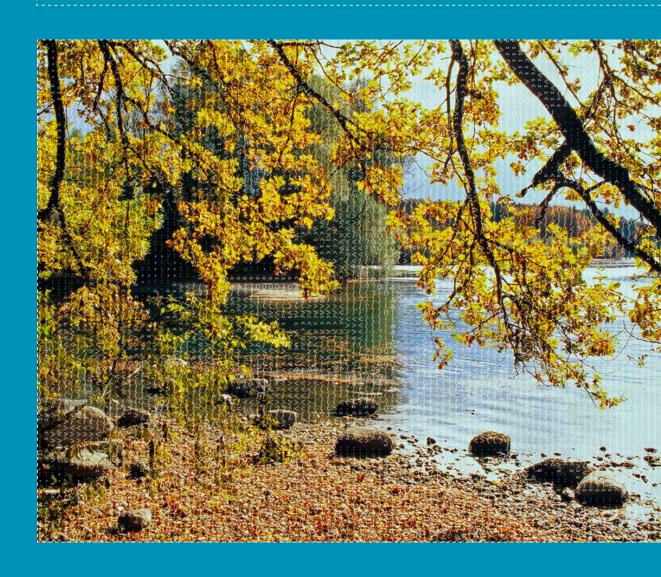
> Mesure des PCB et des dioxines dans les cours d'eau

Évaluation de l'adéquation de l'analyse sédimentaire et de l'échantillonnage passif en milieu aqueux pour détecter les sources d'émission





> Mesure des PCB et des dioxines dans les cours d'eau

Évaluation de l'adéquation de l'analyse sédimentaire et de l'échantillonnage passif en milieu aqueux pour détecter les sources d'émission

Impressum

Éditeur

Office fédéral de l'environnement (OFEV) L'OFEV est un office du Département fédéral de l'environnement, des transports, de l'énergie et de la communication (DETEC).

Auteurs

Markus Zennegg, EMPA, laboratoire de chimie Analytique, Dübendorf Etiënne Vermeirssen, Eawag, division Chimie de l'environnement / Centre Ecotox de l'Eawag-EPFL, Dübendorf Peter Schmid, EMPA, laboratoire de chimie Analytique, Dübendorf

Groupe de suivi

Loïc Constantin, Service de l'environnement, section Déchets et sites pollués, canton de Fribourg; Nicolas Estoppey, UNIL, École des sciences criminelles; EPFL, Laboratoire central environnemental; Élise Folly-Farine, Service de l'environnement, section Protection des eaux, canton de Fribourg; Luiz Felippe De Alencastro, EPFL, IIE — Institut d'ingénierie de l'environnement, Groupe CEL, Lausanne; Jacques Gerber, Office de l'environnement, canton du Jura; Jean-Philippe Houriet, OFEV, section Qualité des eaux; Marin Huser, Amt für Umweltschutz und Energie, service spécialisé Oberflächengewässer, Liestal; Pius Niederhauser, AWEL, section Oberflächengewässerschutz, canton de Zurich; Ueli Ochsenbein, Office des eaux et des déchets, division Laboratoire de la protection des eaux et du sol, canton de Berne; Josef Tremp, OFEV, section Produits chimiques industriels; Daniel Urfer, RWB Jura SA, Porrentruy; Christiane Wermeille, OFEV, section Sites contaminés

Adaptation rédactionnelle OFEV

Andreas Buser, OFEV, section Produits chimiques industriels

Référence bibliographique

Zennegg M., Vermeirssen E., Schmid P. 2016: Mesure des PCB et des dioxines dans les cours d'eau. Évaluation de l'adéquation de l'analyse sédimentaire et de l'échantillonnage passif en milieu aqueux pour détecter les sources d'émission. Office fédéral de l'environnement, Berne. Connaissance de l'environnement n° 1639: 54 p.

Traduction

Aude Thalmann, Petra Varilek et Services linguistiques de l'OFEV

Graphisme, mise en page

Stefanie Studer, Künten

Photo de couverture

OFEV: Photo de couverture; autres photos: Markus Zennegg, sauf mention contraire

Téléchargement au format PDF

www.bafu.admin.ch/uw-1639-f

Il n'est pas possible de commander une version imprimée.

© 0FEV 2016

3

> Table des matières

Abstracts Avant-propos Résumé			5 7 8	
1	Situa	tion initiale	11	
2	Mand	at et objectifs du projet	12	
3 3.1	-	iétés des PCB et conditions-cadres légales e et utilisation des dioxines et des	13	
3.1	•	e et utilisation des dioxines et des nlorobiphényles	13	
3.2		oilité et structure	13	
3.3				
3.4	•			
3.5	Régle	mentation et pollution en Suisse	17	
4	Bases	s méthodologiques	18	
4.1	Analys	se des sédiments	18	
	4.1.1	Apports de polluants tels que les PCB et les		
		dioxines dans les eaux et les sédiments	18	
	4.1.2	Taille des particules et transport des		
	D (1)	sédiments	19	
4.2		rement d'échantillons de sédiments	21	
4.3	-	urs passifs Historique	23 23	
		Répartition des PCB entre la phase aqueuse	23	
	4.3.2	et les capteurs passifs	23	
	4.3.3		20	
	1.0.0	capteurs passifs	25	
	4.3.4	Effets des facteurs environnementaux sur la		
		cinétique de l'échantillonnage passif	26	

	exe iograpi ertoire	hie	48 49 52
6	Concl	usions	46
			,,
		pour la détermination des teneurs en PCB et en dioxines	45
	5.2.4	Purification par chromatographie sur colonne	77
	5.2.3	Extraction et nettoyage des échantillons de sédiments	44
	0	Détermination du COT des sédiments	43
	5.2.1		42
	prépa	ration d'échantillons	41
5.2	Prélèv	rement de sédiments dans les cours d'eau et	
	5.1.4	Détermination analytique des PCB	39
	5.1.5	jusqu'à l'analyse	38
	5.1.3	composés de référence et de performance Récupération et stockage des capteurs	35
	5.1.2	Chargement des capteurs passifs en	
		Matériau utilisé pour les capteurs	31
	de ca	pteurs passifs	31
5.1	Collec	te d'échantillons dans les cours d'eau à l'aide	
5	Reco	mmandations quant à la méthode	31

> Abstracts 5

> Abstracts

Elevated levels of polychlorinated biphenyls (PCBs) have been detected in some Swiss watercourses in the past. The emission sources responsible for the contamination were initially unknown. There was thus a need to evaluate an appropriate method to measure the concentrations of PCBs and dioxins in long flowing sections of watercourses. This report evaluates the practicality of using sediment analyses and passive samplers in the aqueous phase to localise sources of PCBs and dioxins. It concludes that PDMS passive samplers are well-suited to this purpose because they enable reproducible determination of mean concentrations in the water phase over a long period for a particular location of a watercourse and are simple to use. Sediment analysis, however, is less suitable because sediments are mobile and their composition can vary with time and space. The two methods are described in detail in the report.

Keywords:

polychlorinated biphenyls, PCBs, dioxins, PCDD/F, passive sampling, sediments, point sources, PCB contamination of water bodies, contaminated sites

In der Vergangenheit wurde in einzelnen Schweizer Fliessgewässern eine erhöhte Belastung mit polychlorierten Biphenylen (PCB) festgestellt. Die dafür verantwortlichen Emissionsquellen waren zunächst unbekannt. Daraus ergab sich ein Bedarf für die Evaluation einer geeigneten Methode zur Messung der Konzentrationen von PCB und Dioxinen auf längeren Fliessstrecken in Gewässern. In diesem Bericht wird die Praxistauglichkeit von Sedimentanalysen und Messungen mittels Passivsammlern in der Wasserphase zur Lokalisierung von PCB- und Dioxinquellen evaluiert. Es zeigte sich, dass sich PDMS-Passivsammler für diesen Zweck gut eignen, da sie an bestimmten Standorten in der Wasserphase eines Fliessgewässers eine reproduzierbare Bestimmung einer mittleren Konzentration über einen längeren Zeitraum ermöglichen und einfach einzusetzen sind. Da Sedimente nicht standortgebunden sind und deren Zusammensetzung nach Ort und Zeit variiert, eignen sich Sedimentanalysen weniger. Die beiden Methoden werden im Bericht ausführlich beschrieben.

Stichwörter:
polychlorierte Biphenyle, PCB,

Dioxine, PCDD/F, Passivsammler, Sedimente, Punktquellen, PCB-Belastung von Gewässern, Altlasten

Ces dernières années, on a observé une contamination élevée de certains cours d'eau suisses par les polychlorobiphényles (PCB). Le fait que les sources d'émission n'aient pas immédiatement pu être établies a mis en évidence la nécessité de définir une méthode fiable permettant de mesurer les concentrations de PCB et de dioxines sur de longs tronçons. Le présent rapport évalue l'adéquation de l'analyse sédimentaire et de l'échantillonnage passif en milieu aqueux pour la détection des sources de PCB et de dioxines. L'expérience a montré que les capteurs passifs en PDMS sont particulièrement adaptés pour ce type d'analyses dans la mesure où ils sont simples à mettre en place et permettent de déterminer de manière fiable des concentrations moyennes sur une longue période, sur différents sites. Les analyses sédimentaires sont en revanche moins adaptées, les sédiments ne restant pas en place et leur composition variant selon le lieu et le moment considérés. Les deux méthodes sont décrites en détail dans le présent rapport.

Mots-clés: polychlorobiphényles, PCB, dioxines, PCDD/F, capteurs passifs, sédiments, sources ponctuelles, contamination des eaux par les PCB, sites contaminés In passato si è constatato che alcuni corsi d'acqua svizzeri erano altamente contaminati da bifenili policlorurati (PCB). In un primo momento le fonti di emissione responsabili erano sconosciute, per cui si è reso necessario individuare un metodo adeguato per misurare le concentrazioni di PCB e di diossine su lunghi tratti di corsi d'acqua. Nel presente rapporto viene valutata l'idoneità pratica delle analisi dei sedimenti e delle misurazioni effettuate mediante campionatori passivi nella fase acquosa al fine di localizzare le fonti di PCB e di diossine. La conclusione è che i campionatori passivi PDMS, oltre a essere di facile impiego, sono adatti a questo scopo, dato che consentono una misurazione riproducibile di una concentrazione media su un lungo periodo in determinati punti di un corso d'acqua. Poiché i sedimenti sono mobili e la loro composizione varia a seconda dei luoghi e dei tempi, le loro analisi sono invece meno adatte. Il rapporto presenta una descrizione dettagliata di entrambi i metodi.

Parole chiave:
Parole chiave: bifenili
policlorurati, PCB, diossine,
PCDD/F, campionatori passivi,
sedimenti, fonti puntuali,
inquinamento da PCB delle
acque, siti contaminati

> Avant-propos

Les polychlorobiphényles (PCB) sont des polluants persistants dont la concentration s'accumule dans le réseau trophique. Bien qu'une interdiction totale des PCB ait été édictée en Suisse depuis près de trente ans et que la majeure partie de ceux qui avaient été mis en circulation aient été éliminés, d'anciens bâtiments, revêtements anticorrosion, sites contaminés, installations électriques et peintures contiennent encore plus de cent tonnes de PCB. L'interdiction de la fabrication, de la mise en circulation et de l'utilisation des PCB, ainsi que les mesures mises en œuvre pour réduire les émissions ont toutefois permis de réduire notablement la pollution par les PCB ces dernières décennies. C'est ce que démontrent p. ex. les séries de mesures effectuées dans des noyaux sédimentaires lacustres et dans le lait maternel. Une libération de PCB dans l'environnement à partir de systèmes ouverts et, dans certains cas, de sites contaminés, reste néanmoins possible.

Des analyses effectuées sur des poissons capturés en 2007 dans la Sarine, dans le canton de Fribourg, ont révélé des teneurs élevées en PCB. Une analyse de l'étendue de la contamination des eaux suisses par les PCB et les dioxines a révélé que la grande majorité des poissons ne sont pas excessivement contaminés par ces substances. Les concentrations relevées dans les perches et les corégones pêchés dans les lacs du Plateau et disponibles sur les étals se situent ainsi dans les plages admissibles. Les analyses ont cependant révélé des teneurs plus élevées en PCB dans des poissons provenant d'autres cours d'eau. On a ainsi mesuré des concentrations élevées dans la Birse, sur le tronçon entre Choindez (canton du Jura) et Münchenstein (canton de Bâle-Campagne). Contrairement à la source de pollution de la Sarine (ancienne décharge «La Pila»), celle de la Birse n'était pas connue.

