Venoge 7	2050	64	25	17.6	1.8	1497
x11	2360	69	5	15.8	1.2	0.6
x12	2520	2	5	17.5	1.3	0.0
x13	2970	56	19	15.9	1.0	0.5
v8 - Venoge 8	3650	9	6	18.2	1.9	1498

Sites d'échantillonnage dans la Venoge (v1 à v8), dans les rejets de la STEP (s1) et du bassin de décantation (s2), ainsi que dans les petits rejets situés entre v1 et v8 (x1 à x13).

Annexe 9 : Inter-laboratoire Quasimeme

Annexe 9.1 : Protocole pour la première partie de l'inter-laboratoire Quasimeme

ROUND	2014 - 2
DE-13	Nonpolar organic contaminants in silicone passive samplers
Test materials	Exposed PS, Control PS, Qualitative PRCmix and DATASET 1

Objective

This study covers the determination of nonpolar organic contaminants in silicone passive samplers (PSDs).

Test Materials and storage

The test materials were prepared at Deltares, Utrecht, Netherlands. Silicone sheets (Altesil translucent, 0.5 mm thickness) were pre-extracted to remove silicone oligomers. The sheets were spiked with Performance Reference Compounds (PRCs): biphenyl-D10 and PCB congeners 1, 2, 3, 10, 14, 21, 30, 50, 55, 78, 104, 145, 204. Sheets were distributed by 3 in a jar to form a "sampler" and closed with a lid lined with this stainless steel disk. Half of the samplers were set aside to serve as a control and the other half of the samplers were deployed for 91 days at a moderately contaminated estuarine river site in the Netherlands. After exposure the samplers fouling was removed by scrubbing with scourer in a stainless steel dish under local water. All sheets were collected in a large glass wide mouth bottle, tumbled for 5 days at 16 RPM whereafter the sheets were redistributed over the jars.

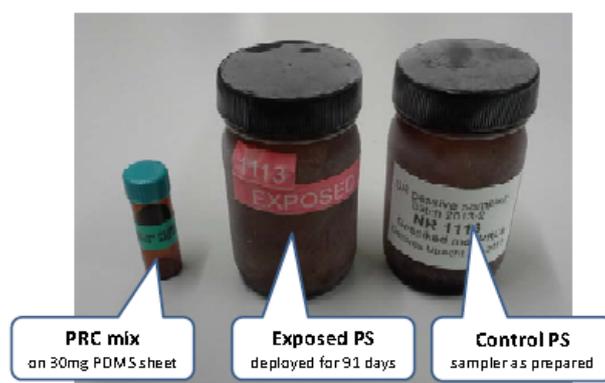
A mini sheet (30 mg), spiked with about 400 ng PRCs, is provided for the convenience of participants. Adding solvent to this sheet gives a solution that can be used to check PRC retention times in the analysis. The use of this sample is optional; no data has to be reported

Test materials should be stored frozen (-4°C or lower).

Treat all test materials in the same manner as your routine samples.

Code	Description
Exposed PS	Exposed sampler. Red label saying "Exposed"
Control PS	Non-exposed sampler for establishing the PRC amounts prior to exposure and preparation contamination of the target compounds. White label with production information
Qualitative PRC mix	Mini sheet for PRC identification
DATASET 1	Dataset to be used for calculating aqueous concentrations from amounts in passive samplers

The figure shows how samplers listed in the text connect to the labelling of received material



Determinands and concentration ranges

Reporting requirements for Exposed PS and Control PS are listed in Table 1.

Please note the following:

- Three sheets are considered to be one sampler. For example, if 12 ng is detected in one sheet, the number to be reported is 12 times 3 = 36 ng per sampler
- The amounts in the sheet are representative for a passive sampler deployment at a moderately contaminated site, i.e., typically between 1 -100, 10-1000 and 1-20 ng per sampler for PCBs, PAHs and BDE's respectively, but you may find somewhat higher or lower amounts for individual determinands.
- Results should be reported for as many of these determinands as possible.
- PRCs are to be reported as a fraction relative to the non-exposed sampler, i.e., not absolute amounts.
- Amounts of the non-PRCs in the Control PS will be used to get an overview of the detection limits that can be achieved by the laboratories. This information is helpful for designing future exercises and is also very useful for the ICES Marine Chemistry Working Group for estimating detection limits of passive sampling based aqueous concentrations. This requires to report actual observed amounts also when below your laboratory's method detection limit (LOD). This LOD in ng per sampler should be reported in the rightmost column.

Analysis

non-PRCs in Exposed PS and Control PS. Use your normal validated methods and procedures to analyse the test materials. The methods described in section 4 from Smedes and Booij (2012) can be considered.

PRCs in Exposed PS and Control PS. The same methods as above can be used. Participants may not have calibration standards available for all PRCs. Therefore, a Qualitative PRC mix is provided, containing about 400 ng of each PRC, spiked on a small sheet of silicone. Adding 1 mL solvent (e.g., hexane, trimethylpentane, nonane), and leaving overnight will yield a standard solution of ~400 ng/mL, which can be used to determine the retention times of the PRCs. Retention times on a DB-5 MS column, as found at the Deltares/TNO lab, are provided below (Table 2). We expect that this will allow you to identify the PRCs in your chromatograms. Let us know if you encounter difficulties with this.

Weight of the samplers. After extraction the sampler is dried and the weight of the three combined sheets are determined.

Table 2. Retention times of PRCs and some commonly analysed PCBs on a 30 metre DB-5MS column. Temperature program: 60 °C, hold 1 min, increase at 20 °C/min to 120 °C, increase at 6 °C/min to 250 °C, increase at 17.5 °C/min to 300 °C, hold 2 min. (source: Deltares/TNO, Utrecht, The Netherlands.)

Compound		Ret. Time (min)
biphenyl-d ₁₀	(PRC)	9.72
PCB 1	(PRC)	11.82
PCB 2	(PRC)	13.04
PCB 3	(PRC)	13.18
PCB 10	(PRC)	13.90
PCB 14	(PRC)	15.75
PCB 30	(PRC)	16.23
PCB 50	(PRC)	18.18
PCB-28		18.24
PCB-21	(PRC)	18.55
PCB 52		19.34
PCB 104	(PRC)	19.86
PCB 55	(PRC)	21.62
PCB 101		22.09
PCB 78	(PRC)	22.61
PCB 145	(PRC)	22.90
PCB 118		24.00
PCB 153		24.68
PCB 138		25.51
PCB 204	(PRC)	27.10
PCB 180		27.19

Table 1. Reporting requirements for Exposed PS and Control PS

Determinand	Reporting unit	to be reported for Exposed PS	to be reported for Control PS	LOD
Weight of the sampler	g	yes	yes	no
Organochlorines				
Hexachlorobutadiene	ng/sampler	yes	yes	yes
hexachlorobenzene	ng/sampler	yes	yes	yes
PCB 28	ng/sampler	yes	yes	yes
PCB 52	ng/sampler	yes	yes	yes
PCB 101	ng/sampler	yes	yes	yes
PCB 118	ng/sampler	yes	yes	yes
PCB 138	ng/sampler	yes	yes	yes
PCB 153	ng/sampler	yes	yes	yes
PCB 180	ng/sampler	yes	yes	yes
Polyaromatic hydrocarbons				
acenaphthene	ng/sampler	yes	yes	yes
acenaphthylene	ng/sampler	yes	yes	yes
fluorene	ng/sampler	yes	yes	yes
phenanthrene	ng/sampler	yes	yes	yes
anthracene	ng/sampler	yes	yes	yes
fluoranthene	ng/sampler	yes	yes	yes
pyrene	ng/sampler	yes	yes	yes
benzo[a]anthracene	ng/sampler	yes	yes	yes
chrysene	ng/sampler	yes	yes	yes
benzo[b]fluoranthene	ng/sampler	yes	yes	yes
benzo[k]fluoranthene	ng/sampler	yes	yes	yes
benzo[ghi]perylene	ng/sampler	yes	yes	yes
indeno[1,2,3-cd]pyrene	ng/sampler	yes	yes	yes
dibenzo[a,h]anthracene	ng/sampler	yes	yes	yes
Brominated diphenylethers				
BDE 28	ng/sampler	yes	yes	yes
BDE 47	ng/sampler	yes	yes	yes
BDE 99	ng/sampler	yes	yes	yes
BDE 100	ng/sampler	yes	yes	yes
BDE 153	ng/sampler	yes	yes	yes
BDE 154	ng/sampler	yes	yes	yes
PRCs				
Biphenyl-D10	fraction relative to non-exposed sampler	yes	no	no
PCB 1	fraction relative to non-exposed sampler	yes	no	no
PCB 2	fraction relative to non-exposed sampler	yes	no	no
PCB 3	fraction relative to non-exposed sampler	yes	no	no
PCB 10	fraction relative to non-exposed sampler	yes	no	no
PCB 14	fraction relative to non-exposed sampler	yes	no	no
PCB 21	fraction relative to non-exposed sampler	yes	no	no
PCB 30	fraction relative to non-exposed sampler	yes	no	no
PCB 50	fraction relative to non-exposed sampler	yes	no	no
PCB 55	fraction relative to non-exposed sampler	yes	no	no
PCB 78	fraction relative to non-exposed sampler	yes	no	no
PCB 104	fraction relative to non-exposed sampler	yes	no	no
PCB 145	fraction relative to non-exposed sampler	yes	no	no
PCB 204	fraction relative to non-exposed sampler	yes	no	no

Annexe 9.2 : Protocole pour la deuxième partie de l'inter-laboratoire Quasimeme**Aqueous concentrations from DATASET 1.**

Calculate aqueous concentrations as follows

- Use the calculation scheme described in section 6 from Smedes and Booij (2012)
- Use the amounts listed in the table below
- Adopt a sampler mass of 10 g, an exposure time of 42 d, and an exposure temperature of 20 °C
- Neglect the effect of ionic strength on the partition coefficients.
- Adopt the following sampler-water partition coefficients for Altesil silicone from Smedes et al. (2009), Supplementary Information, tables S3 and S5 as follows
 - Biphenyl-D10 : adopt modelled value for Biphenyl, table S5
 - PCBs : adopt modelled values, table S5
 - PAHs : adopt measured values, table S3
 - hexachlorobenzene : adopt measured value, table S3

Table 3. DATASET 1. Amounts in an exposed and a non-exposed sampler, for calculating aqueous concentrations.