Constatant qu'il n'existait pas de méthode éprouvée d'échantillonnage des sédiments et des PCB dans les cours d'eau, les cantons, les chercheurs et l'OFEV ont estimé qu'il était nécessaire de définir une méthode simple et fiable pour évaluer la contamination des cours d'eau par les PCB et les dioxines. Dans le cadre du présent projet, l'analyse sédimentaire et l'échantillonnage passif en milieu aqueux ont été étudiés comme méthodes possibles. L'adéquation des deux méthodes a été testée en conditions réelles dans les cours d'eau. L'objectif était de proposer aux services cantonaux concernés une méthode fiable et facile à mettre en œuvre pour détecter les sources ponctuelles de PCB et de dioxines. Les recommandations formulées dans le présent rapport visent à aider les cantons à identifier les sources ponctuelles de contamination par les PCB à proximité des eaux et à mettre en œuvre les mesures d'assainissement qui s'imposent.

Josef Hess Sous-directeur Office fédéral de l'environnement (OFEV)

> Résumé

Compte tenu de leur toxicité et de leur diffusion dans l'environnement, les PCB et les dioxines (groupe des dibenzo-p-dioxines polychlorées et des dibenzofuranes polychlorés) comptent parmi les polluants organiques les plus connus et les plus étudiés. Depuis les années 1930, les PCB entrent dans la composition de fluides isolants pour les transformateurs, les condensateurs, les commutateurs et autres composants électriques, ainsi que d'huiles hydrauliques, d'assouplissants de mastics d'étanchéité, de traitements anticorrosion des structures métalliques, et d'huiles de coupe/de lubrifiants utilisés dans l'usinage du métal. En 1972, la Suisse en a interdit l'utilisation non confinée. En 1986, elle a édicté une interdiction générale de fabrication, de diffusion et d'utilisation de PCB et de produits contenant des PCB, puis a introduit l'obligation d'éliminer ou d'assainir de façon professionnelle les installations contenant des PCB d'ici à 1998 au plus tard. Il se peut toutefois que des PCB soient contenus dans les déchets contaminés, des décharges et certaines installations. Contrairement aux PCB, les dioxines ne sont pas produites industriellement. On les retrouve sous la forme de résidus et de produits secondaires issus de l'industrie du chlore tels que les produits phytosanitaires et les produits de préservation du bois. Elles sont également libérées lors de processus d'incinération, p. ex. lors de la combustion illégale de déchets dans les petits foyers de combustion et les cheminées.

PCB et dioxines

Des analyses effectuées sur des poissons capturés en 2007 dans la Sarine, dans le canton de Fribourg, ont révélé des teneurs élevées en polychlorobiphényles de type dioxine (dl-PCB). Les valeurs relevées étaient jusqu'à plus de dix fois supérieures aux teneurs maximales de 8 picogrammes d'équivalents toxiques par gramme de poids frais (pg TEQ-OMS/g PF) admises à l'époque aux termes de l'ordonnance sur les substances étrangères et les composants (OSEC; RS 817.021.23) pour le groupe des PCB de type dioxine et des dioxines. Cette situation a mis en évidence la nécessité de dresser un état de lieux de la pollution des eaux suisses par les PCB et les dioxines. L'analyse de quelque 1300 ensembles de données a tout d'abord montré que la grande majorité des poissons des eaux suisses ne sont pas excessivement contaminés par les PCB et les dioxines. Les concentrations relevées dans les perches et les corégones pêchés dans les lacs du Plateau et disponibles sur les étals se situent ainsi dans les plages admissibles. Les analyses ont cependant révélé des teneurs plus élevées en PCB dans des poissons provenant d'autres cours d'eau. On a ainsi mesuré des concentrations de près de 60 pg TEQ-OMS/g PF dans la Birse, sur le tronçon entre Choindez (canton du Jura) et Münchenstein (canton de Bâle-Campagne). Contrairement à la source de pollution de la Sarine (ancienne décharge «La Pila»), celle de la Birse n'était pas connue.

Situation initiale

Comme les PCB sont assimilés par les poissons via le réseau trophique et via les branchies, la contamination des eaux superficielles et des sédiments présents dans les eaux revêt toute son importance. Étant donné le caractère lacunaire des données disponibles sur la contamination des sédiments par les PCB et les dioxines, un groupe de travail a été constitué réunissant des représentants des services cantonaux chargés de la

Mandat et objectifs du projet

protection des eaux, de l'Eawag, de l'Empa et de l'OFEV. Ce groupe a mis en évidence la nécessité d'étudier plus avant les causes de la pollution des cours d'eau. Il a par ailleurs constaté qu'il n'existait pas de méthode éprouvée d'échantillonnage et de mesure des PCB et des dioxines dans les sédiments et la colonne d'eau des cours d'eau. Il a donc été décidé d'élaborer des méthodes appropriées pour analyser les sédiments et mesurer les PCB et les dioxines présents dans la phase aqueuse. Les objectifs suivants ont été définis:

- définir une méthode appropriée de prélèvement de sédiments dans les cours d'eau et de détermination des concentrations de PCB et de dioxines, en vue d'identifier les sources ponctuelles de contamination par les PCB;
- > définir une méthode de prélèvement faisant intervenir des capteurs passifs et permettant de mesurer les PCB dans la phase aqueuse, en vue d'identifier les sources ponctuelles de contamination;
- > proposer une méthode de prélèvement d'échantillons et d'analyse des PCB et des dioxines dans les sédiments et, selon les résultats de l'évaluation, dans la phase aqueuse des cours d'eau.

Le recours à une méthode standardisée doit permettre d'uniformiser le prélèvement d'échantillons de sédiments superficiels et fournir des résultats reproductibles afin que les situations de contamination puissent être comparées. L'analyse de la contamination de la phase aqueuse par les PCB s'effectuera au moyen de capteurs passifs, qui seront exposés sur une longue période. Dans le cadre de l'élaboration de la méthode, l'accent a été mis sur la simplicité d'utilisation des capteurs et la fourniture de résultats pertinents.

Il est apparu que les capteurs passifs en polydiméthylsiloxane (PDMS) sont faciles à déployer dans les cours d'eau. Ils peuvent être positionnés sur un tronçon relativement court ou sur une distance plus importante, et permettent de déterminer une teneur moyenne en PCB sur une durée de quelques semaines. Étant données les faibles concentrations généralement mesurées dans les cours d'eau suisses (somme des i-PCB 0,02 à 0,5 ng/l), il faudrait, pour une analyse directe des teneurs en PCB dans la phase aqueuse, prélever et traiter des quantités importantes d'eau, soit entre 5 et plus de 100 l, selon le cours d'eau considéré. Ces volumes importants seraient indispensables pour atteindre une capacité de détection suffisante, ainsi qu'un écart approprié par rapport à la valeur à blanc en laboratoire. Ce type d'analyse exigerait un travail considérable, sur le terrain comme en laboratoire. Ce n'est pas le cas pour les capteurs passifs, qui permettent d'échantillonner chaque jour l'équivalent de plusieurs litres d'eau, soit largement plus de 1001 en deux semaines d'exposition. La capacité de détection s'en trouve sensiblement améliorée, et un écart suffisant par rapport à la valeur à blanc en laboratoire peut être obtenu. De plus, les capteurs passifs permettent d'obtenir une valeur cumulée sur plusieurs semaines, alors que les prélèvements ponctuels ne donnent que des valeurs instantannées de la pollution à un moment précis. Le temps nécessaire au déploiement des capteurs dépend des conditions hydrologiques et géomorphologiques. Sur une journée de travail, il est possible de poser environ dix à quinze capteurs sur une distance d'environ 50 km. Moyennant un positionnement et un ancrage adéquats, il n'est normalement plus nécessaire d'intervenir sur toute la durée d'exposition.

Avantages des capteurs passifs

Les capteurs passifs étant positionnés de manière fixe, les données qu'ils collectent concernant les concentrations de PCB sont indissociablement liées à un endroit défini et à ses environs immédiats. Ces résultats sont bien souvent plus pertinents que ceux obtenus à partir d'échantillons de sédiments prélevés dans les cours d'eau ou à partir d'un biomoniteur (poissons p. ex.). À cela s'ajoutent leur facilité de maniement aussi bien sur le terrain qu'en laboratoire. Les capteurs passifs en PDMS se sont révélés un excellent outil pour l'identification des sources ponctuelles de PCB dans les cours d'eau suisses. Il a par exemple été possible d'identifier dans la Birse une source ponctuelle jusque là inconnue, responsable de teneurs en PCB anormalement élevées. Les capteurs passifs ont également permis de mieux cerner les causes de la pollution aux PCB dans la Sarine, dans le secteur de la décharge «La Pila» (canton de Fribourg), ainsi que dans l'Aar entre Thoune et le canal de Hagneck. Les analyses réalisées dans l'Aar à une année d'intervalle ont fourni des résultats très similaires, ce qui confirme la bonne reproductivité de ces capteurs.

Les capteurs passifs: un instrument adapté pour identifier les sources de contamination

Les analyses de sédiments tendent à livrer une image de la charge polluante générale, soit du «réservoir» de PCB présents dans un lac ou un cours d'eau et, comme le montrent les exemples présentés en annexe, elles ne se prêtent que modérément à l'identification des sources ponctuelles. Étant donné que les sédiments peuvent être remobilisés et transportés au fil du courant, on ne peut pas toujours être sûr que les concentrations de PCB et de dioxines mesurées dans les échantillons reflètent le degré de contamination effectif d'un tronçon de cours d'eau ou d'un site de prélèvement donné. Les sédiments constituent une part essentielle de l'écosystème aquatique car ils offrent un habitat aux différents organismes benthiques. Il est dès lors important de continuer à les analyser, pour vérifier en continu la bonne santé des eaux. En présentant une méthode d'analyse des sédiments dans la présente étude, les auteurs souhaitent contribuer à une harmonisation et à une meilleure comparabilité des analyses, dans la perspective notamment de définir des critères de qualité pour les sédiments ainsi que des mesures de surveillance et des estimations de risques.

Importance des analyses sédimentaires

Que ce soit pour identifier les sources ponctuelles de PCB et de dioxines dans les cours d'eau, pour contrôler l'efficacité des mesures visant à réduire les apports desdites substances dans les eaux, ou pour le monitoring des charges polluantes, les capteurs passifs en PDMS constituent l'outil idéal. Afin d'assurer la comparabilité des résultats entre plusieurs campagnes de mesures, il faudrait utiliser toujours le même équipement de prélèvement et le placer toujours au même endroit. Outre les PCB, les capteurs se prêtent également à l'échantillonnage d'autres substances ou classes de substances hydrophobes comme les chlorobenzènes, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les diphényléthers à faible degré de bromation. Ils pourraient également servir au screening de substances inconnues, potentiellement toxiques pour l'écosystème aquatique. On peut ainsi vérifier l'activité écotoxicologique des extraits récupérés à partir des capteurs passifs selon diverses méthodes de tests biologiques (ER-Calux, DR-Calux, etc.). Si l'activité des échantillons est confirmée, il est possible de les examiner plus en détail à l'aide de méthodes analytiques, afin d'isoler et d'identifier la ou les substances responsables de l'effet mesuré.

Recommandations concernant l'utilisation des capteurs passifs

> Situation initiale

Des analyses effectuées sur des poissons capturés en 2007 dans la Sarine, dans le canton de Fribourg, ont révélé des teneurs élevées en polychlorobiphényles de type dioxine (dl-PCB). Les valeurs relevées étaient jusqu'à dix fois supérieures aux teneurs maximales de 8 picogrammes d'équivalents toxiques par gramme de poids frais (pg TEQ-OMS/g PF) admises à l'époque aux termes de l'ordonnance sur les substances étrangères et les composants (OSEC; RS 817.021.23) pour le groupe des dibenzo-p-dioxines polychlorées (PCDD) et des dibenzofuranes polychlorés (PCDD/F ou dioxines), et les dl-PCB. Cette situation a mis en évidence la nécessité de dresser un état de lieux afin d'évaluer la pollution des eaux suisses par les PCB et les dioxines. Élaboré sur mandat de l'Office fédéral de l'environnement (OFEV) et publié au début de l'année 2010 (Schmid et al. 2010), le rapport «Polychlorobiphényles (PCB) dans les eaux en Suisse» s'appuie sur plus de 1300 ensembles de données portant sur des échantillons recueillis dans les eaux suisses au cours des 20 dernières années. Ces données montrent que la grande majorité des poissons des eaux suisses ne sont pas fortement contaminés par les PCB et les dioxines. Les concentrations relevées dans les perches et les corégones pêchés dans les lacs du Plateau et disponibles sur les étals se situent dans les plages admissibles (de 0,5 à 4 pg TEQ-OMS/g PF).

Les analyses ont cependant révélé des teneurs plus élevées en PCB dans des poissons provenant d'autres eaux. On a ainsi mesuré des concentrations de 8 à 10 pg TEQ-OMS/g PF dans l'Aar près de Steffisburg, et des concentrations de près de 60 pg TEQ-OMS/g PF dans la Birse, sur le tronçon entre Choindez (canton du Jura) et Münchenstein (canton de Bâle-Campagne). Contrairement à la source de pollution de la Sarine (ancienne décharge «La Pila» sur les bords de la rivière à Hauterive, où quelque 270 000 m³ de déchets industriels contenant pas moins de 20 tonnes de PCB ont été étalés sur une surface de 2 ha), celle de la Birse n'était pas connue. On ne savait pas non plus s'il s'agissait d'une pollution diffuse ou ponctuelle.

Le rapport «Polychlorobiphényles (PCB) dans les eaux en Suisse» de l'OFEV avait par ailleurs montré que la contamination des sédiments des cours d'eau suisses par les PCB et les dioxines était insuffisamment documentée. Des analyses ont révélé des concentrations de PCB plus élevées dans les sédiments de la Sarine et de la Birse que dans ceux d'autres cours d'eau.

Mandat et objectifs du projet

Étant donné le faible volume de données disponibles sur la contamination des sédiments par les PCB et les dioxines, le groupe de suivi du projet «PCB dans les eaux et les poissons en Suisse» a décidé qu'il convenait d'étudier plus avant cette problématique. Un groupe de travail spécifique a ainsi été constitué réunissant des représentants des services chargés de la gestion des eaux superficielles des cantons de Bâle-Campagne, de Berne, de Fribourg et du Jura, ainsi que de l'Eawag, de l'Empa et de l'OFEV. Ce groupe de travail a examiné les résultats des analyses de couches sédimentaires, les méthodes d'analyse utilisées et la pertinence des résultats. Il est parvenu à la conclusion qu'une méthode simple et fiable devait être élaborée pour mesurer la contamination des cours d'eau par ces deux types de substances.

Les objectifs suivants ont été définis:

- > définir une méthode appropriée de prélèvement de sédiments dans les cours d'eau et de détermination des concentrations de PCB et de dioxines, en vue d'identifier les sources ponctuelles de contamination par les PCB;
- > définir une méthode de prélèvement faisant intervenir des capteurs passifs et permettant de mesurer les PCB dans la phase aqueuse, en vue d'identifier les sources ponctuelles de contamination;
- > proposer une méthode de prélèvement d'échantillons et d'analyse des PCB et des dioxines dans les sédiments et, selon les résultats de l'évaluation, dans la phase aqueuse des cours d'eau.

L'analyse des échantillons de sédiments vise à déceler les sources potentielles de contamination par les PCB. Le recours à une méthode standardisée doit permettre d'uniformiser le prélèvement des échantillons de sédiments superficiels aux différents points de prélèvement. La méthode doit par ailleurs fournir des résultats reproductibles afin que les situations de contamination puissent être comparées.

L'objectif est non seulement d'analyser la contamination des sédiments par les PCB mais aussi celle de la phase aqueuse. Cette analyse devra s'effectuer au moyen de capteurs passifs accumulant les PCB. Installés dans les cours d'eau pendant plusieurs semaines, ces capteurs permettent un échantillonnage relativement simple et intégratif de la phase aqueuse, dans la mesure où la valeur mesurée est une valeur moyenne sur la durée d'exposition et où les fluctuations à court terme des concentrations (induites par la modification de la vitesse d'écoulement, p. ex.) sont compensées.

3.1

3.2

> Propriétés des PCB et conditions-cadres légales

Origine et utilisation des dioxines et des polychlorobiphényles

Compte tenu de leur toxicité et de leur diffusion dans l'environnement, les PCB et les dioxines (groupe des dibenzo-p-dioxines polychlorées et des dibenzofuranes polychlorés) comptent parmi les polluants organiques les plus connus et les plus étudiés. Bien que non produites industriellement, les dioxines se retrouvent dans l'environnement et la chaîne alimentaire sous la forme de résidus et de produits secondaires issus de l'industrie du chlore tels que les produits phytosanitaires et les produits de préservation du bois. Elles sont également libérées lors de processus d'incinération, p. ex. lors de la combustion illégale de déchets dans les petits foyers de combustion et les cheminées. Contrairement aux dioxines, les PCB étaient produits industriellement en grandes quantités depuis les années 1930. La production mondiale entre 1929 et 1993 est estimée à 1,5 million de tonnes. Quelque 6,5 millions de tonnes de déchets, matériaux mis en décharge et installations contaminés par les PCB sont recensés dans le monde (UNEP 2010). Compte tenu de leur résistance chimique, de leur solubilité minimale dans l'eau, de leur faible combustibilité et de leurs propriétés d'isolation électrique, les PCB se prêtent à diverses utilisations. Ils entraient ainsi dans la composition de fluides isolants pour les transformateurs, les condensateurs, les commutateurs et autres composants électriques, ainsi que d'huiles hydrauliques. Outre cette utilisation en circuit fermé, près de 20 % des PCB produits étaient utilisés dans des systèmes ouverts (assouplissants de mastics d'étanchéité, traitements anticorrosion des structures métalliques, huiles de coupe/lubrifiants utilisés dans l'usinage du métal).

Variabilité et structure

Dans l'environnement, les PCB et les dioxines existent sous la forme de mélanges complexes de différents congénères. On dénombre ainsi 75 congénères de PCDD, 135 congénères de PCDF et 209 congénères de PCB (fig. 1). On appelle congénères indicateurs (i-PCB) les principaux PCB, c'est-à-dire ceux présents dans les concentrations les plus élevées. La toxicité des trois classes de composés reposant sur le même mécanisme d'action, le pouvoir toxique d'un mélange correspond à la somme des toxicités de chacun des congénères. Conformément au principe de l'équivalence toxique (TEQ), la toxicité globale d'un mélange peut être représentée par une valeur unique obtenue par addition des concentrations individuelles pondérées de chacun des facteurs d'équivalence toxique (TEF, cf. tab. 1). Sont considérés comme toxiques au sens de l'équivalence toxique les dioxines chlorosubstituées en positions 2, 3, 7 et 8 ainsi que les PCB mono-*ortho* substitués et non-*ortho*-substitués contenant au moins quatre atomes de chlore. Ces derniers sont également appelés PCB apparentés aux dioxines/PCB de type dioxine ou PCB coplanaires, l'absence d'au moins trois atomes de chlore aux positions *ortho* (2, 2', 6 et 6') autorisant une conformation coplanaire (de

type dioxine) des deux noyaux phényle. Dans la mesure où les i-PCB contenant au moins quatre atomes de chlore présentent deux positions *ortho*-substituées, on ne leur attribue pas de toxicité de type dioxine (TEF = 0). Les congénères présentant une toxicité de type dioxine se distinguent également par leur faible dégradabilité et leur affinité particulière pour les graisses (lipophilie), ce qui explique leur accumulation dans les organismes animaux (bioaccumulation).

Fig. 1 > Formule structurale des PCB et des dioxines; numérotation des positions (nomenclature UICPA)

Tab. 1 > Facteur d'équivalence toxique (TEF) des PCB et des dioxines selon l'OMS

Classe de composé	Nom	Nom abrégé	TEF-OMS (1998)
PCB indicateurs (i-PCB)	2,4,4'-TriCB	PCB 28	-
	2,2',5,5'-TétraCB	PCB 52	-
	2,2',4,5,5'-PentaCB	PCB 101	-
	2,2',3,4,4',5'-HexaCB	PCB 138	-
	2,2',4,4',5,5'-HexaCB	PCB 153	-
	2,2',3,4,4',5,5'-HeptaCB	PCB 180	-
PCB coplanaires, non-ortho-	3,3',4,4'-TétraCB	PCB 77	0,0001
substitués	3,4,4',5-TétraCB 81	PCB 81	0,0001
	3,3',4,4',5-PentaCB	PCB 126	0,1
	3,3',4,4',5,5'-HexaCB	PCB 169	0,01
PCB coplanaires, mono-ortho-	2,3,3',4,4'-PentaCB	PCB 105	0,0001
substitués	2,3,4,4',5-PentaCB	PCB 114	0,0005
	2,3',4,4',5-PentaCB	PCB 118	0,0001
	2',3,4,4',5-PentaCB	PCB 123	0,0001
	2,3,3',4,4',5-HexaCB	PCB 156	0,0005
	2,3,3',4,4',5'-HexaCB	PCB 157	0,0005
	2,3',4,4',5,5'-HexaCB	PCB 167	0,00001
	2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	PCB 189	0,0001
PCDD	2,3,7,8-TétraCDD	2378-TCDD	1
	1,2,3,7,8-PentaCDD	12378-PeCDD	1
	1,2,3,4,7,8-HexaCDD	123478-HxCDD	0,1
	1,2,3,6,7,8-HexaCDD	123678-HxCDD	0,1
	1,2,3,7,8,9-HexaCDD	123789-HxCDD	0,1
	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	1234678-HpCDD	0,01
	OctaCDD	OCDD	0,0001

3.3

Classe de composé	Nom	Nom abrégé	TEF-OMS (1998)
PCDF	2,3,7,8-TétraCDF	2378-TCDF	0,1
	1,2,3,7,8-PentaCDF	12378-PeCDF	0,05
	2,3,4,7,8-PentaCDF	23478-PeCDF	0,5
	1,2,3,4,7,8-HexaCDF	123478-HxCDF	0,1
	1,2,3,6,7,8-HexaCDF	123678-HxCDF	0,1
	1,2,3,7,8,9-HexaCDF	123789-HxCDF	0,1
	2,3,4,6,7,8-HexaCDF	234678-HxCDF	0,1
	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	1234678-HpCDF	0,01
	1,2,3,6,7,8,9-HeptaCDF	1234789-HpCDF	0,01
	OctaCDF	OCDF	0,0001

Caractéristiques environnementales

Les PCB et les dioxines sont persistants, c'est-à-dire qu'ils résistent à la transformation par des processus physicochimiques et biologiques. Ils restent donc présents dans l'environnement des décennies après leur libération, laquelle diminue avec l'arrêt de leur production et de leur utilisation. Leur caractère lipophile explique la bioaccumulation et la biomagnification (accroissement de leur concentration à chaque stade du réseau trophique). Selon leur degré de chloration, les PCB et les dioxines sont moyennement ou peu volatils. Partiellement présents dans l'air sous forme gazeuse, ils sont le plus souvent liés à des particules organiques et transportés sous cette forme dans des dépôts secs ou humides. En cas de fortes précipitations, ces polluants présents dans les sols et la végétation peuvent être lessivés et se retrouver dans les eaux. Du fait de leur nature hydrophobe (très faible solubilité dans l'eau), on les retrouve dans les eaux essentiellement liés aux particules en suspension.

La capacité d'adsorption dépend d'une part de la teneur des particules en carbone organique, d'autre part de la lipophilie des matières organiques dissoutes dans l'eau. Le coefficient de partage octanol-eau log $K_{\rm OW}$ permet d'appréhender le caractère lipophile d'une molécule. Ce paramètre écotoxicologique essentiel renseigne sur la tendance de la substance à se diffuser dans des matrices organiques telles que les sédiments et les tissus graisseux. Le tableau 2 montre que le coefficient log $K_{\rm OW}$ augmente à mesure que le degré de chloration des PCB augmente et que la solubilité dans l'eau décroît. Alors que la solubilité de l'eau est déjà très faible, notons que les concentrations relevées dans les eaux suisses sont encore plus faibles (entre 0,05 et 0,5 ng/l pour le total des six congénères indicateurs (i-PCB), soit plus de 1 million de fois en-deçà de la solubilité dans l'eau du PCB 28). Considérées comme une présence de fond, de telles concentrations donneraient pour un facteur de bioconcentration moyen (BCF) de 100 000 une concentration d'au plus 50 ng i-PCB/g PF dans les poissons, soit l'équivalent de 5 à 6 pg TEQ-OMS/g PF, une valeur inférieure aux prescriptions applicables à l'époque de l'OSEC (8 pg TEQ-OMS/g PF).

Entre les substances chimiques adsorbées aux particules et celles en phase aqueuse, il s'établit un équilibre dynamique qui penche très clairement en faveur de la phase particulaire dans le cas des PCB et des dioxines. Alors même que la sédimentation

conduit à l'élimination graduelle des polluants de la phase aqueuse et à leur accumulation dans les sédiments, les sédiments et les matières en suspension dans les eaux peuvent céder des polluants à la phase aqueuse et aux organismes aquatiques par désorption. Dans les cours d'eau, les sédiments contaminés peuvent être transportés en suspension sur de grandes distances, notamment en cas de crue. Il arrive ainsi que de fortes concentrations de PCB et de dioxines soient mesurées à distance des sources de contamination.

Tab. 2 > Caractéristiques environnementales des dioxines et des PCB

solubilité dans l'eau, tension de vapeur, coefficient de partage octanol-eau ($\log K_{OW}$) et facteur de bioconcentration ($\log BCF$), selon Crine, 1988 et Åberg et al. 2008. Bien que les valeurs varient légèrement au sein d'un même groupe d'isomères, c'est une valeur représentative pour chaque groupe qui est indiquée.