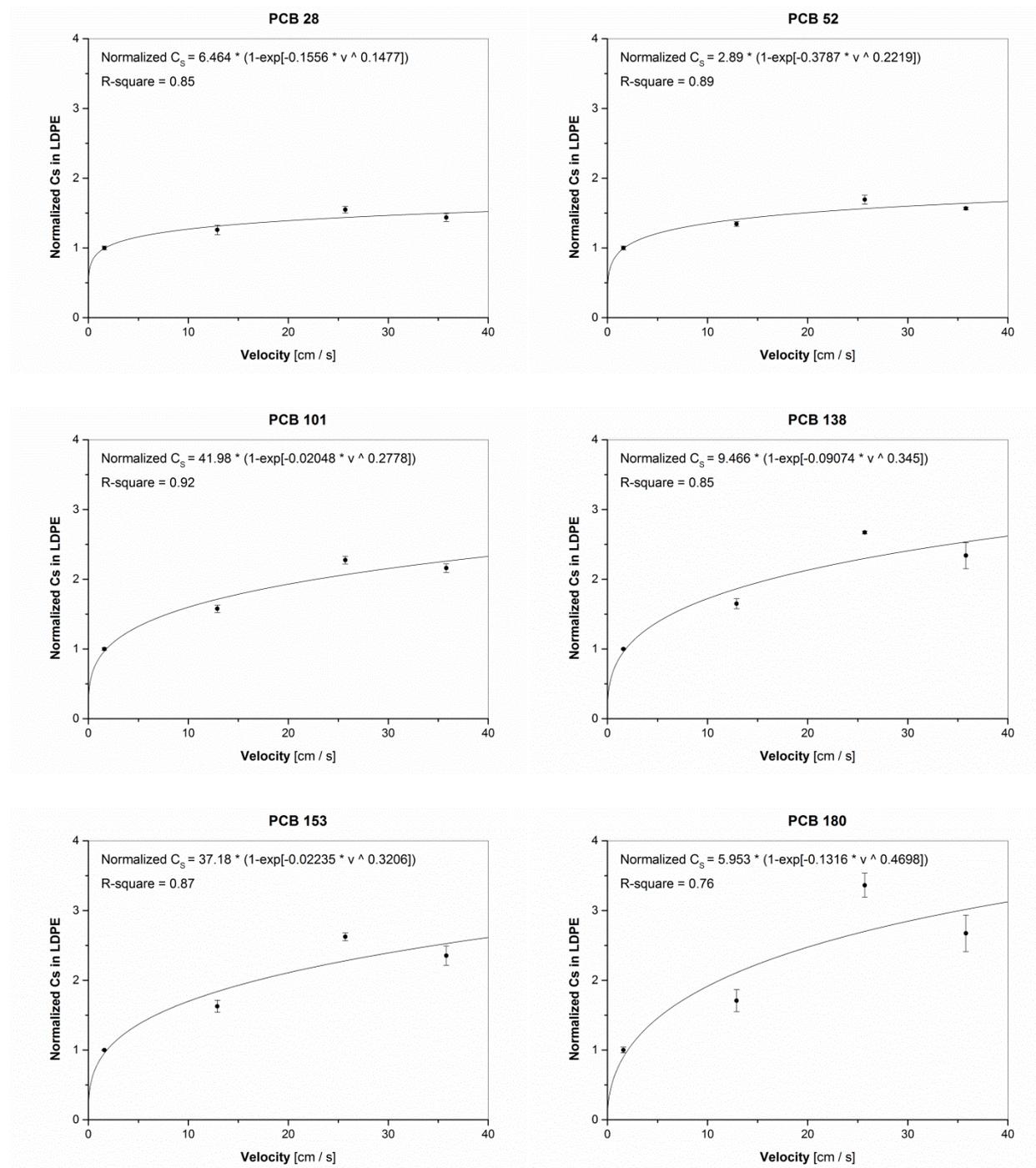
Determinand	amounts in exposed sampler (ng)	amounts in non-exposed sampler (ng)
non-PRCs		
hexachlorobenzene	14.2	<0.5
PCB 28	24	<0.5
PCB 153	41	<0.5
phenanthrene	135	4.5
pyrene	2800	4
benzo[ghi]perylene	51	<1
PRCs		
Biphenyl-D10	6.1	902
PCB 1	7.0	171
PCB 2	24	152
PCB 3	21	160
PCB 10	26	108
PCB 14	92	128
PCB 21	60	69
PCB 30	56	73
PCB 50	58	60
PCB 55	42	43
PCB 78	47	45
PCB 104	29	29
PCB 145	29	29
PCB 204	58	56

Table 4. Reporting requirements for DATASET 1

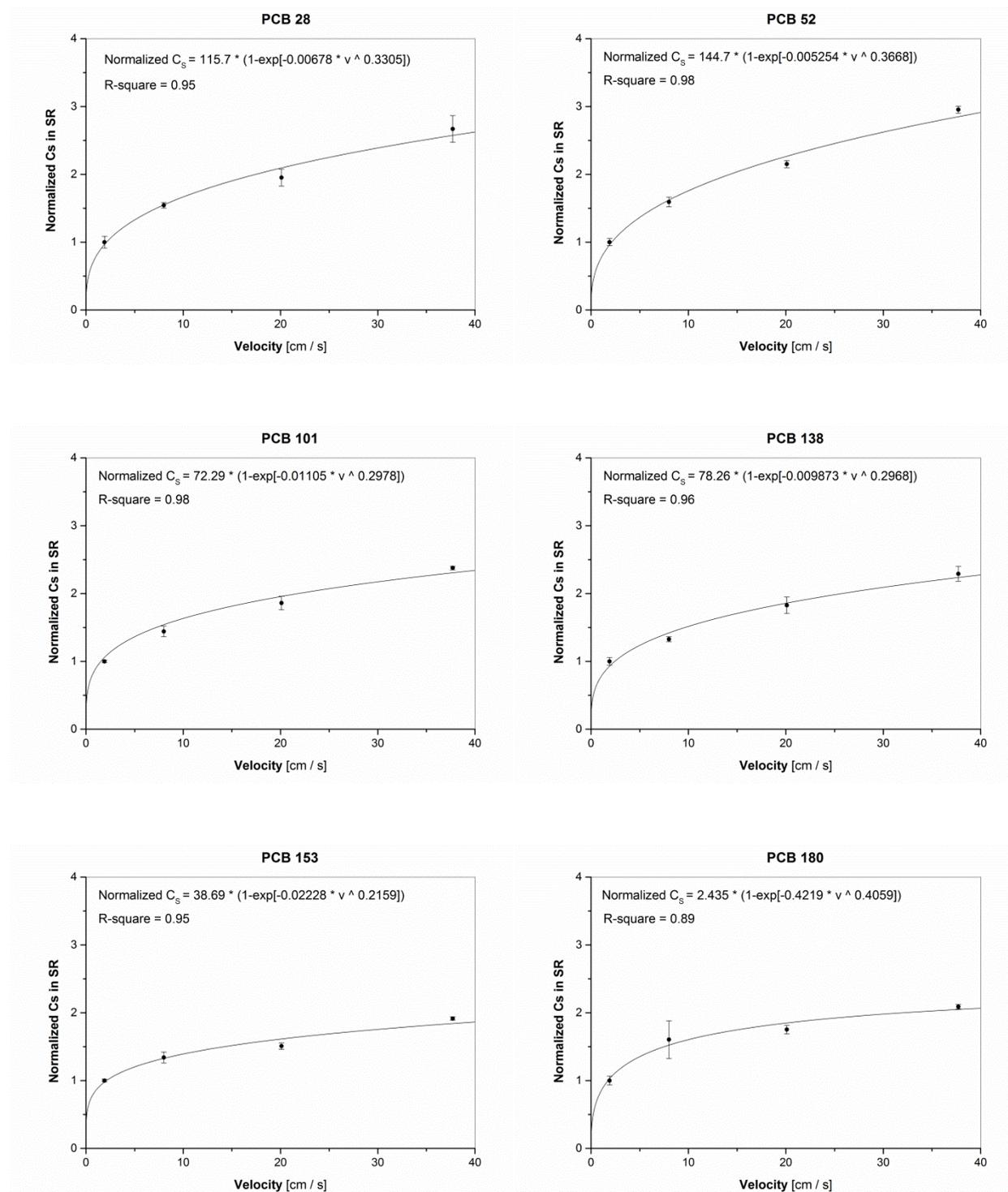
Determinand	Reporting unit	to be reported for DATASET 1
hexachlorobenzene	pg/L	yes
PCB 28	pg/L	yes
PCB 153	pg/L	yes
phenanthrene	pg/L	yes
pyrene	pg/L	yes
benzo[ghi]perylene	pg/L	yes

Annexe 10 : Concentrations mesurées lors de l'expérience n°1

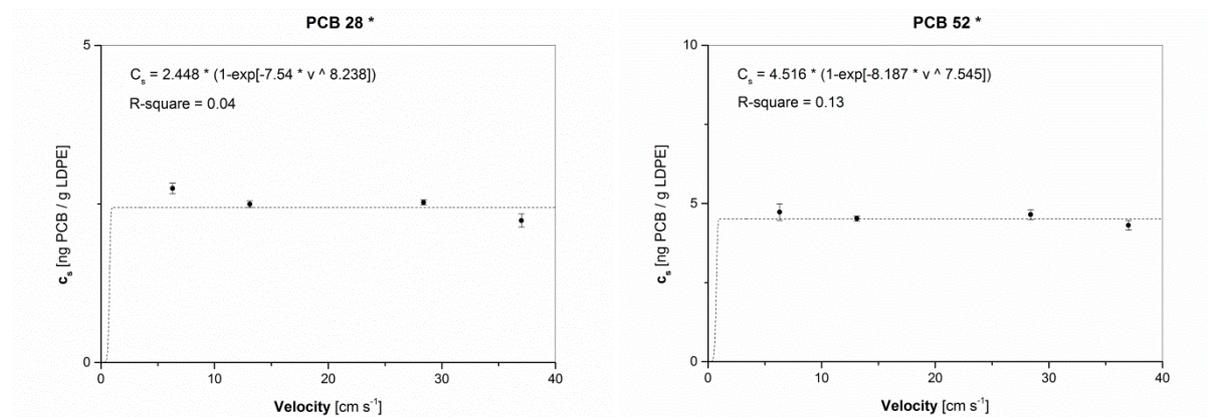
Site	28	52	101	138	153	180	Somme iPCBs
1	0.92	3.27	5.01	3.35	3.04	0.76	16.34
2a	1.67	3.59	5.79	4.13	3.68	0.81	19.66
2b	1.68	3.26	4.30	2.91	2.66	0.61	15.43
3	3.18	4.07	5.37	3.45	3.13	0.67	19.87
4	0.71	1.09	1.27	0.90	0.89	0.26	5.13
5	0.79	2.37	3.45	2.60	2.28	0.67	12.15
6	0.76	1.40	1.88	1.42	1.32	0.38	7.17
7	0.90	1.41	1.30	0.95	0.93	0.26	5.76
8	0.96	2.12	3.41	2.44	2.21	0.53	11.66
9	0.71	1.33	1.65	1.12	1.00	0.28	6.09
10	1.23	2.14	2.39	1.76	1.57	0.42	9.51
11	36.84	21.29	8.85	3.01	2.34	0.58	72.92
12	9.62	8.09	6.26	3.55	3.14	0.79	31.46
13	305.29	145.04	113.15	63.87	50.37	14.42	692.16
14	12.70	9.19	7.17	3.08	2.66	0.60	35.40
15	17.91	13.66	12.91	6.44	5.31	1.07	57.31
16	7.41	6.44	6.87	4.59	3.95	1.21	30.46
17	13.06	10.58	10.78	5.76	4.80	1.04	46.03
18	11.03	9.16	8.14	4.88	4.15	1.20	38.55
limite de détection	1.81	3.48	1.49	0.47	0.58	0.26	7.74
limite de quantification	3.57	8.72	3.63	1.00	1.26	0.55	17.56

Annexe 11 : Résultats complémentaires pour les expériences n°5 et 6**Annexe 11.1 : Relation entre l'absorption des iPCBs et la vitesse obtenue lors de l'expérience n°5b (LDPE)**

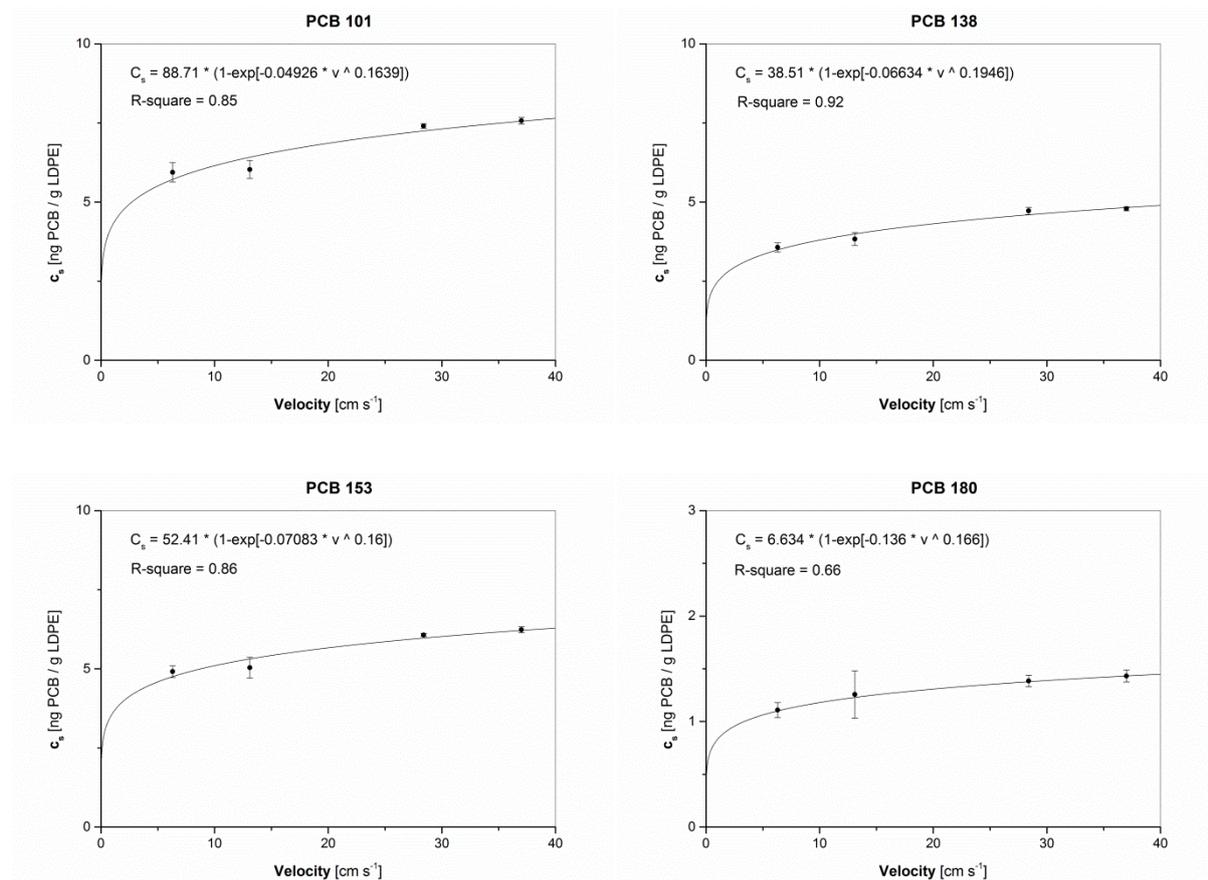
Tiré de Estoppey et al. (2014).