Groupe d'isomères	Solubilité dans l'eau (mg/l)	Tension de vapeur (Pa)	log Kow	log BCF
Biphényle	2,4		4,3	2,6
MonoCB	1,2	0,25	4,9	3,0
DiCB	0,45	0,16	5,1	3,7
TriCB	0,16	4,0 × 10 ⁻²	5,5	4,2
TétraCB	5,8 × 10 ⁻²	1,0 × 10 ⁻²	5,9	4,6
PentaCB	1,3 × 10 ⁻²	3,2 × 10⁻³	6,3	5,1
HexaCB	3,6 × 10 ⁻³	1,0 × 10 ⁻³	6,7	5,5
HeptaCB	9,9 × 10 ⁻⁴	3,2 × 10⁻⁴	7,1	5,8
OctaCB	2,7 × 10 ⁻⁴	1,0 × 10 ⁻⁴	7,5	5,9
NonaCB	4,6 × 10 ⁻⁵	3,2 × 10⁻⁵	7,9	5,8
DécaCB	1,6 × 10 ⁻⁵		8,3	5,4
Dibenzo-p-dioxine	5,0 × 10 ⁻³	0,44	4,8	4,7
MonoCDD	1,7 × 10 ⁻³	7,0 × 10 ⁻²	5,1	5,1
DiCDD	2,5 × 10 ⁻⁴	6,6 × 10 ⁻³	5,6	5,4
TriCDD	1,5 × 10 ⁻⁴	1,6 × 10 ⁻³	5,9	5,5
TétraCDD	4,7 × 10 ⁻⁵	6,8 × 10 ⁻⁴	6,6	5,6
PentaCDD	3,7 × 10 ⁻⁵	1,9 × 10 ⁻⁴	7,1	5,4
HexaCDD	1,0 × 10 ⁻⁵	6,2 × 10 ⁻⁵	7,5	5,2
HeptaCDD	6,7 × 10 ⁻⁶	2,2 × 10 ⁻⁵	7,8	4,8
OctaCDD	1,3 × 10 ⁻⁶	3,6 × 10 ⁻⁶	8,3	4,4
Dibenzofurane	1,6 × 10 ⁻²	0,19	3,9	4,1
MonoCDF	1,3 × 10 ⁻²	0,65	5,2	4,5
DiCDF	1,9 × 10 ⁻³	4,0 × 10 ⁻²	5,4	4,8
TriCDF	3,1 × 10 ⁻⁴	3,4 × 10 ⁻³	5,8	4,9
TétraCDF	8,7 × 10 ⁻⁵	5,1 × 10 ⁻⁴	6,0	4,9
PentaCDF	2,1 × 10 ⁻⁵	8,1 × 10 ⁻⁵	6,6	4,7
HexaCDF	2,3 × 10 ⁻⁶	1,1 × 10⁻⁵	7,0	4,7
HeptaCDF	3,9 × 10 ⁻⁷	1,7 × 10 ⁻⁶	7,4	4,3
OctaCDF	6,6 × 10 ⁻⁸	2,1 × 10 ⁻⁷	8,0	3,9

3.4

3.5

Convention de Stockholm

Les PCB et les dioxines figurent aux côtés d'une vingtaine d'autres substances chimiques sur la liste des polluants organiques persistants (POP) dont l'utilisation est régie depuis 2004 par la convention de Stockholm: leur fabrication, leur diffusion et leur utilisation sont interdites, tandis que leur libération à partir de divers processus doit être contrôlée et réduite. D'ici à 2028, les dépôts de déchets contenant des PCB devront avoir été éliminés de façon respectueuse pour l'environnement. Plus de 150 pays, dont la Suisse, ont ratifié cette convention. Les parties s'engagent à informer régulièrement sur les sources de PCB et de dioxines, et à prendre des mesures pour les éliminer de façon appropriée ou pour réduire les émissions.

Réglementation et pollution en Suisse

L'utilisation non confinés des PCB a été interdite en Suisse dès 1972 dans l'ordonnance sur l'interdiction des substances toxiques (RS 813.39). Ces substances ne pouvaient donc plus être utilisées qu'en circuit fermé (condensateurs, transformateurs, etc.). En 1986, l'ordonnance sur les substances dangereuses pour l'environnement (Osubst, RS 814.013) a introduit une interdiction générale pour la fabrication, la diffusion et l'utilisation de PCB et de produits contenant des PCB et l'obligation d'éliminer ou d'assainir de façon professionnelle les installations contenant des PCB d'ici à 1998 au plus tard.

L'interdiction de la fabrication, de la mise en circulation et de l'utilisation des PCB, ainsi que les mesures mises en œuvre pour réduire les émissions (développement des stations d'épuration, amélioration de l'épuration des gaz de fumée dans les usines d'incinération des ordures ménagères) ont permis de réduire notablement la pollution par les dioxines et les PCB au cours des 30 dernières années. Cette tendance a été confirmée par les résultats d'analyses de sédiments lacustres, de boues d'épuration, de lait maternel et de lait de vache (Schmid et al. 2002; Zennegg et al. 2007; Bogdal et al. 2008; Schmid et al. 2011). Une contamination de fond est toutefois présente dans les eaux; elle est due à l'apport diffus de PCB et de dioxines par déposition atmosphérique, à l'évacuation des eaux urbaines ainsi qu'au lessivage des sols. Des sources ponctuelles peuvent en outre induire une augmentation sensible des apports de polluants dans les eaux et dans la faune aquatique, comme en témoignent les exemples détaillés dans le présent rapport.

> Bases méthodologiques

4.1 Analyse des sédiments

4

4.1.1

Apports de polluants tels que les PCB et les dioxines dans les eaux et les sédiments

Les sédiments en suspension se forment par floculation et décomposition de matières organiques (détritus). Ils parviennent aussi directement dans les eaux sous l'effet de l'abrasion du lit du cours d'eau par les matériaux charriés et de l'érosion des sols, ainsi que comme particules d'aérosols atmosphériques. Dans les eaux, les sédiments se présentent sous la forme de dépôts (fond de l'eau) ou de matières en suspension (colonne d'eau), qui peuvent être transportées au gré des courants. Le charriage et la remobilisation (par tourbillonnement) des sédiments jouent un rôle essentiel dans les cous d'eau. Selon les conditions hydrologiques, les matières en suspension peuvent être transportées sur de grandes distances et se sédimenter plus en aval dans des eaux calmes. Les conditions hydrologiques dans un cours d'eau fluctuant selon la saison et les conditions météorologiques, le transport de sédiments est un processus dynamique.

Les sédiments contribuent pour une bonne part au transport de nutriments et de contaminants tels que les métaux lourds et les POP. Les PCB, les dioxines et les autres POP peuvent parvenir dans les eaux superficielles par déposition sèche ou humide, par ruissellement, par infiltration dans les décharges ou par rejet d'eaux d'épuration. La figure 2 présente les principales voies d'apport des polluants. Les matières en suspension et les sédiments constituent des supports idéaux pour les PCB et les dioxines - très sujets à la sorption – et d'excellents indicateurs pour le monitoring des eaux. La détection analytique de contaminants dans les sédiments est une méthode adaptée pour déterminer la présence de polluants hydrophobes et contrôler la qualité de l'eau. Elle permet notamment d'identifier les disparités régionales et fournit des données utiles pour la réalisation d'analyses détaillées complémentaires. L'historique de l'apport des polluants peut par ailleurs être établi grâce à des analyses à long terme (prélèvement régulier d'échantillons de sédiments sur les mêmes sites, à une fréquence annuelle p. ex.) et à l'examen de carottes de sédiments datées. Enfin, l'utilisation de pièges à sédiments permet de recenser les matières fraîchement sédimentées et les matières en suspension.

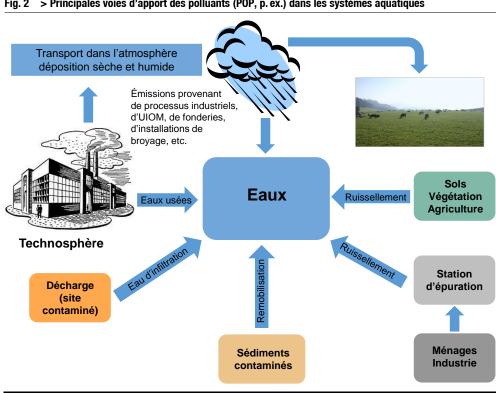


Fig. 2 > Principales voies d'apport des polluants (POP, p. ex.) dans les systèmes aquatiques

4.1.2 Taille des particules et transport des sédiments

La majeure partie des sédiments en suspension sont des particules de limon et d'argile de moins de 0,063 mm de diamètre. Les particules de plus grande taille sédimentent rapidement. Elles ne sont mobilisées que lorsque la vitesse d'écoulement est élevée ou en cas de courant turbulent (Ongley 1996). C'est la raison pour laquelle le volume de matières en suspension de taille moyenne à grande transportées dans les milieux aqueux reste faible. La nature du lit du cours d'eau influe elle aussi sur le transport des particules: un fond inégal p. ex. crée dayantage de tourbillonnements, qui gênent la sédimentation. Dans la mesure où les grosses particules sédimentent plus facilement, on trouve plus de particules de grande taille dans le cours supérieur que dans le cours inférieur des cours d'eau (Holler et al. 1996). Les particules sédimentaires peuvent être classées par taille (Ongley 1996; Jones & Taft 2001), à l'aide de l'échelle de Wentworth (tab. 3).

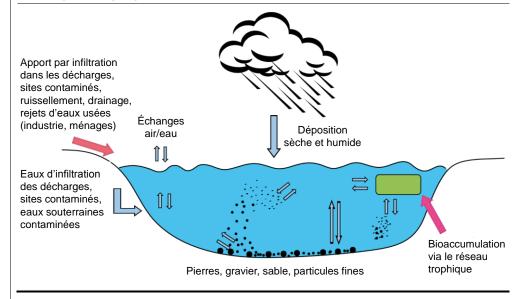
Le tableau 3 montre que le pouvoir d'adsorption des particules sédimentaires dépend de leur taille. Alors que les pierres, le gravier et le sable ne présentent guère de propriétés cohésives, les particules de limon et d'argile de moins de 0,063 mm constituent une cible idéale pour l'accumulation de polluants hydrophobes. La composition chimique des particules a également une grande influence sur la distribution des substances peu solubles dans l'eau entre la phase aqueuse et la phase particulaire. On sait p. ex. que grâce à des interactions spécifiques, les minéraux oxydes et les minéraux argileux fixent les polluants hydrophobes. Si l'on souhaite étudier la concentration de substances chimiques adsorbées, il convient donc de s'intéresser à la fraction inférieure à 0,063 mm (Ongley 1996; Jones & Taft 2001).

Tab. 3 > Distribution de la grosseur des particules (échelle de Wentworth)

Taille des particules (mm)	Désignation	Cohésivité
64–256	Pierres, cailloux	Non cohésifs
2–64	Gravier	
1–2	Sable très grossier	Sédiment non cohésif
0,5–1	Sable grossier	
0,25–0,5	Sable moyen	
0,063–0,125	Sable fin	
0,004–0,062	Limon	Sédiment cohésif
0,00024-0,004	Argile	

Comme le montre la figure 3, les PCB sont présents dans les eaux non seulement en association avec des particules mais également sous forme dissoute. Entre les phases, des processus dynamiques de distribution sont à l'œuvre qui se caractérisent par des constantes d'équilibre spécifiques aux congénères.

Fig. 3 > Voies d'apport et équilibre de distribution des PCB et de substances hydrophobes apparentées dans les systèmes aquatiques



4.2

Prélèvement d'échantillons de sédiments

Aucune méthode reconnue n'est pour l'heure imposée en Suisse pour le prélèvement d'échantillons de sédiments dans les milieux aqueux. Comme le démontre un rapport du centre de compétence suisse dans le domaine de l'écotoxicologie appliquée (Flück 2012), une harmonisation des méthodes est souhaitable pour permettre de fixer des critères de qualité pour les sédiments, réaliser des mesures de contrôle et évaluer les risques. Au niveau européen, une aide à la mise en œuvre de la Directive cadre sur l'eau (European Commission 2000) a été élaborée à des fins d'harmonisation des procédures et de comparabilité des données dans l'Union européenne (European Commission 2010, Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the water framework directive). Pour permettre des adaptations méthodologiques en fonction des développements à venir dans le domaine du monitoring des eaux, cette aide a délibérément été conçue comme un document non définitif et non contraignant. Les concepts et recommandations qu'il contient ont été décrits par (Carere et al. 2012).