Annexe 11.2 : Relation entre l'absorption des iPCBs et la vitesse obtenue lors de l'expérience n°6 (SR)

Tiré de Estoppey et al. (2014).

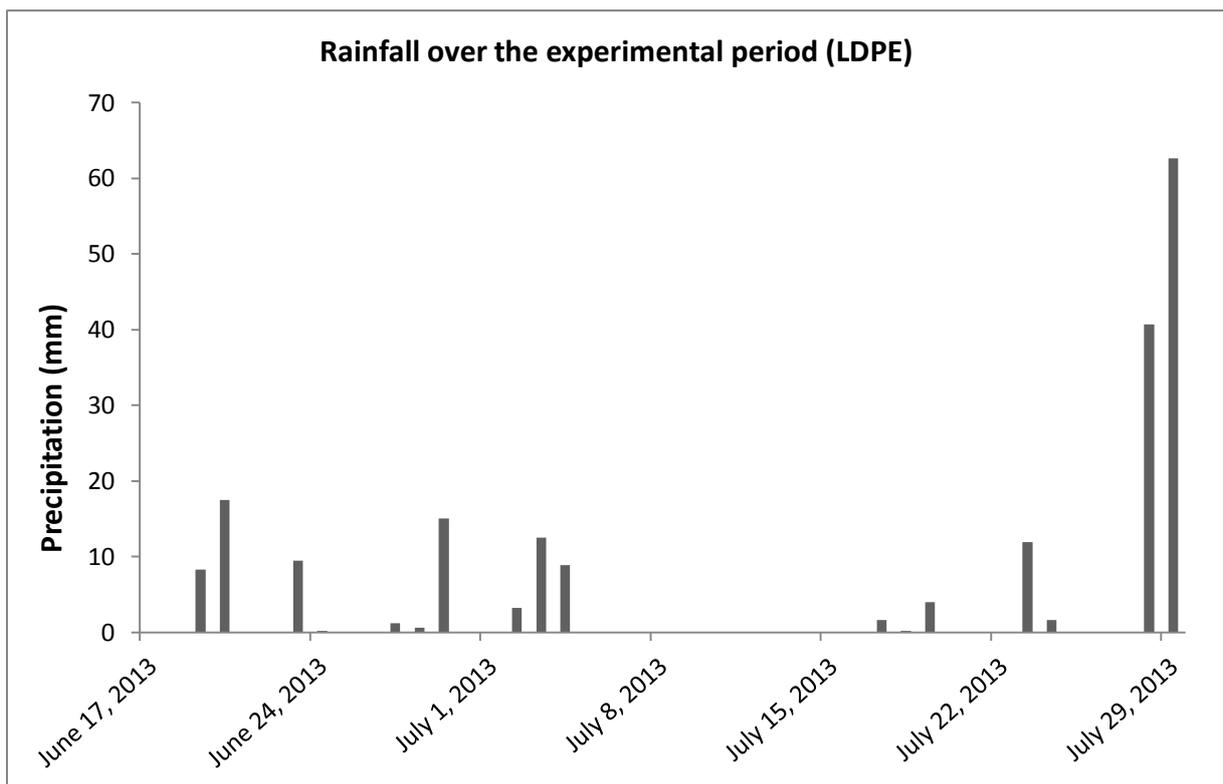
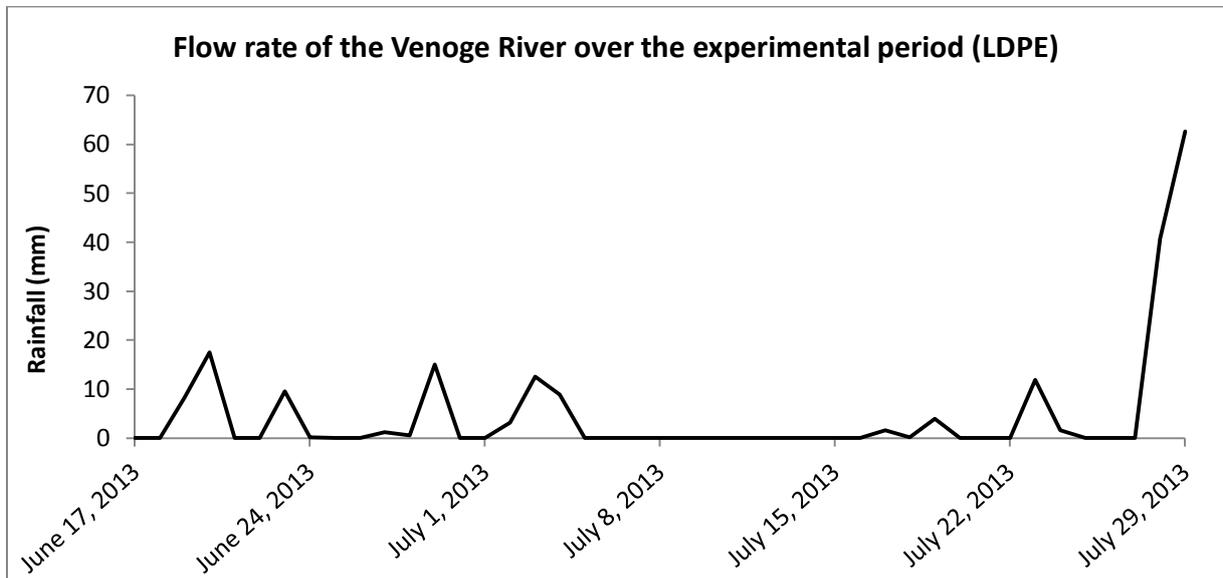
Annexe 11.3 : Relation entre l'absorption des iPCBs et la vitesse obtenue lors de l'expérience n°5a (LDPE)

*No satisfactory fits (i.e. low R-square values) were obtained for PCB 28 and PCB 52 (dotted lines).



Tiré de Estoppey et al. (2015).

Annexe 11.4 : Débit et précipitations lors de l'expérience n°5b



Tiré de Estoppey et al. (2014).

Annexe 11.5 : Tableaux à double entrées donnant le facteur attendu d'augmentation de l'absorption des iPCBs en fonction de vitesse entre deux sites (expériences n°5b et 6)

LDPE :

PCB 28		Velocity site x [cm s ⁻¹]									
		1.6	5	10	15	20	30	35.8	40	50	100
Velocity site y [cm s ⁻¹]	1.6	1.0									
	5	1.2	1.0								
	10	1.3	1.1	1.0							
	15	1.3	1.2	1.1	1.0						
	20	1.4	1.2	1.1	1.0	1.0					
	30	1.5	1.3	1.2	1.1	1.1	1.0				
	35.8	1.5	1.3	1.2	1.1	1.1	1.0	1.0			
	40	1.5	1.3	1.2	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0		
	50	1.6	1.4	1.2	1.2	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	
	100	1.7	1.5	1.3	1.3	1.2	1.2	1.1	1.1	1.1	1.0

PCB 52		Velocity site x [cm s ⁻¹]									
		1.6	5	10	15	20	30	35.8	40	50	100
Velocity site y [cm s ⁻¹]	1.6	1.0									
	5	1.2	1.0								
	10	1.4	1.1	1.0							
	15	1.4	1.2	1.1	1.0						
	20	1.5	1.2	1.1	1.0	1.0					
	30	1.6	1.3	1.2	1.1	1.1	1.0				
	35.8	1.6	1.4	1.2	1.1	1.1	1.0	1.0			
	40	1.7	1.4	1.2	1.2	1.1	1.0	1.0	1.0		
	50	1.7	1.4	1.3	1.2	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	
	100	2.0	1.6	1.4	1.4	1.3	1.2	1.2	1.2	1.1	1.0

PCB 101		Velocity site x [cm s ⁻¹]									
		1.6	5	10	15	20	30	35.8	40	50	100
Velocity site y [cm s ⁻¹]	1.6	1.0									
	5	1.4	1.0								
	10	1.6	1.2	1.0							
	15	1.8	1.3	1.1	1.0						
	20	2.0	1.5	1.2	1.1	1.0					
	30	2.2	1.6	1.3	1.2	1.1	1.0				
	35.8	2.3	1.7	1.4	1.3	1.2	1.0	1.0			
	40	2.4	1.8	1.5	1.3	1.2	1.1	1.0	1.0		
	50	2.5	1.9	1.5	1.4	1.3	1.1	1.1	1.1	1.0	
	100	3.1	2.2	1.9	1.7	1.5	1.4	1.3	1.3	1.2	1.0

PCB 138		Velocity site x [cm s ⁻¹]									
		1.6	5	10	15	20	30	35.8	40	50	100
Velocity site y [cm s ⁻¹]	1.6	1.0									
	5	1.4	1.0								
	10	1.8	1.2	1.0							
	15	2.0	1.4	1.1	1.0						
	20	2.2	1.5	1.2	1.1	1.0					
	30	2.5	1.7	1.4	1.2	1.1	1.0				
	35.8	2.6	1.8	1.5	1.3	1.2	1.1	1.0			
	40	2.7	1.9	1.5	1.4	1.2	1.1	1.0	1.0		
	50	2.9	2.0	1.6	1.4	1.3	1.2	1.1	1.1	1.0	
	100	3.6	2.5	2.0	1.8	1.6	1.4	1.4	1.3	1.2	1.0

PCB 153		Velocity site x [cm s ⁻¹]									
		1.6	5	10	15	20	30	35.8	40	50	100
Velocity site y [cm s ⁻¹]	1.6	1.0									
	5	1.4	1.0								
	10	1.8	1.2	1.0							
	15	2.0	1.4	1.1	1.0						
	20	2.2	1.5	1.2	1.1	1.0					
	30	2.5	1.7	1.4	1.2	1.1	1.0				
	35.8	2.6	1.8	1.5	1.3	1.2	1.1	1.0			
	40	2.7	1.9	1.5	1.4	1.2	1.1	1.0	1.0		
	50	2.9	2.0	1.6	1.5	1.3	1.2	1.1	1.1	1.0	
	100	3.6	2.5	2.0	1.8	1.6	1.4	1.4	1.3	1.2	1.0

PCB 180		Velocity site x [cm s ⁻¹]									
		1.6	5	10	15	20	30	35.8	40	50	100
Velocity site y [cm s ⁻¹]	1.6	1.0									
	5	1.6	1.0								
	10	2.1	1.3	1.0							
	15	2.4	1.5	1.2	1.0						
	20	2.7	1.7	1.3	1.1	1.0					
	30	3.1	1.9	1.5	1.3	1.2	1.0				
	35.8	3.3	2.1	1.6	1.4	1.2	1.1	1.0			
	40	3.4	2.1	1.6	1.4	1.3	1.1	1.0	1.0		
	50	3.7	2.3	1.8	1.5	1.4	1.2	1.1	1.1	1.0	
	100	4.5	2.8	2.2	1.9	1.7	1.5	1.4	1.3	1.2	1.0

Tiré de Estoppey et al. (2015).