Les conditions hydrologiques, fluctuantes, influant sur le processus de sédimentation, les sédiments présents dans les cours d'eau constituent une matrice d'échantillons hétérogène de composition variable. La méthode d'échantillonnage devra donc être choisie en fonction de l'objectif que l'on se fixe pour l'analyse. Si l'on souhaite analyser la contamination d'un sédiment par les POP et déterminer les causes de la pollution des eaux considérées, les échantillons doivent prioritairement être prélevés dans la fraction fine (<0,063 mm) (Ongley 1996; Kralik 1999; Jones & Taft 2001). Si en revanche l'objectif est de procéder à une évaluation écotoxicologique des impacts sur les organismes vivant dans les sédiments (gammaridés ou chironomidés), des sédiments représentatifs de l'habitat de ces organismes devront être collectés. Un fractionnement des particules (particules fines, sable) n'est dans ce cas pas nécessaire, voire serait contreproductif. Kralik (1999) a décrit une méthode rapide d'échantillonnage et d'évaluation des sédiments contaminés, dont les principales étapes sont présentées à la figure 4. On constate ici que la fraction fine <0,04 mm est utilisée pour analyser les composés organiques comme inorganiques. La fraction fine est isolée en laboratoire, après séchage, et non directement sur le lieu de prélèvement. D'autres ouvrages décrivent en détail la planification et la méthodologie appliquée pour l'échantillonnage de sédiments (Parker et al. 2007). Le document publié par la Commission européenne cité plus haut fournit également des indications utiles (European Commission 2010).

La méthode décrite dans le présent rapport a été élaborée sur ces bases. Elle prend en compte la fraction fine. La fraction à considérer pour de telles analyses ne fait pas l'unanimité chez les spécialistes. La méthode présentée ici suit la recommandation d'analyser la fraction <0,063 mm, les particules de cette taille faisant l'objet d'analyses dans divers programmes de monitoring et la variabilité des résultats induite par des granulométries différentes étant réduite (OSPAR 1999; Carere et al. 2012). La méthode, qui ne doit toutefois pas être considérée comme une méthode de référence, est représentée à la figure 5.

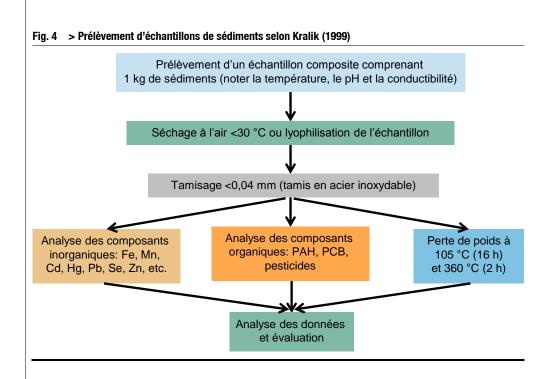
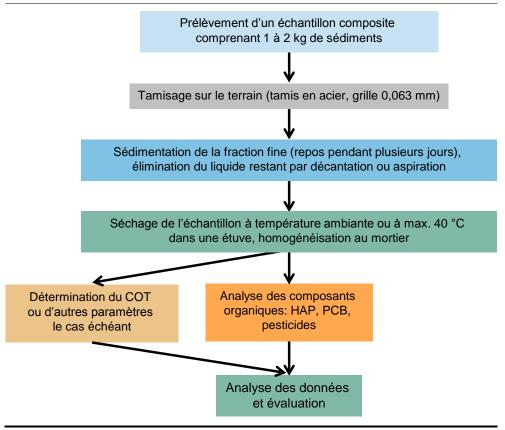


Fig. 5 > Échantillonnage des sédiments recommandé par les cantons de BE/BL/JU (méthode décrite dans le présent rapport)



Capteurs passifs

Historique 4.3.1

4.3

Les capteurs passifs de composés organiques ont été initialement développés comme méthode alternative pour déterminer la bioconcentration dans le biote, p. ex. l'accumulation de PCB dans les gammaridés (Södergren 1987) ou les poissons (Huckins et al. 1990). Le souhait d'améliorer, de simplifier et de standardiser le recensement des PCB et d'autres polluants organiques hydrophobes a également présidé à leur élaboration. Le biomonitoring des poissons, des gammaridés, des mollusques et des autres organismes aquatiques présente plusieurs points faibles. Dans la mesure où les poissons ne sont pas fidèles à leur habitat et migrent, les concentrations de polluants relevées ne reflètent pas nécessairement la situation de contamination sur le lieu de la prise. Les concentrations de polluants dans les poissons varient par ailleurs en fonction de l'âge, du sexe, des habitudes alimentaires et de la masse graisseuse, ainsi que de la faculté, propre à chaque espèce, de métaboliser les polluants. À cela s'ajoutent le travail nécessaire pour capturer et marquer un nombre suffisant de poissons et la matrice comparativement complexe de détermination analytique des polluants.

Les premiers systèmes de capteurs passifs consistaient en des tubes membranaires de polyéthylène (low density polyethylene, LDPE) et de silicone (PDMS; Rusina et al. 2010a; Rusina et al. 2010b) remplis de lipides (Huckins et al. 1993) ou de solvants (Södergren 1987; Kwon et al. 2012). Les tubes membranaires en polyéthylène (dispositif de membrane semi-perméable, en anglais semi-permeable membrane device, SPMD; Huckins et al. 1990) remplis de tri-oléine sont utilisés depuis environ 25 ans pour déceler la présence de PCB dans l'environnement. Il en existe des modèles commerciaux. Les principaux inconvénients des SPMD sont leur mise en place délicate et la modélisation complexe de l'accumulation des polluants, ceux-ci se répartissant entre la phase aqueuse échantillonnée, la membrane et l'agent lipidique. Ces dispositifs étant relativement fragiles, ils doivent être protégés avant d'être déployés dans les eaux à analyser (insertion dans une cage en acier inoxydable).

L'expérience a montré que les membranes en LDPE ou en silicone étaient également adaptées. Les capteurs utilisant ces membranes présentent les avantages suivants: (i) modélisation plus simple des processus d'accumulation; (ii) traitement plus simple et plus économique des échantillons; (iii) coûts de matériel réduits; (iv) meilleure robustesse (le silicone est plus résistant que le LDPE). Les propriétés des capteurs passifs intégrant une membrane en LDPE et en silicone pour l'analyse des PCB ont entretemps été étudiées en détail (Vrana et al. 2005; Rusina et al. 2010a).

Répartition des PCB entre la phase aqueuse et les capteurs passifs 4.3.2

L'échantillonnage passif repose sur les mécanismes de diffusion des composés traces de la phase aqueuse vers le milieu récepteur (phase réceptrice du dispositif). Dans le cas des substances hydrophobes comme les PCB et d'une phase réceptrice en silicone, le processus à l'œuvre est l'absorption: les PCB se répartissent entre l'eau et le silicone jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les processus d'accumulation et de désorption. Ces processus sont déterminés par les constantes d'accumulation et de désorption (k_{WPDMS} et k_{PDMSW} ; voir la fig. 6).

Fig. 6 > Les PCB se répartissent entre la phase aqueuse et le capteur passif. Les constantes d'accumulation et de désorption (K_{WPDMS} et K_{PDMSW}) déterminent la cinétique du processus



Au départ, l'accumulation dans la phase réceptrice du capteur prédomine, la désorption vers la phase aqueuse augmentant à mesure que l'on s'approche de l'équilibre. À l'équilibre, un coefficient de partage silicone-eau $K_{\rm PDMSW}$ peut être calculé à partir des concentrations à l'équilibre dans le capteur PDMS ($eqC_{\rm PDMS}$) et la phase aqueuse ($eqC_{\rm W}$):

$$K_{PDMSW} = \frac{eqC_{PDMS}}{eqC_W} \tag{1}$$

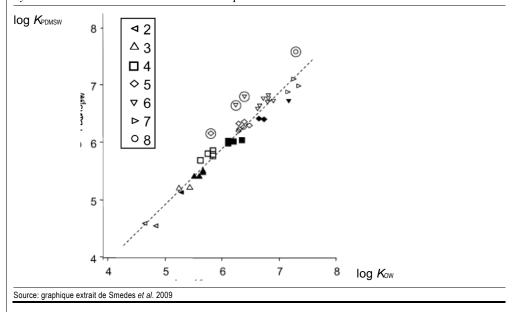
Le coefficient K_{PDMSW} peut également être calculé à partir des constantes k_{WPDMS} et k_{PDMSW} :

$$K_{PDMSW} = \frac{k_{WPDMS}}{k_{PDMSW}} \tag{2}$$

Les coefficients de partage entre la phase aqueuse et le capteur en PDMS sont spécifiques et correspondent à quelque chose près au coefficient de partage octanol-eau K_{OW} (fig. 7).

Fig. 7 > Les coefficients de partage des PCB entre la phase aqueuse et le capteur passif KpDMSW correspondent approximativement au coefficient de partage octanol-eau log \textit{K}_{OW}

Les symboles renseignent sur le nombre (cf. légende) et la position des atomes de chlore. Les symboles pleins représentent les atomes de chlore en position non ortho et mono-ortho, les symboles entourés les atomes de chlore en position tétra-ortho.



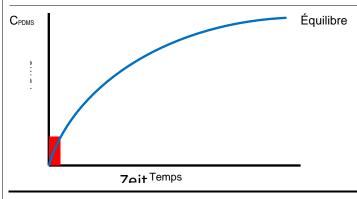
Cinétique d'accumulation des PCB dans les capteurs passifs 4.3.3

La cinétique d'accumulation des PCB et les variations de concentrations dans le capteur passif peuvent être décrites à l'aide d'un modèle de premier ordre (fig. 8; Vrana et al. 2005):

$$C_{PDMS} = C_W K_{PDMSW} (1 - e^{-k_{PDMSW}t})$$
 (3)

Fig. 8 > Cinétique de la répartition des PCB entre la phase aqueuse et le capteur passif

L'accumulation des PCB dans le capteur passif prédominant au départ, la concentration en PCB augmente rapidement dans le capteur (C_{PDMS}). Le passage de PCB vers la phase aqueuse augmente ensuite jusqu'à l'obtention d'un équilibre chimique. La valeur C_{PDMS} demeure alors constante.



Si le capteur passif est bien calibré et bien caractérisé, il est possible de calculer C_W à partir de C_{PDMS} , déterminée dans le PDMS après l'exposition. Il n'est toutefois possible d'atteindre une précision proche de 100 % que dans un cas idéal, soit lorsque les conditions sur le terrain sont exactement celles du calibrage. Il faut en effet tenir compte du fait que des facteurs environnementaux tels que la température, le bio-encrassement et la vitesse d'écoulement de l'eau influent fortement sur la cinétique du processus de répartition.

Les PCB se caractérisant par un coefficient *K*_{PDMSW} très élevé et des vitesses d'accumulation dans le PDMS assez faibles, on peut s'attendre à ce que les processus d'accumulation dominent dans une plage d'échantillonnage type (entre 2 et 4 semaines p. ex.). Cela correspond à la partie de la courbe en rouge dans la figure 8. Lorsque les capteurs passifs sont en phase intégrative, ils se prêtent idéalement à l'échantillonnage de concentrations fluctuantes. Deux essais ont été menés pour déterminer dans quelle mesure les PDMS utilisés sur le terrain se comportent comme des capteurs intégratifs (cf. 7.1.2 et 7.1.3).

4.3.4 Effets des facteurs environnementaux sur la cinétique de l'échantillonnage passif

4.3.4.1 Température

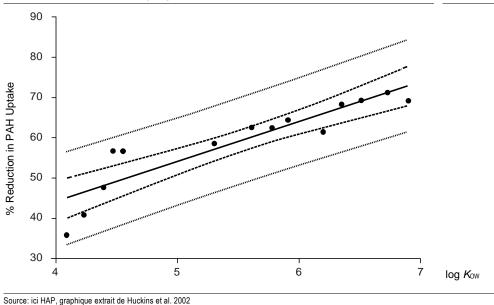
La température a un impact direct sur la vitesse de diffusion des PCB. À forte température, l'état d'équilibre est plus rapidement atteint. L'influence de la température n'est toutefois pas très marquée. Pour le SPMD, il a été établi que l'augmentation de la température de 10 à 26 °C (Huckins et al. 1999) multiplie la vitesse de diffusion par 1,6, un résultat qui a été confirmé par une expérience (Huckins et al. 1999). L'effet de la température devrait être approximativement le même pour le silicone. Dans la pratique et en comparaison avec d'autres facteurs environnementaux, on peut estimer que la température ne joue pas un rôle majeur dans les campagnes d'échantillonnage dans les eaux suisses. Deux exceptions peuvent néanmoins être citées. Lorsque l'on crée des profils annuels (réalisation de prélèvements sur un même site en hiver et en été), il faut s'attendre à des variations de facteur 2 des valeurs mesurées: pour une concentration de PCB identique dans l'eau en hiver et en été, la concentration dans le capteur passif est deux fois moins importante en hiver qu'en été. La même chose vaut lorsque l'on compare des milieux présentant des températures moyennes différentes (eaux dans les Alpes et sur le Plateau, p. ex.). L'impact de la température doit donc être pris en compte dans les calculs ou en situation d'expérience pour une interprétation cohérente de ces scénarios.