SR :

PCB 28		Velocity site x [cm s ⁻¹]									
		1.9	5	10	15	20	30	37.7	40	50	100
Velocity site y [cm s ⁻¹]	1.9	1.0									
	5	1.2	1.0								
	10	1.7	1.4	1.0							
	15	2.1	1.7	1.3	1.0						
	20	2.4	2.0	1.4	1.1	1.0					
	30	2.7	2.2	1.6	1.3	1.1	1.0				
	37.7	3.1	2.5	1.8	1.4	1.3	1.1	1.0			
	40	3.2	2.6	1.9	1.5	1.3	1.2	1.1	1.0		
	50	3.4	2.7	2.0	1.6	1.4	1.3	1.1	1.0	1.0	
	100	3.6	2.9	2.1	1.7	1.5	1.3	1.2	1.1	1.1	1.0

PCB 52		Velocity site x [cm s ⁻¹]									
		1.9	5	10	15	20	30	37.7	40	50	100
Velocity site y [cm s ⁻¹]	1.9	1.0									
	5	1.3	1.0								
	10	1.8	1.4	1.0							
	15	2.3	1.8	1.3	1.0						
	20	2.7	2.1	1.5	1.2	1.0					
	30	3.0	2.4	1.7	1.3	1.1	1.0				
	37.7	3.5	2.7	1.9	1.5	1.3	1.2	1.0			
	40	3.7	2.9	2.1	1.6	1.4	1.2	1.1	1.0		
	50	3.8	3.0	2.1	1.7	1.4	1.3	1.1	1.0	1.0	
	100	4.2	3.3	2.3	1.8	1.5	1.4	1.2	1.1	1.1	1.0

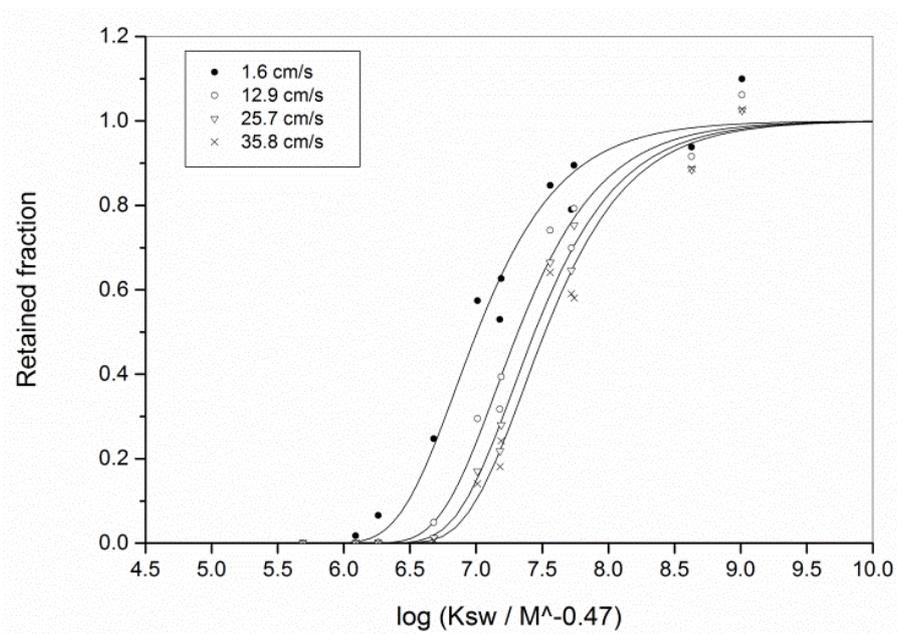
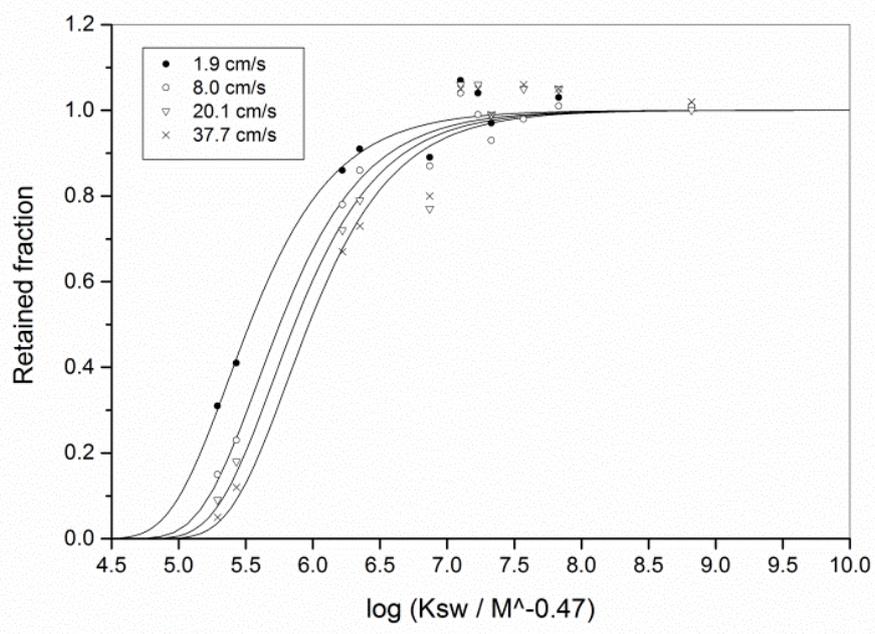
PCB 101		Velocity site x [cm s ⁻¹]									
		1.9	5	10	15	20	30	37.7	40	50	100
Velocity site y [cm s ⁻¹]	1.9	1.0									
	5	1.2	1.0								
	10	1.6	1.3	1.0							
	15	2.0	1.6	1.2	1.0						
	20	2.2	1.8	1.4	1.1	1.0					
	30	2.4	2.0	1.5	1.2	1.1	1.0				
	37.7	2.7	2.3	1.7	1.4	1.2	1.1	1.0			
	40	2.9	2.4	1.8	1.5	1.3	1.2	1.1	1.0		
	50	3.0	2.5	1.8	1.5	1.3	1.2	1.1	1.0	1.0	
	100	3.2	2.6	2.0	1.6	1.4	1.3	1.2	1.1	1.1	1.0

PCB 138		Velocity site x [cm s ⁻¹]									
		1.9	5	10	15	20	30	37.7	40	50	100
Velocity site y [cm s ⁻¹]	1.9	1.0									
	5	1.2	1.0								
	10	1.6	1.3	1.0							
	15	2.0	1.6	1.2	1.0						
	20	2.2	1.8	1.4	1.1	1.0					
	30	2.4	2.0	1.5	1.2	1.1	1.0				
	37.7	2.7	2.3	1.7	1.4	1.2	1.1	1.0			
	40	2.9	2.4	1.8	1.5	1.3	1.2	1.1	1.0		
	50	3.0	2.4	1.8	1.5	1.3	1.2	1.1	1.0	1.0	
	100	3.2	2.6	2.0	1.6	1.4	1.3	1.2	1.1	1.1	1.0

PCB 153		Velocity site x [cm s ⁻¹]									
		1.9	5	10	15	20	30	37.7	40	50	100
Velocity site y [cm s ⁻¹]	1.9	1.0									
	5	1.1	1.0								
	10	1.4	1.2	1.0							
	15	1.6	1.4	1.2	1.0						
	20	1.8	1.6	1.3	1.1	1.0					
	30	1.9	1.6	1.3	1.2	1.1	1.0				
	37.7	2.1	1.8	1.5	1.3	1.2	1.1	1.0			
	40	2.1	1.9	1.5	1.3	1.2	1.1	1.0	1.0		
	50	2.2	1.9	1.6	1.3	1.2	1.2	1.1	1.0	1.0	
	100	2.3	2.0	1.6	1.4	1.3	1.2	1.1	1.1	1.0	1.0

PCB 180		Velocity site x [cm s ⁻¹]									
		1.9	5	10	15	20	30	37.7	40	50	100
Velocity site y [cm s ⁻¹]	1.9	1.0									
	5	1.2	1.0								
	10	1.6	1.3	1.0							
	15	1.9	1.6	1.2	1.0						
	20	2.1	1.7	1.3	1.1	1.0					
	30	2.2	1.8	1.4	1.2	1.1	1.0				
	37.7	2.4	1.9	1.5	1.2	1.1	1.1	1.0			
	40	2.4	2.0	1.5	1.3	1.2	1.1	1.0	1.0		
	50	2.5	2.0	1.5	1.3	1.2	1.1	1.0	1.0	1.0	
	100	2.5	2.1	1.6	1.3	1.2	1.2	1.1	1.0	1.0	1.0

Construits à partir des données publiées dans Estoppey et al. (2014).

Annexe 11.6 : Ajustement des fractions retenues des PRCs en fonction du $\log K_{sw}$ $M^{-0.47}$ lors des expériences n°5b et 6**Silicone rubber (SR)****Low density polyethylene (LDPE)**

Tiré de Estoppey et al. (2014).

Annexe 11.7 : Concentrations TWA absolues des iPCBs obtenues lors des expériences lors des expériences n°5b et 6

		TWA concentration [pg L ⁻¹]						
		28	52	101	138	153	180	
SR – method with one PRC								
PCB 3	1.9 cm s ⁻¹	11.3	13.1	10.7	6.8	7.1	1.5	
	8.0 cm s ⁻¹	11.2	13.1	9.4	5.5	5.8	1.5	
	20.1 cm s ⁻¹	12.5	15.5	10.6	6.5	5.6	1.4	
	37.7 cm s ⁻¹	14.3	17.4	10.9	6.6	5.8	1.3	
	Average	12.3	14.8	10.4	6.3	6.1	1.4	
	RSD	11.7	14.1	6.2	9.3	11.3	5.6	Average RSD = 9.7
PCB 14	1.9 cm s ⁻¹	24.8	29.4	24.1	15.5	16.2	3.4	
	8.0 cm s ⁻¹	23.5	28.5	21.2	12.4	13.2	3.3	
	20.1 cm s ⁻¹	23.4	30.2	21.2	13.2	11.4	2.8	
	37.7 cm s ⁻¹	25.6	32.7	21.2	12.9	11.3	2.6	
	Average	24.3	30.2	21.9	13.5	13.0	3.0	
	RSD	4.4	6.0	6.6	10.1	17.3	12.8	Average RSD = 9.5
PRC Ns/N ₀ ≈ 0.5	1.9 cm s ⁻¹	11.3	13.1	10.7	6.8	7.1	1.5	
	8.0 cm s ⁻¹	23.5	28.5	21.2	12.4	13.2	3.3	
	20.1 cm s ⁻¹	23.4	30.2	21.2	13.2	11.4	2.8	
	37.7 cm s ⁻¹	25.6	32.7	21.2	12.9	11.3	2.6	
	Average	20.9	26.1	18.6	11.3	10.8	2.6	
	RSD	31.1	33.8	28.3	26.8	24.0	30.5	Average RSD = 29.1
PRC V _{m,PRC} ≈ V _{m,iPCB}	1.9 cm s ⁻¹	24.8	29.4	24.1	15.5	16.2	3.4	
	8.0 cm s ⁻¹	23.5	28.5	21.2	12.4	13.2	3.3	
	20.1 cm s ⁻¹	31.7	16.1	11.0	6.8	5.9	1.4	
	37.7 cm s ⁻¹	31.8	41.0	26.8	16.4	14.3	3.3	
	Average	27.9	28.8	20.8	12.8	12.4	2.9	
	RSD	15.9	35.4	33.3	34.0	36.5	33.2	Average RSD = 31.4
SR – method with all PRCs								
NLS with 11 PRCs	1.9 cm s ⁻¹	37.7	47.6	39.6	26.6	27.6	5.9	
	8.0 cm s ⁻¹	35.4	45.9	34.4	21.2	22.3	5.8	
	20.1 cm s ⁻¹	34.9	48.1	34.1	22.4	19.3	4.8	
	37.7 cm s ⁻¹	38.0	52.0	34.2	22.0	19.2	4.5	
	Average	36.5	48.4	35.6	23.1	22.1	5.3	
	RSD	4.3	5.4	7.5	10.6	18.0	13.3	Average RSD = 9.8

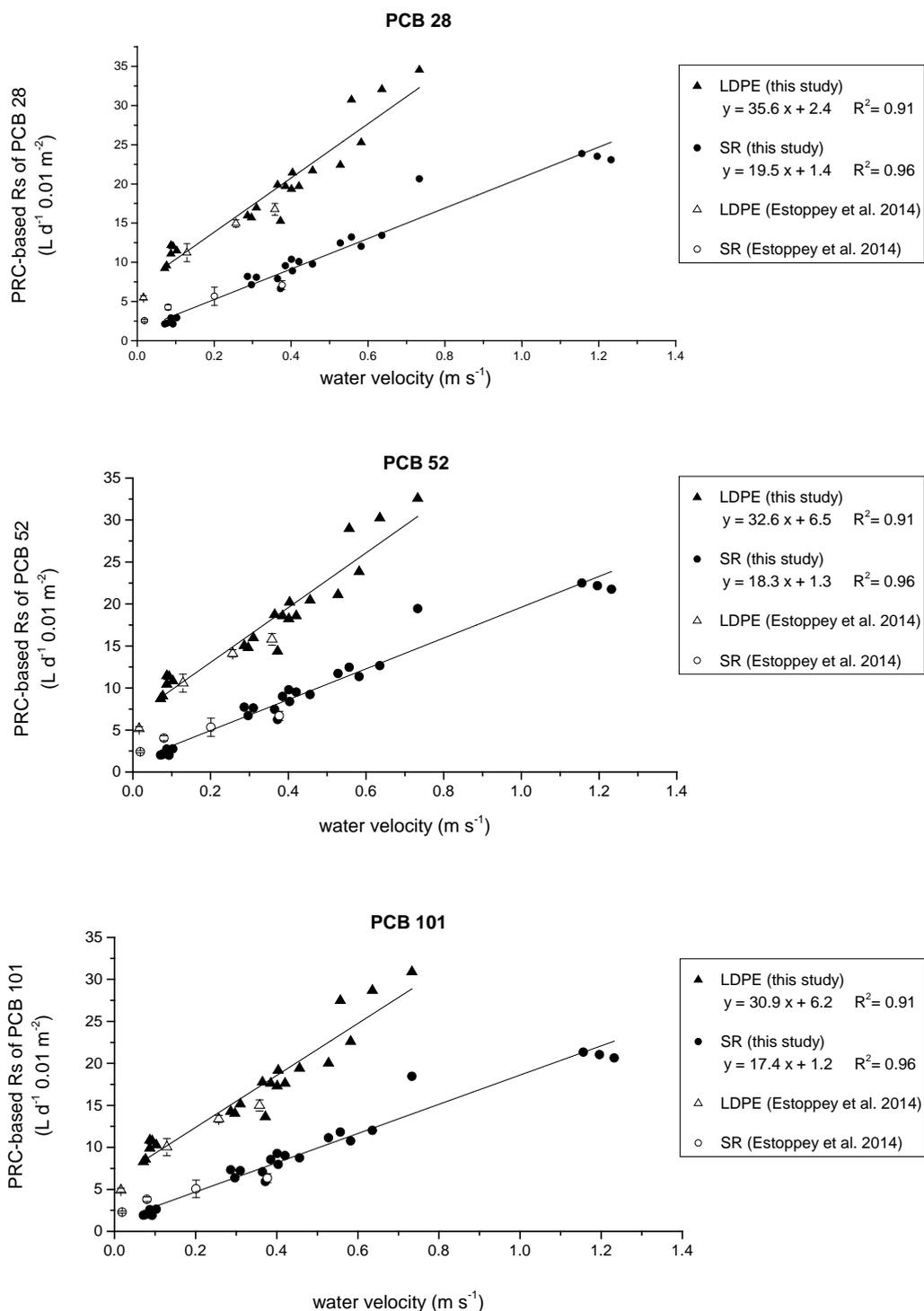
Tiré de Estoppey et al. (2014).

		TWA concentration [$\mu\text{g L}^{-1}$]						
		28	52	101	138	153	180	
LDPE – method with one PRC								
PCB 61	1.6 cm s^{-1}	43.7	36.7	27.8	17.3	17.9	5.1	
	12.9 cm s^{-1}	45.4	36.2	23.0	13.5	13.8	4.0	
	25.7 cm s^{-1}	54.5	42.8	25.5	15.4	15.7	5.4	
	35.8 cm s^{-1}	50.4	39.1	22.2	11.9	12.4	3.8	
	Average	48.5	38.7	24.6	14.5	14.9	4.6	
	RSD	10.1	7.8	10.3	16.1	16.0	17.6	Average RSD = 13.1
PCB 78	1.6 cm s^{-1}	40.2	32.5	22.6	13.7	14.2	4.0	
	12.9 cm s^{-1}	44.8	35.1	20.7	11.8	12.0	3.5	
	25.7 cm s^{-1}	54.4	42.5	24.2	14.3	14.5	5.0	
	35.8 cm s^{-1}	50.4	39.0	21.5	11.3	11.8	3.6	
	Average	47.4	37.3	22.2	12.8	13.1	4.0	
	RSD	13.1	11.7	6.7	11.3	10.8	17.5	Average RSD = 11.9
PCB 104	1.6 cm s^{-1}	37.6	29.2	18.1	10.6	11.0	3.1	
	12.9 cm s^{-1}	44.4	34.1	18.1	9.8	10.0	2.9	
	25.7 cm s^{-1}	54.2	42.0	21.9	12.3	12.5	4.3	
	35.8 cm s^{-1}	50.3	38.7	19.5	9.7	10.2	3.1	
	Average	46.6	36.0	19.4	10.6	10.9	3.3	
	RSD	15.6	15.5	9.2	11.2	10.5	19.7	Average RSD = 13.6
PCB 120	1.6 cm s^{-1}	43.8	36.7	27.8	17.3	17.9	5.0	
	12.9 cm s^{-1}	46.4	37.8	26.1	15.7	16.0	4.7	
	25.7 cm s^{-1}	55.1	44.2	29.6	18.9	19.2	6.7	
	35.8 cm s^{-1}	50.8	40.3	26.5	15.3	15.9	4.9	
	Average	49.0	39.8	27.5	16.8	17.3	5.4	
	RSD	10.1	8.3	5.8	9.7	9.1	17.5	Average RSD = 10.1
PCB 145	1.6 cm s^{-1}	36.3	27.3	15.1	8.5	8.8	2.4	
	12.9 cm s^{-1}	44.4	34.1	17.8	9.6	9.8	2.8	
	25.7 cm s^{-1}	54.3	42.2	22.6	12.9	13.1	4.5	
	35.8 cm s^{-1}	50.3	38.7	19.4	9.6	10.0	3.0	
	Average	46.3	35.5	18.7	10.2	10.4	3.2	
	RSD	16.9	18.1	16.5	18.5	17.7	28.3	Average RSD = 19.4
PRC $N_s/N_0 \approx 0.5$	1.6 cm s^{-1}	43.7	36.7	27.8	17.3	17.9	5.1	
	12.9 cm s^{-1}	44.8	35.1	20.7	11.8	12.0	3.5	
	25.7 cm s^{-1}	54.3	42.2	22.6	12.9	13.1	4.5	
	35.8 cm s^{-1}	50.3	38.7	19.4	9.6	10.0	3.0	
	Average	48.3	38.2	22.6	12.9	13.3	4.0	
	RSD	10.2	7.9	16.4	25.2	25.3	23.3	Average RSD = 18.1
PRC $V_{m,PRC} \approx V_{m,iPCB}$	1.6 cm s^{-1}	41.2	33.7	18.1	8.5	8.8	2.4	
	12.9 cm s^{-1}	45.4	36.2	18.4	9.6	9.8	2.8	
	25.7 cm s^{-1}	54.4	42.5	22.2	12.9	13.1	4.5	
	35.8 cm s^{-1}	50.4	39.0	21.5	9.6	10.0	3.0	
	Average	47.8	37.9	20.1	10.2	10.4	3.2	
	RSD	12.0	10.0	10.5	18.5	17.7	28.3	Average RSD = 16.2
LDPE – method with all PRCs								
NLS with 12 PRCs	1.6 cm s^{-1}	40.1	32.9	23.5	14.7	15.1	4.3	
	12.9 cm s^{-1}	44.7	35.5	21.9	12.8	13.2	3.9	
	25.7 cm s^{-1}	54.4	42.6	24.9	15.2	15.4	5.4	
	35.8 cm s^{-1}	50.4	39.0	22.1	12.0	12.5	3.9	
	Average	47.3	37.4	22.8	13.4	13.8	4.3	
RSD	13.3	11.6	8.1	13.0	12.4	18.8	Average RSD = 11.4	

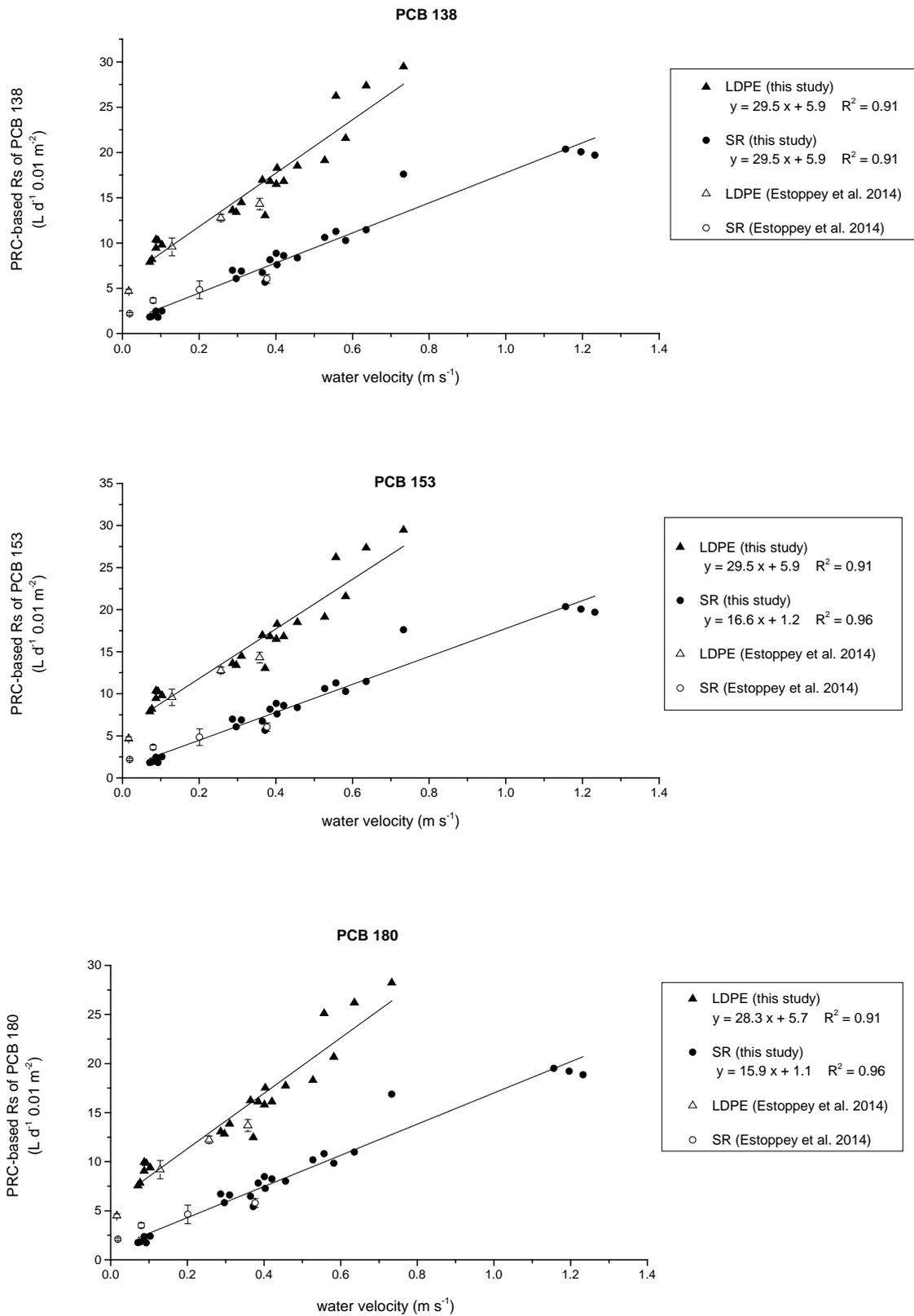
Tiré de Estoppey et al. (2014).

Annexe 12 : Résultats complémentaires pour l'expérience n°7

Annexe 12.1 : Relation entre PRC-R_s et vitesse



Tiré de Estoppey et al. (2016b). Les données obtenues lors de l'expérience n°7 sont indiquées par « (this study) » et celles obtenues lors des expériences n°5 et 6 par «(Estoppey et al. 2014)».



Tiré de Estoppey et al. (2016b). Les données obtenues lors de l'expérience n°7 sont indiquées par « (this study) » et celles obtenues lors des expériences n°5 et 6 par « (Estoppey et al. 2014) ».

Annexe 12.2 : Relation entre PRC-R_S et vitesse lors de l'expérience n°7

Un modèle non-linéaire ($R_s = av^b$, avec v = vitesse) basé sur un modèle proposé par Vermeirssen et al. (2008) a été utilisé pour ajuster les PRC-R_S ($L d^{-1} 0.01 m^2$) comme une fonction de la vitesse de l'eau ($m s^{-1}$).