4.3.4.2 Biofilm

La présence d'un biofilm sur le capteur passif peut ralentir les échanges (barrière de diffusion). Si les effets du biofilm sur les taux d'échantillonnage des membranes de silicone n'ont pas encore été étudiés, quelques études ont été réalisées avec les SPMD et les capteurs de composés polaires. On a ainsi constaté qu'un biofilm constitué sur le SPMD sur plus de 6 semaines (exposition de la membrane dans des étangs présentant une forte activité biologique) diminue de moitié l'accumulation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ayant des valeurs log $K_{\rm OW}$ supérieures à 5 (fig. 9;

Huckins et al. 2002). Après exposition du SPMD dans l'étang en vue de la formation d'un biofilm, Huckins et al. 2006 ont observé une diminution de jusqu'à 70 % du taux d'échantillonnage par rapport à du SPMD non traité présentant un coefficient $\log K_{\rm OW}$ élevé. Une troisième étude sur le SPMD a confirmé que la réduction pouvait atteindre 50 % (Richardson et al. 2002). Une quatrième étude n'a démontré aucun impact du biofilm sur l'accumulation dans le SPMD et les POCIS (capteurs développés pour les composés polaires; Harman et al. 2009). Bien que les données sur les effets du biofilm ne soient pas homogènes, il semblerait qu'un impact de facteur 2 soit possible. Dans les campagnes d'échantillonnage réalisées jusqu'à présent en Suisse avec des capteurs de composés polaires, les biofilms n'ont cependant pas constitué de problème majeur. Dans les cours d'eau, les objets ou le matériel biologique qui dérivent avec le courant et restent bloqués au niveau des capteurs représentent un problème bien plus important.

Fig. 9 > La constitution d'un biofilm sur un capteur passif (SPMD ici) peut réduire sensiblement l'accumulation de substances hydrophobes

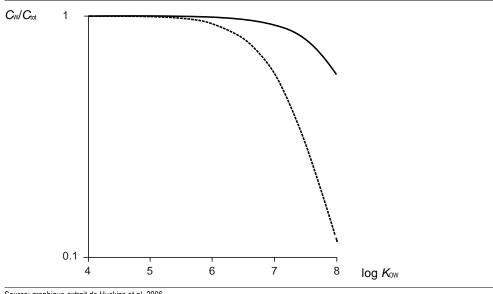


4.3.4.3 Carbone organique dissous

Dans la modélisation de l'accumulation (fig. 8; équation 3), seule la phase dissoute ($C_{\rm W}$) est considérée. On peut cependant s'interroger sur le rôle de l'accumulation des PCB liés. Une étude portant sur le SPMD (Gourlay et al. 2005) a montré que l'accumulation dans les capteurs diminue avec l'augmentation de la quantité de carbone organique dissous (COD). Dans le cadre d'une modélisation (fig. 10; Huckins et al. 2006), il a été démontré que les substances présentant un coefficient log $K_{\rm OW} > 6$ sont le plus souvent présentes sous une forme liée, du moins lorsque les concentrations de COD sont élevées. Le quotient $C_{\rm W}$ (phase dissoute)/ $C_{\rm Tot}$ (concentration totale) diminue lorsque le coefficient log $K_{\rm OW}$ et la quantité de COD augmentent.

Fig. 10 > Rapport entre la concentration dissoute (\mathcal{C}_{W}) et la concentration totale (\mathcal{C}_{tot}) par rapport au coefficient de partage octanol-eau (log Kow)

Pour deux concentrations de carbone organique dissous (0,1 mg/l, ligne continue; 1 g/l ligne en pointillés.



Source: graphique extrait de Huckins et al. 2006

Les études portant sur les PDMS montrent que le COD ou des particules induisent une baisse de la fraction dissoute. Un ralentissement du transport vers le capteur peut également être observé (Mayer et al. 2005; Kramer et al. 2007; Mayer et al. 2007).

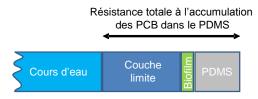
Ces effets du COD jouent sûrement un rôle important pour le calibrage des capteurs passifs et le calcul précis de $C_{\rm W}$ (Huckins et al. 2006). L'impact du COD devrait être minime dans le cadre des campagnes d'échantillonnage réalisées le long de cours d'eau. Il n'est pour l'heure pas possible d'évaluer l'influence de la turbidité de l'eau (variations induites par les épisodes de pluie, p. ex.).

Vitesse d'écoulement 4.3.4.4

Le chemin des PCB vers les capteurs passifs est jalonné de quelques obstacles, à commencer par la couche limite à l'interface entre la phase aqueuse et la surface du capteur passif. Au sein de cette couche, la vitesse d'écoulement diminue à mesure que l'on s'approche de la surface du capteur. Le transport de PCB ne s'effectue alors plus que par diffusion. Plus la vitesse d'écoulement est élevée, plus la couche limite s'amincit et plus la résistance s'affaiblit. Un biofilm peut constituer une résistance supplémentaire. La diffusion à travers ou dans une membrane (PDMS, p. ex.) peut également représenter un obstacle non négligeable (fig. 11).

Fig. 11 > Résistance totale à l'accumulation des PCB dans le PDMS

La résistance exercée contre le passage des PCB de la phase aqueuse vers le PDMS est déterminée par les compartiments impliqués: l'épaisseur de la couche limite, l'épaisseur du biofilm éventuel ainsi que le coefficient de diffusion dans l'eau, le biofilm et le PDMS.



De gauche à droite: l'accroissement de la vitesse d'écoulement induit une diminution de la résistance de la couche limite et une augmentation du taux d'accumulation.

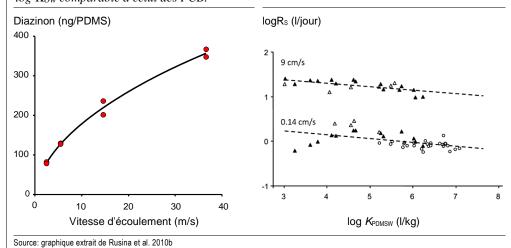


Diverses études ont montré que l'accroissement de la vitesse d'écoulement induit une nette augmentation du taux d'échantillonnage des capteurs passifs (Vermeirssen et al. 2008; Vermeirssen et al. 2009). De tels effets ont également été observés pour les PCB et les PDMS (fig. 12).

Fig. 12 > Le taux d'échantillonnage augmente avec la vitesse d'écoulement

L'accroissement de la vitesse d'écoulement induit une augmentation de la quantité de diazinon (log $K_{OW} = 3,81$) dans le PDMS. Le même type de comportement est attendu chez les substances présentant un coefficient log K_{OW} comparable à celui des PCB.

L'accroissement de 0,14 à 9 cm/s de la vitesse d'écoulement multiplie par 15 environ le taux d'échantillonnage PDMS R_S des HAP et des PCB.



Des conditions d'écoulement très différentes peuvent s'observer en plusieurs points d'un cours d'eau, même si les valeurs de température, de bio-encrassement et de COD sont sensiblement identiques. La vitesse d'écoulement pouvant avoir une influence notable sur le taux d'échantillonnage, cet impact a été étudié dans le cadre du présent projet (cf. 7.1.1).

Plusieurs facteurs environnementaux peuvent avoir une influence sur les processus à l'œuvre dans les capteurs passifs. Lorsque l'analyse porte sur un seul cours d'eau, les facteurs de la température, du COD et du biofilm ne jouent qu'un rôle mineur. Comme l'a confirmé également notre projet, le principal paramètre à prendre en compte est la vitesse d'écoulement. Les capteurs passifs doivent être placés à des endroits où les conditions d'écoulement sont sensiblement les mêmes. Les valeurs d'écoulement relevées permettront par la suite d'homogénéiser les valeurs des PCB.

Pour mieux calculer les effets des facteurs environnementaux sur les processus à l'œuvre au niveau des capteurs passifs, on peut également utiliser la méthode des composés de référence et de performance (PRC) (Huckins et al. 2002). Les PRC sont des substances que l'on ajoute aux PDMS avant leur déploiement dans le cours d'eau. Après l'échantillonnage, on mesure les quantités de PRC dans les PDMS. Les pertes en PRC indiquent une influence des facteurs environnementaux sur les cinétiques d'accumulation et de désorption. Une perte importante reflète une température élevée, un biofilm négligeable et/ou une vitesse d'écoulement élevée. L'intégration de PRC dans la méthode d'échantillonnage passif améliorerait sensiblement la qualité de l'interprétation des données.

Les essais de détermination de la plage d'échantillonnage intégrative des PDMS ont été faussés par le fait que le système de rigoles utilisé (cf. annexe 7.1) ne contenait pas beaucoup de PCB. Même s'il est possible d'intégrer des substances hydrophiles dans le système de rigoles (Vermeirssen et al. 2012), aucun essai n'a été réalisé avec les PCB, les substances présentant un log $K_{\rm OW}$ >5 disparaissant très rapidement de la phase aqueuse (van der Voet 2008). Les données du deuxième essai montrent toutefois que, comme on pouvait s'y attendre, un processus d'accumulation intégrative semble être à l'œuvre dans les PDMS pendant au moins 44 jours (cf. 7.1.3).

5

5.1.1

> Recommandations quant à la méthode

5.1 Collecte d'échantillons dans les cours d'eau à l'aide de capteurs passifs

Matériau utilisé pour les capteurs

5.1.1.1 Propriétés

Le matériau se prêtant le mieux à la détection des substances hydrophobes présentes dans l'eau à l'état de traces est le polydiméthylsiloxane (PDMS). Les composés organiques hydrophobes (hydrophobic organic compounds, HOC) s'accumulent par diffusion dans le polymère. L'équilibre dans l'absorption et la désorption des substances cibles dans le capteur est atteint après une exposition de plusieurs semaines, plus rapidement pour les substances moins hydrophobes. Le taux d'échantillonnage des capteurs est influencé par une diversité de facteurs environnementaux, dont principalement la température, la vitesse d'écoulement et la formation d'un biofilm (cf. 4.3.4). Des températures élevées accélèrent la diffusion et, par là-même, le taux d'échantillonnage. Dans le cas des cours d'eau considérés, les températures varient d'environ 4 °C entre le premier et le dernier site de prélèvement, soit une différence modeste qui n'exerce pas d'influence notable sur le taux d'échantillonnage. Un autre facteur pouvant influer sur le taux d'échantillonnage est la formation d'un biofilm sur la surface polymère, qui entrave la diffusion dans le polymère et peut entraîner une dégradation biologique des substances cibles. L'expérience montre que le bio-encrassement n'est pas très marqué sur les capteurs passifs installés dans les cours d'eau suisses. On peut donc considérer que les effets des biofilms sur le taux d'échantillonnage des HOC dans les capteurs passifs en PDMS restent modérés. Des problèmes plus conséquents proviennent en revanche des objets – bois, feuilles, plastique, algues, etc. – que le courant achemine vers les capteurs et qui restent prisonniers du dispositif de fixation. Ces objets peuvent modifier le flux de l'eau aux abords du capteur et, de manière générale, réduire les taux d'échantillonnage. Étant donné que l'accumulation des substances dans les capteurs repose sur le principe de la diffusion, elle est aussi étroitement liée à la vitesse d'écoulement. Jusqu'à une vitesse de 0,5 m/s environ, le taux d'échantillonnage s'accroît proportionnellement, puis la courbe s'aplanit fortement.

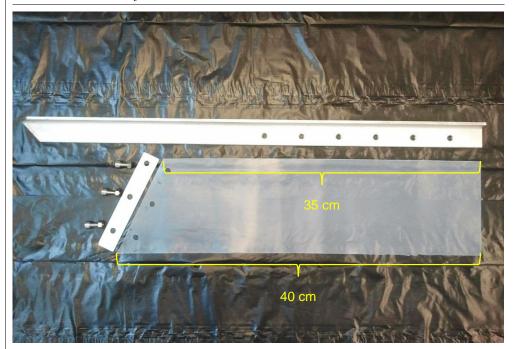
5.1.1.2 Préparation des capteurs

Les capteurs passifs, sont composés d'une membrane de PDMS de 1 mm d'épaisseur. Ce matériau a été utilisé par le passé pour la détection d'autres HOC comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (Smedes 2007). Il a été choisi de préférence au polyéthylène (LDPE) du fait de sa résistance plus élevée aux déchirures. Le matériau, qui se présente sous forme de rouleaux (membrane de silicone ultrafine de 0,040" d'épaisseur SSPM823, en feuilles de 12" × 20 ft, avec un revêtement white virgin Teflon de J-Flex Rubber Products; www.J-Flex.com), a été découpé en feuillets de la taille désirée, soit 10×40 cm. On peut également utiliser un matériau équivalent (100 % méthyle silicone) d'un autre fournisseur. Une comparaison entre le PDMS de

l'entreprise J-Flex et le PDMS de l'entreprise Altecweb (<u>www.altecweb.com</u>; AlteSilTM) a montré qu'à épaisseur égale, les deux matériaux ne présentaient pas de différence significative quant à l'absorption de PCB (cf. résultats sous 7.4.10). En vue de son montage sur la barre de fixation, l'extrémité du capteur rectangulaire a été découpée en biais, à un angle de 45° (fig. 13). Le capteur peut ainsi flotter à l'horizontale lorsque la barre de fixation est enfoncée obliquement dans le lit du cours d'eau (pointe en avant, contre le sens de l'écoulement) (fig. 14). Ce mode de placement permet de mieux protéger la barre de fixation contre les matériaux charriés, car il facilite la libération desdits matériaux par le courant. La membrane a été percée de trois trous de 6 mm puis fixée à la barre de fixation percée des trous correspondants, au moyen d'une plaque métallique maintenue en place par des boulons (fig. 13).