- Comme l'illustre la Figure 12.2a, ce modèle ajuste bien les données de l'expérience n°7. Toutefois, la qualité de l'ajustement (LDPE: $R^2 = 0.85$, SR: $R^2 = 0.95$) n'est pas améliorée par rapport à la régression linéaire (LDPE: $R^2 = 0.91$, SR: $R^2 = 0.96$) dans l'intervalle de vitesses étudié (0.08 to $1.21 m s^{-1}$).
- Le modèle non-linéaire ajuste très bien les données des expériences n°5b et 6 réalisées avec le système de canaux (données appelées « Estoppey et al. (2004) » ci-dessous). Comme le suggère la Figure 12.2b, un modèle linéaire peut approximer la relation en dessus de $0.1 m s^{-1}$.

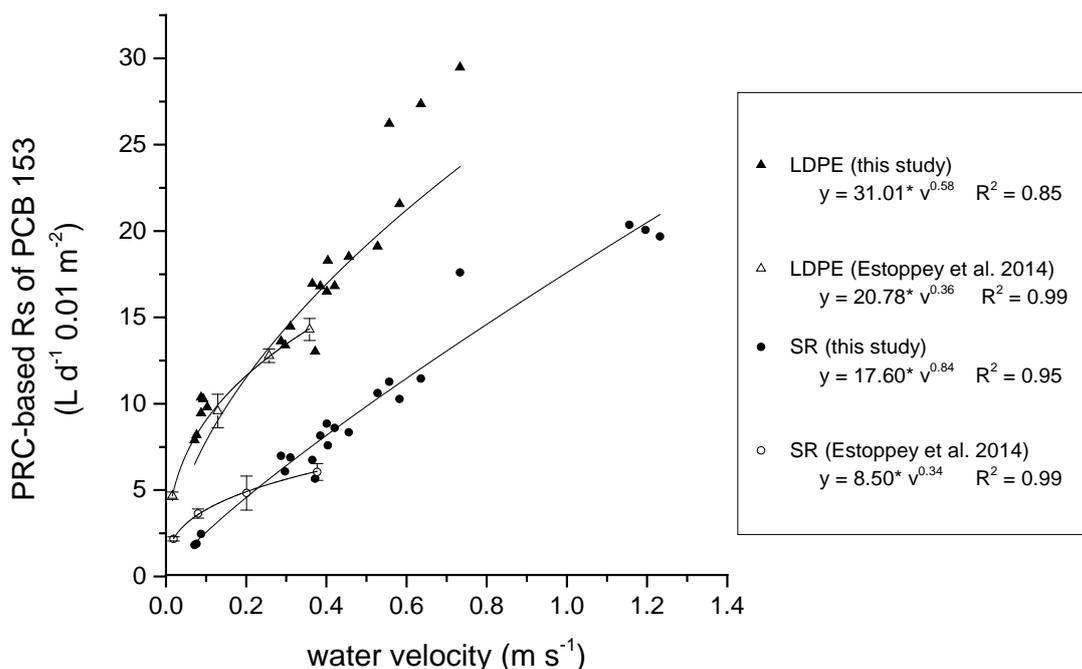


Figure 12.2a: PRC- R_S du LDPE (triangles remplis) et du SR (cercles remplis) en fonction de la vitesse de l'eau mesurée aux huit sites de la Venoge lors de l'expérience n°7 ("this study"). Les triangles (LDPE) et cercles (SR) vides sont les PRC-R_S obtenus lors des expériences n°5b et 6 (« Estoppey et al., 2014 ») avec des vitesses allant de 0.016 à $0.377 m s^{-1}$. Les données sont ajustées avec un modèle non-linéaire $R_s = av^b$ (trait).

Tiré de Estoppey et al. (2016b).

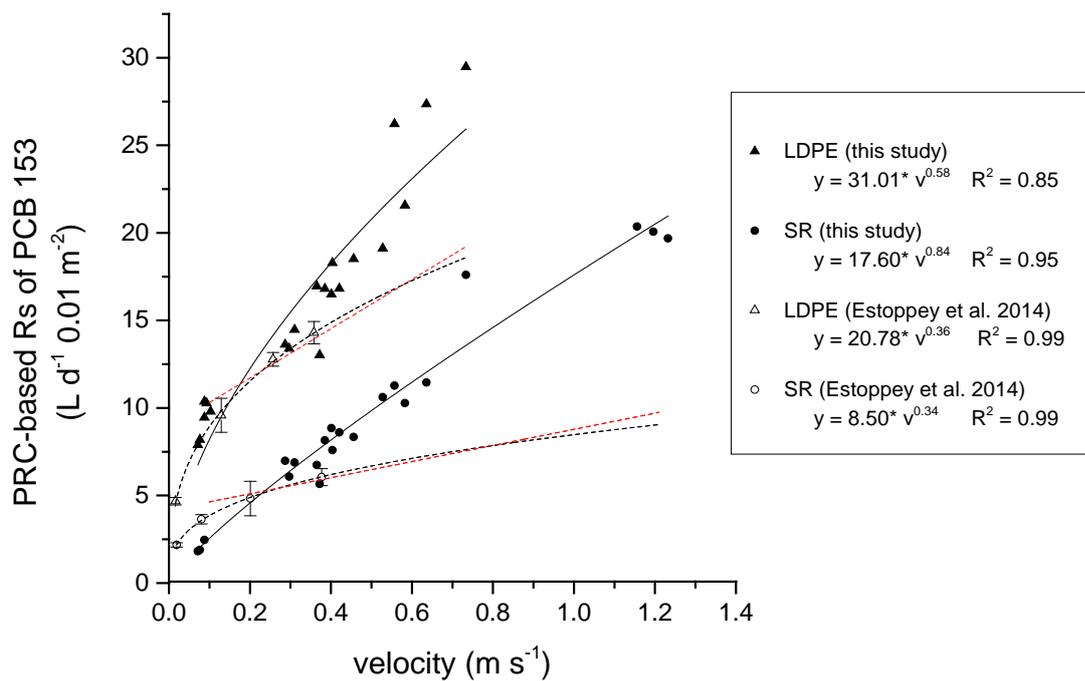
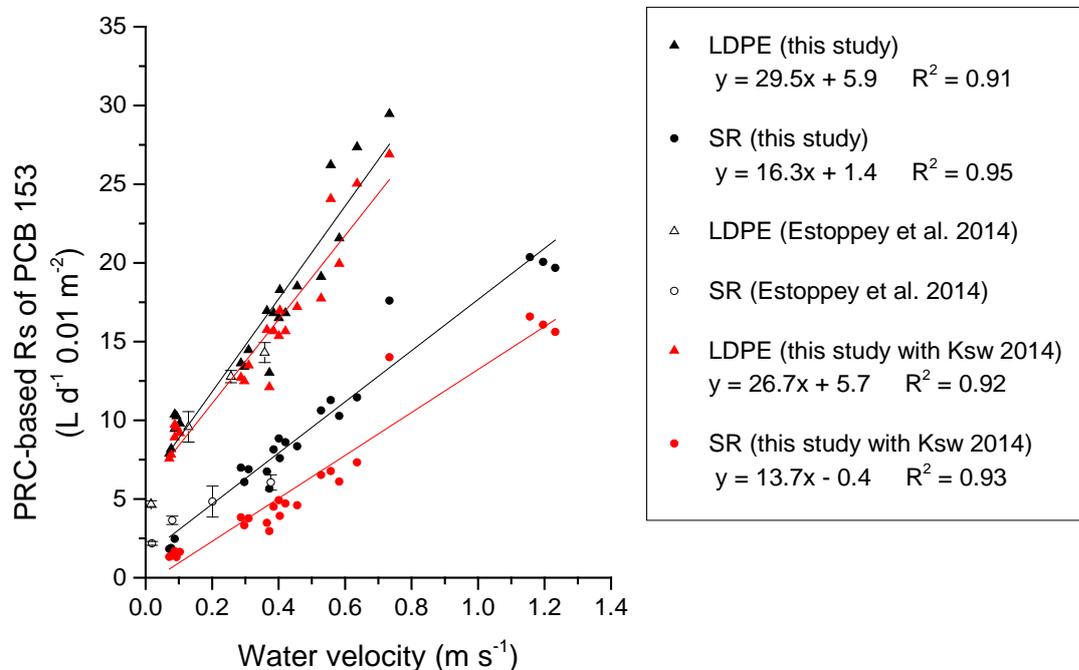


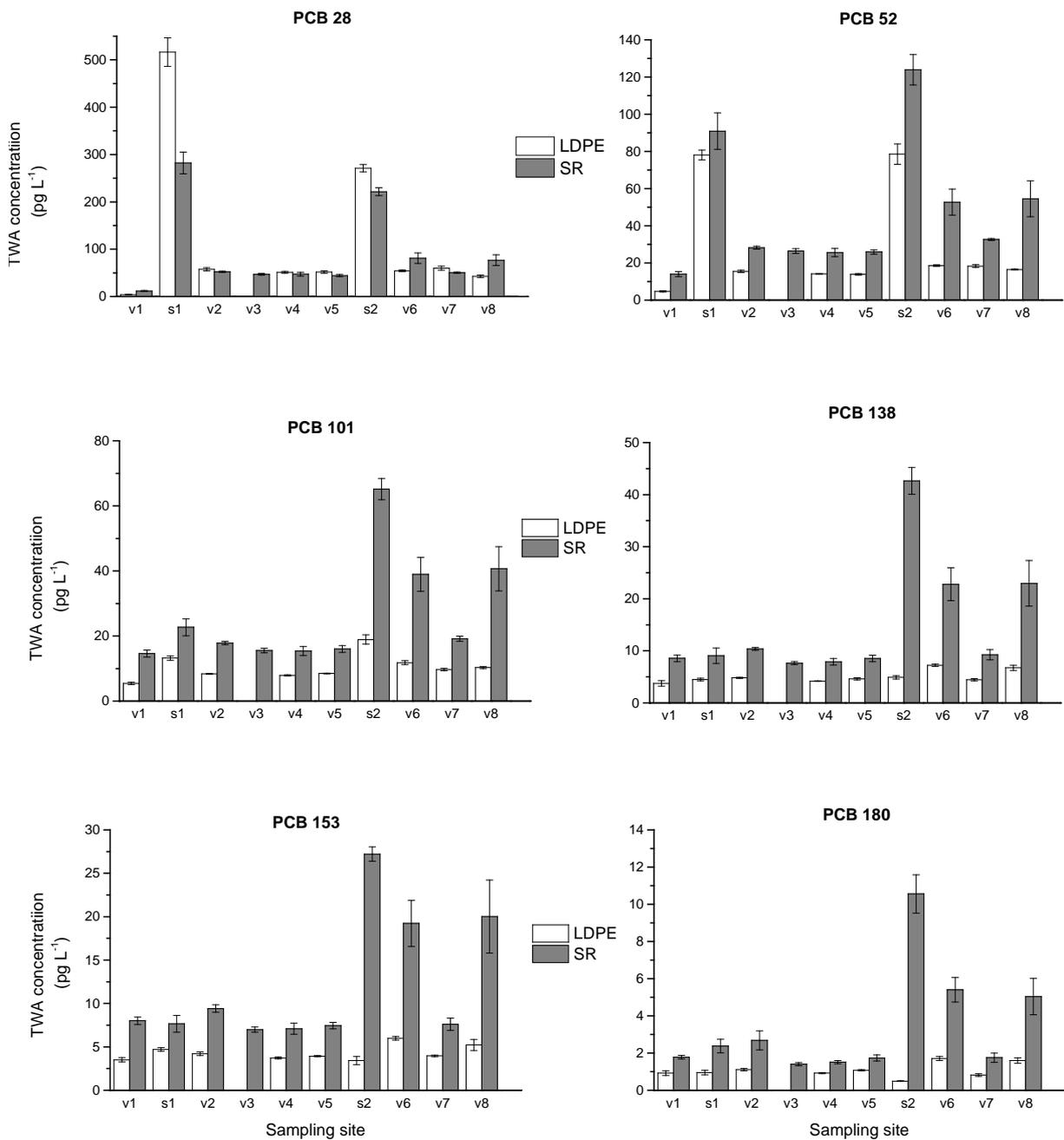
Fig 12.2b: Idem à la Figure 12.2a, mais avec l'extrapolation de modèle non-linéaire pour les vitesses plus élevées (lignes pointillées noires) pour les données des expériences n°5b et 6 (Estoppey et al., 2014). Pour ces données, une approximation par une régression linéaire est suggérée en dessus de 0.1 m s⁻¹ (lignes pointillées rouges).

Annexe 12.3 : Relation entre PRC-R_s et vitesse avec K_{sw} utilisés lors des expériences n°5 et 6.



PRC- R_s du LDPE (triangles remplis) et du SR (cercles remplis) en fonction de la vitesse de l'eau mesurée aux huit sites de la Venoge lors de l'expérience n°7 ("this study"). Les triangles (LDPE) et cercles (SR) vides sont les PRC-R_s obtenus lors des expériences n°5 et 6 (« Estoppey et al., 2014 ») avec des vitesses allant de 0.016 à 0.377 m s⁻¹. Les triangles (LDPE) et cercles (SR) remplis rouges sont les PRC-R_s obtenus lors de l'expérience n°7 recalculés lors en utilisant les valeurs de K_{sw} utilisées lors des expériences n°5 et 6 (« this study with K_{sw} 2014 »).

Annexe 12.4 : Concentrations TWA déterminées

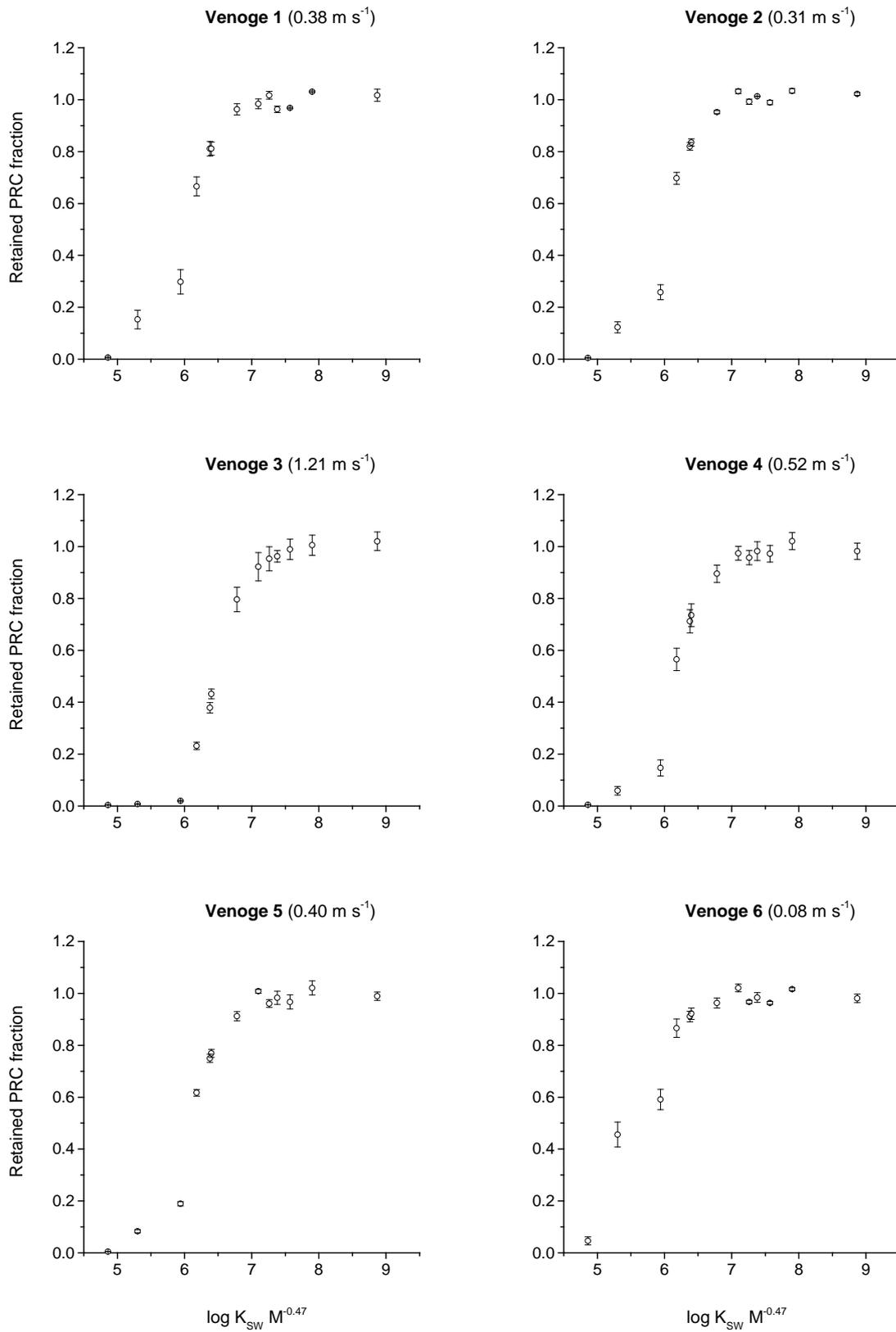


Tiré de Estoppey et al. (2016b).

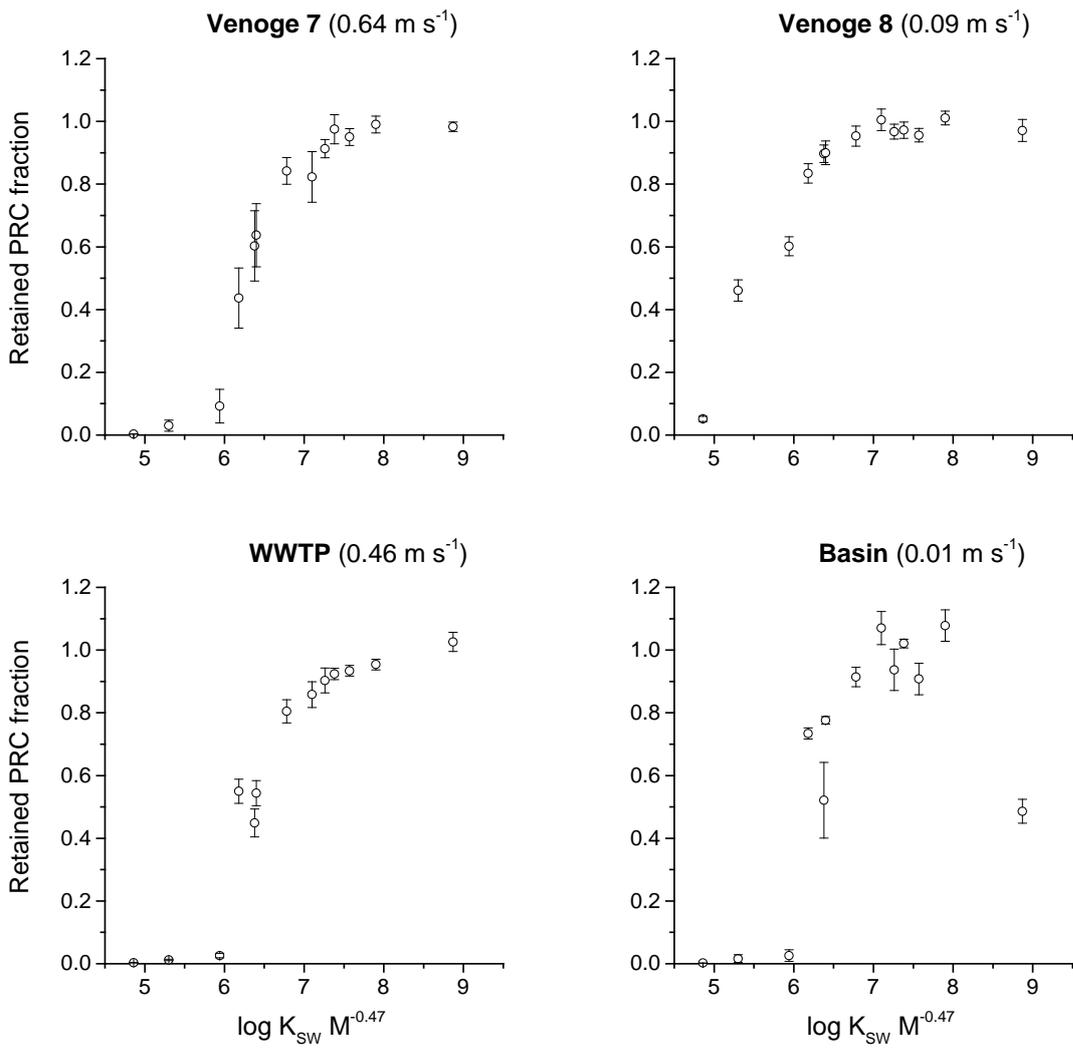
Annexe 12.5 : Autres causes potentielles de l'incertitude liée aux PRC-R_S

- 1) Premièrement, le choix d'utiliser un modèle basé sur le contrôle de l'absorption par la WBL pour estimer le R_S ($R_S = B M^{-0.47}$) tant pour le SR que pour le LDPE est discutable. Toutefois, pour tous les PCBs (et même aux plus grandes vitesses), le R_S hypothétique pour un contrôle de l'absorption entièrement contrôlé par la membrane est environ 50 fois plus élevés que le PRC-R_S. Ceci révèle que l'absorption de tous les iPCBs par les deux types de capteurs étaient très probablement contrôlée par la WBL (Rusina et al., 2010b).
- 2) Deuxièmement, la fraction de PRCs retenus (N_t/N_0) pourrait avoir été constamment surestimée pour le SR (contribution des impuretés co-extraites des capteurs déployés) et/ou sous-estimée pour le LDPE (diminution du signal à cause d'un effet de matrice). Toutefois, cette hypothèse semble également peu plausible puisque la majorité des PRCs et de la procédure de laboratoire (extraction, purification et analyse) était la même pour les deux types de capteurs. L'utilisation des PRCs marqués au ¹³C comme surrogates pourrait permettre d'affiner la détermination des N_t/N_0 , mais augmenterait substantiellement le prix de la procédure.
- 3) Troisièmement, les échanges entre les capteurs et l'eau sont supposés être isotropiques pour tous les PRCs et les iPCBs, mais ceci n'a été vérifié que pour quelques composés organiques hydrophobes (Bruemmer et al., 2015; Rusina et al., 2010b). Ainsi, il ne peut pas être totalement exclu que la dissipation des PRCs ne soit pas légèrement plus rapide que l'absorption des PCBs pour le LDPE (conduisant à une surestimation des PRC-R_S) et/ou que la dissipation des PRCs ne soit pas légèrement plus lente que l'absorption des PCBs dans le cas du SR (conduisant à une surestimation des PRC-R_S). Des expériences de cinétique supplémentaires seraient nécessaires pour confirmer les échanges isotropiques de tous les iPCBs.

Tiré de Estoppey et al. (2016b).

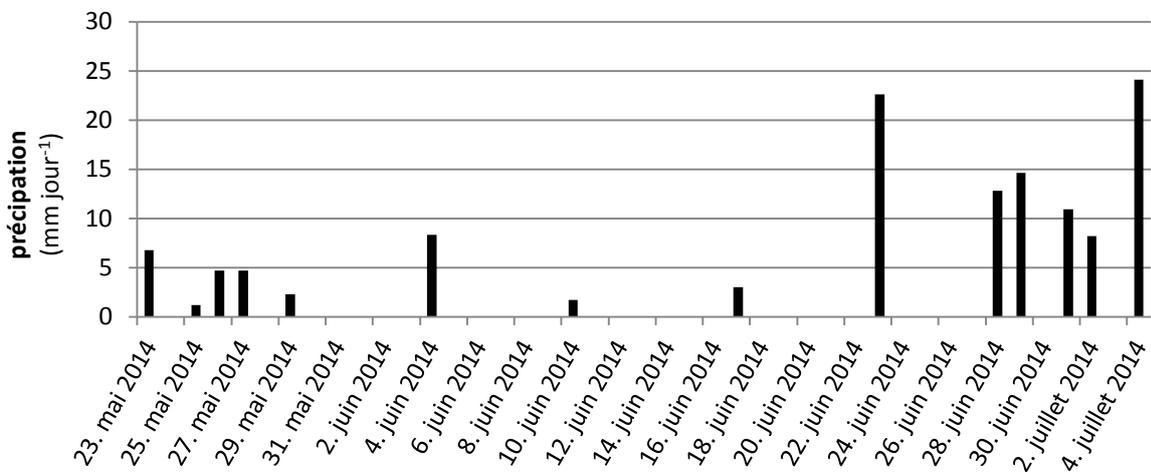
Annexe 12.6 : Fraction de PRCs des capteurs SR

Tiré de Estoppey et al. (2016b).