Fig. 13 > Barre de fixation en acier profilé de 50 cm, percée de six trous, destinée à accueillir au maximum deux capteurs passifs

Capteur passif en PDMS perforé et découpé en biais, d'environ 10×40 cm (surface approximative de 375 cm²). Boulons et plaquette métallique pour une fixation sans risque de déchirure à la barre de fixation.



Les membranes de PDMS ont été dépoussiérées à l'eau savonneuse, puis rincées à l'eau désionisée, avant d'être brièvement séchées à l'air. Pour éviter l'absorption de PCB provenant de l'air et les dépôts de poussières sur les membranes, le séchage ne doit pas durer trop longtemps. On peut également recouvrir les membranes d'une feuille d'aluminium, elle aussi parfaitement propre. Les membranes ont ensuite été placées durant 96 heures dans un grand extracteur soxhlet avec de l'acétate d'éthyle. Ce dernier a été extrait avec du méthanol durant 48 heures (fig. 15). Les membranes doivent être placées dans l'extracteur non pas roulées mais pliées, de façon à ne pas entraver les échanges entre leur surface et le solvant. L'extracteur représenté permet de traiter jusqu'à six membranes en même temps. Pour permettre de préparer rapidement une série de capteurs, le laboratoire devrait disposer d'au moins deux extracteurs de ce

type. Les membranes préparées sont conservées jusqu'à leur utilisation dans du méthanol plutôt que dans de l'eau, car celle-ci ne peut empêcher le développement de champignons ou d'algues dans le cas où des conditions parfaites de stérilité n'auraient pas été respectées.

Fig. 14 > Deux capteurs passifs en PDMS montés, avant leur installation dans le cours d'eau

Fig. 15 > Grand extracteur soxhlet avec ballon de 2 I, destiné au traitement préalable d'un maximum de six capteurs passifs en PDMS à l'aide d'acétate d'éthyle et de méthanol





Les capteurs «gonflent» légèrement dans l'acétate d'éthyle, mais retrouvent leur volume originel après l'extraction au méthanol.

Si le cours d'eau est peu profond (10 à 20 cm), la barre de fixation peut ne pas convenir car elle exige une profondeur minimale de 30 cm. Il peut également être difficile d'ancrer solidement la barre de fixation lorsque le lit du cours d'eau est constitué en majeure partie de gravier et de pierres, et comporte trop peu de sédiments. La méthode ne convient pas non plus dans les canaux bétonnés caractéristiques des installations industrielles. Dans ce type de situations, on pourra par exemple fixer les capteurs à l'horizontale sur deux blocs de béton (fig. 16 et 17) ou sur d'autres supports lourds (fig. 18) déposés dans le lit du cours d'eau. Les photos ci-après illustrent les manières de procéder lorsque la fixation à une barre en acier ne convient pas. Les blocs de béton sont relativement simples à placer dans le lit du cours d'eau, car il suffit de les poser. Leur inconvénient est leur poids important, qui exige que l'on puisse accéder au cours d'eau dans un véhicule.

La figure 19 illustre la manière dont une tige en métal supplémentaire fixée juste devant le capteur passif permet de protéger celui-ci contre les algues et le bois flotté. Ce procédé s'est par exemple montré très utile dans la Sarine.

Fig. 16 > Blocs de béton avec barre transversale pour la fixation de deux capteurs au maximum

Les capteurs conservés dans du méthanol sont fixés à la barre juste avant d'être placés dans le cours d'eau.



Fig. 17 > Capteurs passifs en PDMS fixés à une barre transversale ancrée à deux blocs de béton et placés dans la Birse à proximité de Courrendlin

Le fond du lit est trop grossier pour permettre une fixation fiable à une barre en acier plantée en oblique.

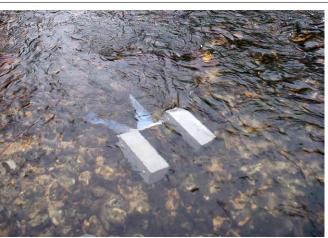
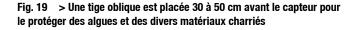


Fig. 18 > Fixation d'un capteur passif en PDMS à une barre transversale montée entre deux supports en métal (ici de vieux sabots de frein récupérés sur une locomotive) à l'aide de filins résistant à l'usure et aux déchirures

Cette méthode a été utilisée dans le canal de la Birse en contrebas de l'usine de Choindez, où le fond du lit est en partie bétonné et où la profondeur est par moments très réduite.



La méthode s'est avérée probante dans la Sarine.





Photo: Pascal Mulattieri, Bureau PRONAT Conseils SA, Schmitten.

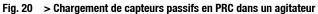
5.1.2 Chargement des capteurs passifs en composés de référence et de performance

Les composés de référence et de performance (PRC) sont des substances que l'on dépose sur les capteurs passifs avant leur installation dans les cours d'eau analysés. En se fondant sur la cinétique de désorption de ces PRC, il est possible de corriger les valeurs obtenues pour les différentes substances examinées sur les divers sites de mesure. Les substances pouvant servir de PRC doivent se comporter en milieu aqueux de manière aussi proche que possible des substances cibles, et en particulier présenter un log $K_{\rm OW}$ comparable. Le mieux est de choisir des congénères que l'on ne trouve pas à l'état naturel dans l'environnement, ou des analogues marqués à l'aide d'isotopes stables, du 13 C dans le cas des PCB, du 2 H dans le cas des HAP. Pour couvrir la plage log $K_{\rm OW}$ du trichlorobiphényle au nonachlorobiphényle (5 à 8), plusieurs PRC sont nécessaires. Si l'on choisit de recourir à des HAP, on évitera d'utiliser de l'acide sulfurique concentré lors de la préparation des échantillons, du fait des risques de perte par oxydation. Étant donné le coût très élevé des PCB marqués au 13 C, on pourra opter pour des congénères autres que l'Aroclor, tels que les PCB 30, 43, 55, 58, 76, 109, 112, 120, 159, 186 et 192.

Les PRC sont dissous dans du méthanol dans un grand ballon de 3 à 4 l, et appliqués sur les capteurs en PDMS. La concentration désirée de PRC dans les capteurs devrait correspondre à peu près aux concentrations de PCB attendues après une exposition dans le cours d'eau de plusieurs semaines. Même en perdant jusqu'à 90 % des PRC au cours de l'exposition, ces derniers devraient rester mesurables sans problème. Pour les composés présentant un log Kow supérieur à 6-7, les pertes en conditions ordinaires ne devraient pas être très importantes. Les capteurs en PDMS pré-extraits sont trempés dans la solution de méthanol additionnée de PRC et énergiquement secoués à l'aide d'un agitateur (fig. 20). Le rapport entre la masse de méthanol et celle du capteur passif ne devrait pas dépasser 1:1. Après 24 heures, on ajoute graduellement de l'eau jusqu'à atteindre une concentration en méthanol de 50 %; on pourra procéder pour cela selon le schéma décrit dans le tableau 4. Après que les capteurs en PDMS aient été chargés de PCB, on prélève une étroite bande de matériau pour déterminer la concentration en PCB qui aura été atteinte. Jusqu'à leur exposition dans le cours d'eau, les capteurs sont enroulés et stockés à sec (sans solvant) et à -20 °C dans un flacon Sovirel de 250 ml muni d'un bouchon à vis.

On peut par exemple choisir la charge suivante: 300 µl pour 10 ng/µl d'un mélange associant des PCB et des congénères natifs du PCB 30, 43, 55, 58, 76, 109, 112, 120, 159, 186 et 192 sont dissous dans du méthanol et ajoutés à un litre de méthanol. Après avoir secoué le mélange brièvement et fortement, on y ajoute les capteurs passifs en PDMS (12 pièces de 25 g) et l'on replace le tout dans l'agitateur pour commencer le chargement. Les temps d'agitation prescrits pour chaque étape de concentration peuvent varier selon le jour de la semaine car il peut arriver, par exemple durant le weekend, que l'on ne puisse pas ajouter l'eau requise après 24 heures exactement. Ce n'est pas un problème car une durée d'échange plus longue se répercute de manière positive sur le résultat final. Il suffit qu'à la fin du processus on ait atteint une concentration d'eau de 50 %. La solution aqueuse contient encore des PCB et requiert dès lors d'être éliminée dans les règles de l'art.

Il est également possible d'utiliser en guise de PRC des congénères faiblement chlorés, comme les monochlorobiphényles et les dichlorobiphényles. Une autre possibilité encore consiste à utiliser des polychlorobiphényles monofluorés, étant donné qu'à l'instar des PCB marqués au ¹³C, ils sont fabriqués uniquement pour servir de composés de référence pour le laboratoire, et qu'on ne les trouve donc pas en quantités décelables dans l'environnement.



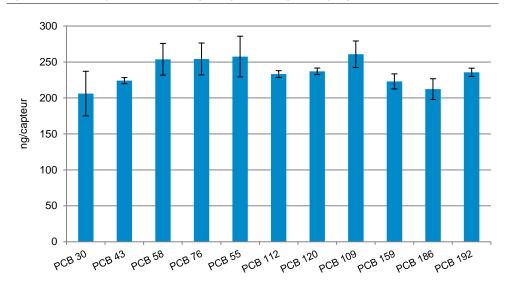


Tab. 4 > Schéma de dilution pour le chargement en PRC des capteurs passifs en PDMS

Temps écoulé total [h]	% d'eau	Volume de méthanol [ml]	Eau ajoutée [ml]	Volume d'eau total [ml]	Volume total [ml]	Temps dans l'agitateur [h]
0	0	1000	0	0	1000	24
24	11	1 000	125	125	1 125	24
48	20	1 000	125	250	1 250	24
72	27	1 000	125	375	1375	24
96	33	1 000	125	500	1 500	24
144	38	1 000	125	625	1 625	48
168	43	1 000	125	750	1750	24
192	47	1 000	125	875	1875	24
216	50	1 000	125	1 000	2000	24
240	56	1 000	250	1 250	2 2 5 0	48

On a prélevé une bande d'environ 1×8 cm à chaque extrémité des capteurs, qu'on a extraite et analysée à l'aide du procédé GC/HRMS. La figure 21 indique les teneurs moyennes en PRC des capteurs passifs chargés, ainsi que la marge d'erreur sous forme d'écart type simple. La concentration maximale possible serait de 250 ng/capteur. Les concentrations de tous les congénères utilisés comme PRC, du trichlorobiphényle à l'heptachlorobiphényle, sont comprises entre 200 et 250 ng/capteur. La plupart des capteurs approchent toutefois de très près la concentration maximale de 250 ng/capteur. L'écart type relativement modeste montre lui aussi que le chargement effectué selon la méthode décrite plus haut livre des résultats reproductibles.

Fig. 21 > Teneur moyenne en PRC des capteurs passifs chargés, en ng/capteur



On a renoncé dans le cadre du présent rapport à charger les capteurs en PRC avant de les placer dans les cours d'eau. On a en revanche veillé à placer les capteurs à des endroits présentant des vitesses d'écoulement aussi proches que possible. La vitesse d'écoulement et la température de l'eau ont été mesurées à l'aide de l'anémomètre à vanne rotative de l'entreprise Schiltknecht Messtechnik AG, 8625 Gossau (fig. 22).

Fig. 22 > Anémomètre «Mini Air 20» de l'entreprise Schiltknecht Messtechnik AG, à Gossau

Fig. 23 > Après récupération, les capteurs sont placés dans des flacons Sovirel de 250 ml fermés et étiquetés

Les différences de couleur sont dues aux différences dans l'accumulation de biofilm (algues) et de particules sur les capteurs.