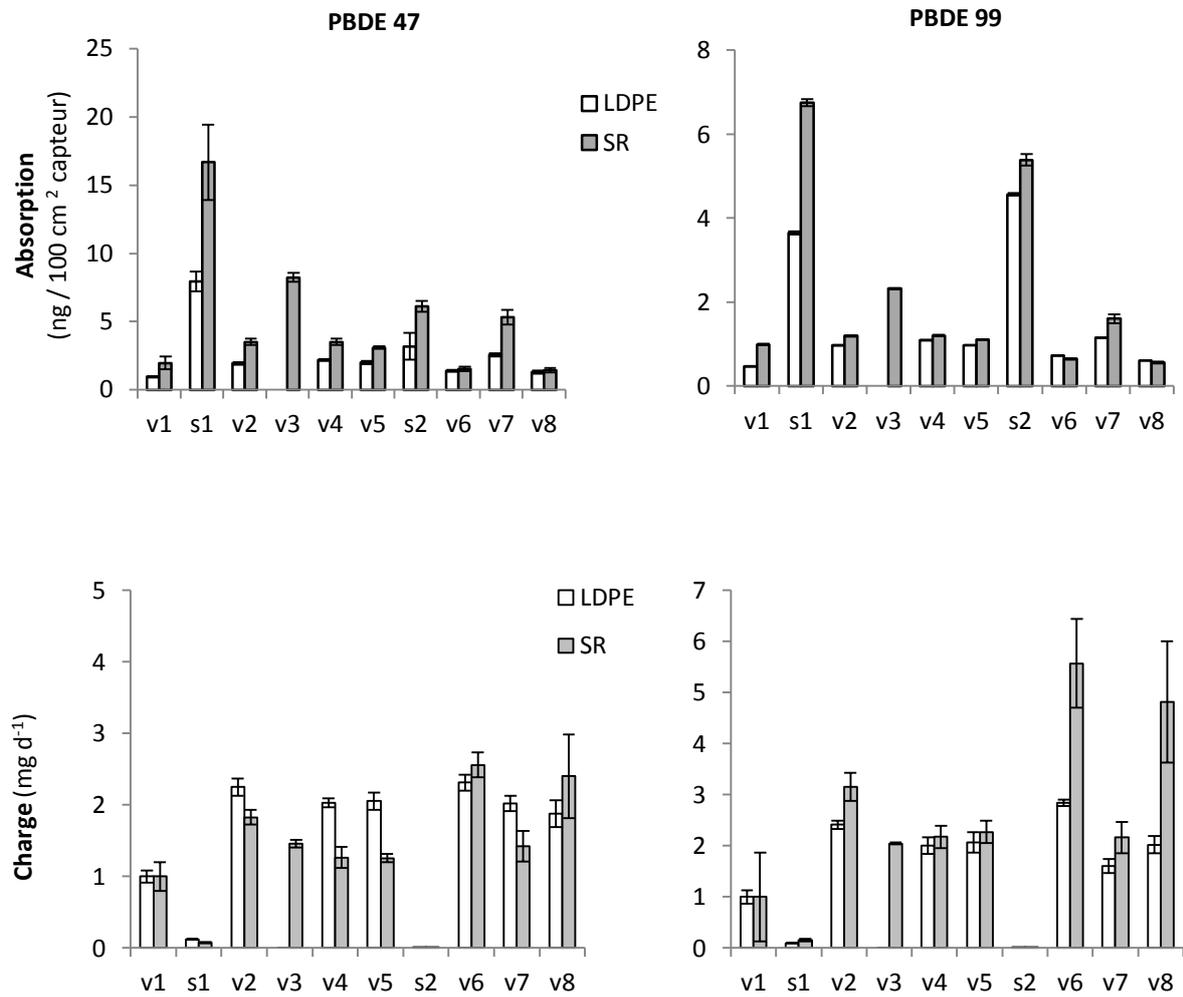


Tiré de Estoppey et al. (2016b).

Annexe 12.7 : Précipitations



Annexe 12.8 : Résultats obtenus pour les PBDEs



Annexe 12.9 : Biofilm présent sur les capteurs

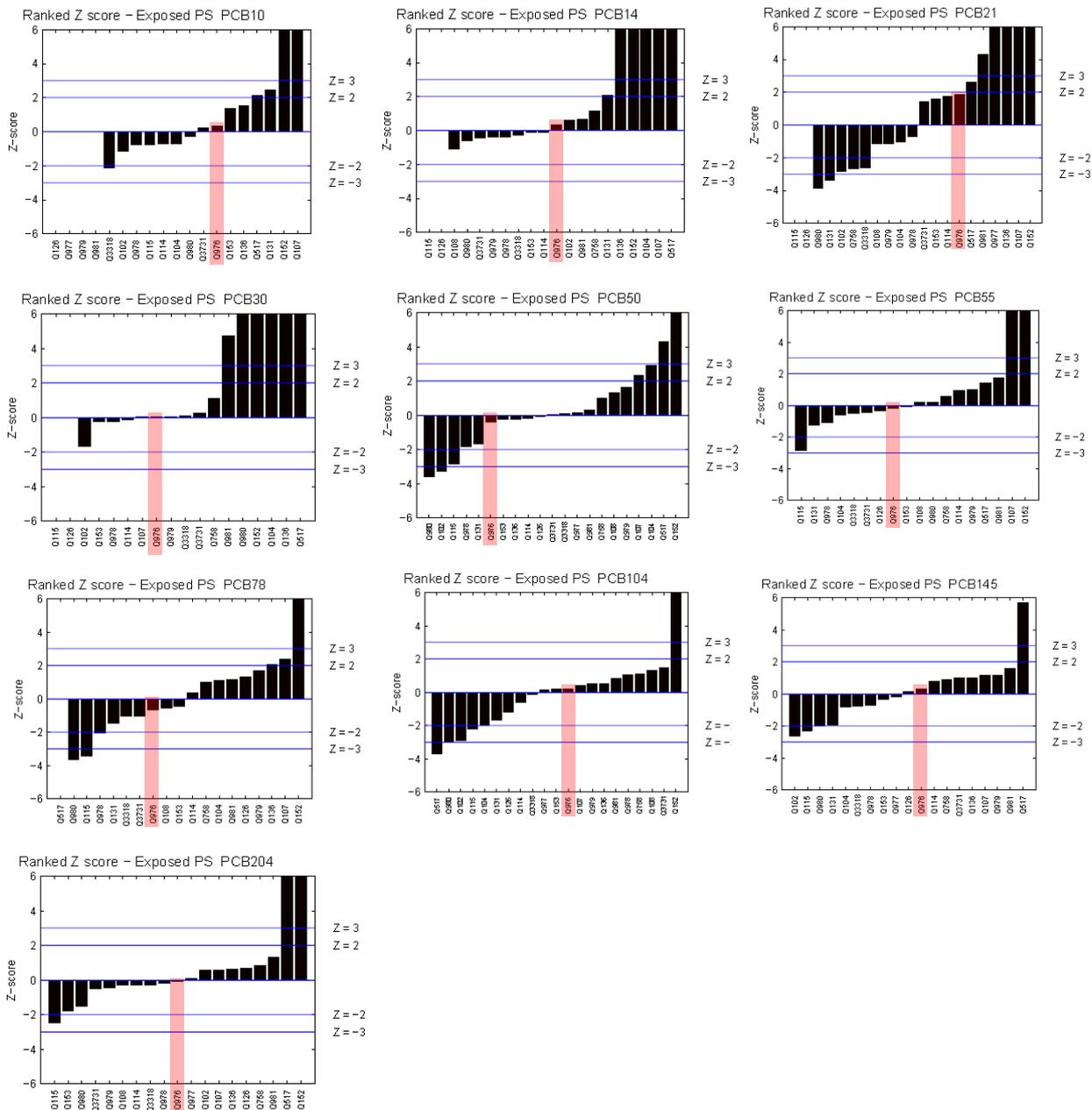
	SR	LDPE
9 cm s⁻¹ (Venoge 8)		
40 cm s⁻¹ (Venoge 8)		
64 cm s⁻¹ (Venoge 7)		
121 cm s⁻¹ (Venoge 3)		Perdu

	SR	LDPE
STEP		
Bassin de décantation		

Tiré de Estoppey et al. (2016b).

Annexe 13 : Résultats complémentaires pour l'expérience n°8

Annexe 13.1 : Z-score obtenus pour les fractions retenues des PRCs lors de l'expérience n°8



Annexe 13.2 : Méthode de calcul pour remonter aux concentrations TWA

Données à partir desquelles les concentrations aqueuses ont dû être déterminées lors de l'inter-laboratoire :

Determinand	amounts in exposed sampler (ng)	amounts in non-exposed sampler (ng)
non-PRCs		
hexachlorobenzene	14.2	<0.5
PCB 28	24	<0.5
PCB 153	41	<0.5
phenanthrene	135	4.5
pyrene	2800	4
benzo[ghi]perylene	51	<1
PRCs		
Biphenyl-D10	6.1	902
PCB 1	7.0	171
PCB 2	24	152
PCB 3	21	160
PCB 10	26	108
PCB 14	92	128
PCB 21	60	69
PCB 30	56	73
PCB 50	58	60
PCB 55	42	43
PCB 78	47	45
PCB 104	29	29
PCB 145	29	29
PCB 204	58	56

Méthode de calcul en prenant le PCB 28 comme exemple :

1. Calcul de la fraction retenue des PRCs ($N_{t,PRC}/N_{0,PRC}$)

→ rapport entre les quantités (ng) dans les capteurs exposés ($N_{t,PRC}$) et les capteurs non-exposés ($N_{0,PRC}$) :

PRCs	Fraction retenue des PRCs (pas d'unité)
Biphenyl-D10	0.01
PCB 1	0.04
PCB 2	0.16
PCB 3	0.13
PCB 10	0.24
PCB 14	0.72
PCB 21	0.87
PCB 30	0.77
PCB 50	0.97
PCB 55	0.98
PCB 78	1.04
PCB 104	1.00
PCB 145	1.00
PCB 204	1.04

2. Estimation de la constante de proportionnalité « FA » à l'aide des moindres carrés non-linéaires (NLS)

en ajustant les fractions retenues des PRCs ($N_{t,PRC}/N_{0,PRC}$) comme une fonction de K_{sw} et $MW_{PRC}^{-0.47}$ (Booij and Smedes, 2010) :

$$\frac{N_{t,PRC}}{N_{0,PRC}} = \exp\left(-\frac{FA t}{K_{SW} MW_{PRC}^{0.47} m_S}\right)$$

où t est la durée d'exposition (42 jours), m_S la masse du capteur (0.01 kg), K_{sw} le coefficient de partition ($L \text{ kg}^{-1}$) et MW la masse moléculaire (g mol^{-1}). Les valeurs de K_{sw} (valeurs modélisées tirées de Smedes et al. (2009)) et MW qui ont été utilisées sont les suivantes :

	Bi-D10	1	2	3	10	14	21	30	50	55	78	104	145	204
log K_{sw}	3.82	4.23	4.87	4.87	4.64	5.28	5.48	5.27	5.62	5.94	6.10	6.20	6.70	7.63
MW	164.0	188.5	188.5	188.5	223.0	223.0	257.5	257.5	292.0	292.0	292.0	326.5	361.0	430.0

- La NLS a été réalisée à l'aide de deux programmes (pour vérification) :
 - Excel (feuille Excel "rs_v3.xls" préparée par Kees Booij and Foppe Smedes)
 - R (code adapté de Booij and Smedes (2010))
- Estimation de "FA" = 244.58

3. Calcul du taux d'échantillonnage du PCB 28, $R_{S,PCB 28}$ ($L \text{ d}^{-1}$) (Rusina et al., 2010b) :

$$R_{S,PCB 28} = \frac{FA}{MW_{PCB 28}^{0.47}} = \frac{244.58}{257.5^{0.47}} = 18.00 \text{ L d}^{-1}$$

4. Calcul de la concentration aqueuse moyenne pondérée dans le temps du PCB 28, $C_{w,PCB 28}$ (ng/L) :

$$C_{w,PCB 28} = \frac{N_{t,PCB 28}}{m_S K_{SW,PCB 28} \left(1 - \exp\left(-\frac{R_{S,PCB 28} t}{K_{SW,PCB 28} m_S}\right)\right)}$$

où $N_{t,PCB 28}$ est la masse de PCB 28 dans le capteur (24 ng) à la fin de la période d'exposition (42 jours). Comme m_S est égale à 0.01kg et $\log K_{sw,PCB 28}$ est égal à 5.48, la valeur de $C_{w,PCB 28}$ est donnée par:

$$C_{w,PCB 28} = \frac{24}{0.01 * 10^{5.48} \left(1 - \exp\left(-\frac{18.00 * 42}{10^{5.48} * 0.01}\right)\right)} = 0.0359 \text{ ng / L} = 35.9 \text{ pg / L}$$

ISBN 2-940098-77-8