5.1.3 Récupération et stockage des capteurs jusqu'à l'analyse

Après la période d'exposition définie (entre deux et six semaines), les capteurs sont récupérés. Pour ce faire, on les libère de leur support à l'aide d'une lame tranchante. Puis on les pose sur une surface plate et propre, en verre ou en métal, et on les essuie sur leurs deux faces avec la main ou avec une brosse propre, afin d'ôter les dépôts tels que les particules, le biofilm, les larves de moustiques, etc. Si l'on utilise une brosse, on veillera à ne pas appuyer trop fort pour ne pas endommager la surface du polymère, ce qui pourrait entraîner la perte d'une partie des PCB collectés. En secouant brièvement les capteurs, on les libère de la majeure partie de leur film aqueux, avant de les enrouler et de les placer dans des flacons Sovirel étanches de 250 ml, soigneusement étiquetés (fig. 23). Idéalement, il faudrait utiliser des flacons en verre brun, de façon à protéger les capteurs des rayonnements UV, susceptibles d'entraîner une modification des composés cibles. Moyennant un conditionnement rapide et soigneux des capteurs, on peut toutefois également les placer dans des flacons en verre clair. Il n'est pas indispensable de les tenir au frais lors de leur transport vers le laboratoire. S'il n'est pas possible de procéder à leur extraction sitôt après leur arrivée, il est possible de les conserver des mois durant dans un congélateur à une température de −20 °C sans crainte de perdre des substances cibles, à condition bien sûr que les flacons soient hermétiquement fermés. La répétition des analyses, la première fois juste après récupération des capteurs et la seconde après plus de dix mois de stockage à -20 °C, a montré que les pertes de PCB étaient nulles. Avant de procéder à l'extraction des capteurs, on les décongèlera à température ambiante.

5.1.4

Fig. 24 > Colonisation d'un capteur placé en juin 2010 dans la Birse, par des larves d'insectes avec leurs cocons, probablement des simulies





Détermination analytique des PCB

5.1.4.1 Extraction des capteurs passifs en PDMS

L'extraction des capteurs en PDMS peut se faire à l'aide d'un extracteur soxhlet ou par extraction accélérée par solvant (ASE). Ci-après, seule l'extraction soxhlet est décrite car c'est cette méthode qui est utilisée pour la présente étude et pour l'évaluation méthodologique. Si d'autres laboratoires utilisent l'extraction ASE, on ne peut exclure que la pression et la température élevées caractéristiques du procédé ASE n'entraînent l'extraction de composants polymères indésirés. L'extraction soxhlet constitue une méthode simple, fiable et très répandue. Les capteurs passifs sont placés pliés (et non roulés) dans un extracteur soxhlet de 250 ml muni d'un ballon de 500 ml. Après ajout de l'étalon interne (mélanges de PCB marqués au ¹³C₁₂), ils sont extraits à chaud durant 24 heures (fig. 25 et 26). Les extraits au méthanol, dont la couleur va du transparent au vert foncé (chlorophylle des algues), sont séchés avec un peu de sulfate de sodium anhydre, puis filtrés et enfin concentrés à l'aide d'un évaporateur rotatif à une pression de 200 mbar et une température de 50 °C jusqu'à un volume de 0,5 à 1 ml. Si l'on ne sèche pas l'extrait avec du sulfate de sodium anhydre, on le réduit jusqu'à un volume <0,5 ml, sans toutefois l'assécher complètement. Il suffit ensuite de laisser sécher l'extrait à l'air libre et à température ambiante pour éliminer l'eau et le méthanol résiduels. Pour prévenir les éventuelles contaminations de laboratoire, on recouvrira le ballon d'une feuille d'aluminium légèrement ouverte sur un côté, à la manière d'un chapeau. Le résidu dans le ballon est alors dissous dans 1 à 2 ml de n-hexane et transféré dans un tube de centrifugeuse Sovirel de 8 ml, et le ballon est rincé avec 1 à 2 ml de n-hexane. Puis l'extrait est traité avec 1 à 2 ml d'acide sulfurique concentré, pour éliminer les composants de la matrice ou de silicone extraits avec la substance cible. Pour ce faire, l'extrait additionné d'acide sulfurique est placé dans un agitateur vortex et vigoureusement secoué. Les deux phases, encore présentes sous forme de suspension, sont alors brièvement centrifugées (3000–5000 rpm, 2 à 3 minutes). La phase nhexane, plus légère, est pipetée et transférée dans un ballon piriforme de 10 ml. La phase acide est encore secouée à deux reprises de la manière décrite ci-dessus, avec 2 ml de n-hexane. Les phases de n-hexane réunies dans le ballon piriforme sont concentrées à 0,5 ml dans l'évaporateur rotatif à 300 mbar et 50 °C, puis chromatographiées sur une minicolonne de gel de silicate.

Fig. 25 > Extraction soxhlet de capteurs passifs en PDMS. Les extraits, pour certains colorés en vert par la chlorophylle des algues qui recouvraient le capteur, sont bien visibles

Tout à droite, un extrait témoin.



Fig. 26 > Capteurs passifs en PDMS dans un extracteur soxhlet de 250 ml

Pliés de manière à ménager la plus grande surface de contact possible avec le solvant.



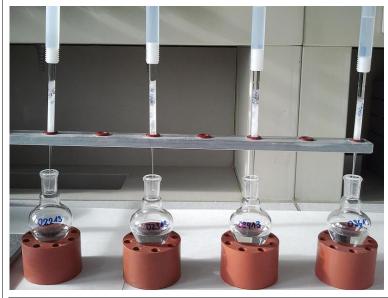
5.1.4.2 Chromatographie sur minicolonnes de gel de silicate

L'extrait de *n*-hexane traité à l'acide et concentré (0,5 ml) est déposé sur une minicolonne de gel de silicate. Cette dernière est une pipette pasteur remplie tout d'abord avec 0,5 g de gel de silicate activé à 130 °C, puis 0,5 g de gel imbibé d'acide sulfurique (H₂SO₄ conc. à 44 % sur du gel de silicate KG60), et une pointe de spatule de sulfate de sodium anhydre. Le ballon piriforme est ensuite rincé avec 1 ml de *n*-hexane, que l'on verse également sur la colonne. Pour finir, la colonne est éluée avec 10 ml de *n*-hexane et l'éluat récupéré dans un ballon piriforme de 25 ml. Pour faciliter la manipulation, on place un réservoir de solvant en Teflon de 10 ml sur la pipette pasteur. La figure 27 montre le procédé de purification par chromatographie sur colonne.

L'éluat contenant les PCB est concentré à 0,5–1 ml dans l'évaporateur rotatif à 300 mbar et 50 °C, puis transféré quantitativement dans un miniflacon GC. Le volume est ensuite réduit à 20 μ l environ sous léger flux d'azote, et l'étalon de récupération ($^{13}C_{12}$ -PCB-70, p. ex.) ajouté à l'éluat. L'échantillon est alors prêt pour la détermination quantitative des PCB à l'aide du procédé GC/MS. Après chaque série de dix analyses, il faudrait procéder à l'analyse d'un échantillon témoin.

Fig. 27 > Purification parallèle par chromatographie sur minicolonnes de gel de silicate surmontées de réservoirs de 10 ml de solvant

Fig. 28 > Seau à cendres en acier galvanisé (Bauhaus)





5.1.4.3 Détermination quantitative des PCB

La détermination quantitative des PCB a été effectuée à l'aide des PCB marqués à l'isotope ¹³C₁₂ à l'aide du procédé GC/HRMS, à une résolution en masse de 8000 à 10000. Le spectromètre de masse utilisé ne doit pas forcément être très sensible ni présenter une très haute résolution; il est ainsi tout à fait possible d'utiliser des systèmes GC/MS ou GC/ECD. La méthode de détermination des PCB n'est pas décrite précisément puisqu'il existe des recommandations détaillées à ce sujet (Oehme 2000, 2003; Bühler & Gloor 2010). Bien que ces recommandations portent sur une autre matrice telle que le sol, bon nombre des indications sont de portée générale et peuvent sans autre être transférées et adaptées pour d'autres matrices.

5.2 Prélèvement de sédiments dans les cours d'eau et préparation d'échantillons

Les directives ci-dessous concernant l'échantillonnage de sédiments dans les cours d'eau proviennent des services de protection des eaux des cantons de Berne (OED/GBL), de Bâle-Campagne et du Jura. Elles ont été spécialement adaptées à l'échantillonnage de PCB, et l'on a donc renoncé à utiliser tout matériau plastique. La procédure consistant à tamiser les sédiments jusqu'à obtention d'une dimension particulaire de <0,063 mm a été reprise de la procédure d'échantillonnage des sédiments destinée à identifier les métaux lourds. Le fait de ramener les échantillons à une fraction particulaire déterminée permet d'améliorer la comparabilité des résultats. De plus, une taille particulaire inférieure à 0,063 mm permet de s'assurer que les analytes sont répartis uniformément dans l'échantillon et donc que même une petite quantité de matériau extrait est aussi représentative qu'une grande.

5.2.1 Étapes du travail dans le cours d'eau

Étant donné que les PCB sont principalement adsorbés sur les particules fines, on concentre les recherches sur les sédiments visuellement les plus fins possibles. Le prélèvement est effectué à l'aide d'un récipient métallique approprié, p. ex. une pelle métallique se prolongeant par une tige. L'échantillon est déposé dans un récipient métallique à large ouverture (fig. 28), puis mélangé à l'aide d'une petite pelle métallique p. ex. pour re-suspendre les particules, en ajoutant au besoin de l'eau prélevée dans le cours d'eau. Les pierres et le gravier tombent rapidement au fond, alors que les particules plus fines surnagent dans la phase aqueuse. Cette dernière est passée au tamis fin -<0.063 mm - et transférée dans un grand bidon en métal refermable, à l'aide d'une trémie, ou du récipient en acier inoxydable muni d'un bec verseur tel que représenté dans les figures 30 à 32.

Pour accélérer le processus, il est possible de pousser les sédiments à travers le tamis à l'aide d'un outil adéquat, p. ex. une spatule en métal. On veillera à ne pas appuyer trop fort de façon à ne pas abîmer le tamis, très fin. Le mieux est d'utiliser une spatule dont on aura arrondi les angles (fig. 29).

Fig. 29 > Tamis métallique (63 µm) avec des spatules métalliques arrondies aux angles



Fig. 30 > Tamis métallique (63 μm) placé sur une trémie, et récipient collecteur de 5 l



bocal à conserves «Fido» de Landi

On peut ajouter plusieurs fois de l'eau dans le tamis pour re-suspendre les particules, et de temps en temps (chaque fois que la quantité de particules fines dans l'eau résiduelle diminue), on répètera la procédure avec une nouvelle dose de sédiments. Selon la teneur en particules de taille inférieure à 0,063 mm, on aura besoin de filtrer plus ou moins d'eau. Les expériences faites dans l'analyse des métaux lourds présents dans les sédiments ont montré que 10 à 15 l d'eau sédimentaire suffisent généralement pour obtenir assez de sédiments <0,063 mm, soit environ 10 à 20 g de matière sèche. On laisse ensuite reposer plusieurs heures les récipients remplis dans le laboratoire, pour permettre la sédimentation des particules fines (p. ex. durant la nuit qui suit la prise d'échantillons). On soutire alors l'eau «claire» et l'on place le résidu solide dans

l'armoire de séchage. Moyennant une température de 40 °C dans l'armoire de séchage et une aération légère du local de séchage, on ne devrait pas subir de pertes de PCB.

Après le séchage, les échantillons sont réunis pour être homogénéisés dans un mortier ou un broyeur (vibro-broyeur, p. ex.). Les échantillons secs et finement broyés peuvent être transportés ou conservés dans des coupelles en aluminium. Pour un stockage plus long, on optera plutôt pour des récipients en verre dotés d'un couvercle à vis hermétique. Pour éviter tout risque de contamination, on posera une feuille d'aluminium entre le col en verre du récipient et le couvercle à vis. Et pour protéger les échantillons de toute dégradation due aux UV, on optera pour des récipients en verre brun. On pourra conserver les échantillons secs à température ambiante, à l'abri de la lumière, ou mieux encore les congeler à -20 °C. Tous les matériaux et récipients en verre utilisés pour la collecte doivent être soigneusement rincés au préalable à l'acétone et au nhexane. Lorsque des sédiments sont prélevés en plusieurs endroits, on veillera à prélever d'abord ceux que l'on pense être le moins contaminés par les PCB et en dernier ceux que l'on soupçonne être les plus lourdement pollués. À chaque échantillonnage, on nettoiera soigneusement les récipients utilisés, de manière à prévenir toute contamination croisée.

Fig. 31 > Filtrage d'un échantillon de sédiments à travers un tamis de <0,063 mm directement dans un récipient en verre de 5 l



Fig. 32 > Résidus de sédiments plus grossiers restés dans le tamis de <0,063 mm une fois les particules fines filtrées



5.2.2 Détermination du COT des sédiments

Comme mentionné dans l'introduction, il est important de déterminer le COT des sédiments, puisque les matières fortement hydrophobes comme les PCB et les dioxines sont adsorbées sur les particules, et que la capacité d'adsorption d'un sédiment peut être liée à sa teneur en carbone organique. Des fractions minérales comme les minéraux argileux à base d'oxydes d'aluminium ou de magnésium peuvent toutefois elles aussi lier les PCB et les dioxines par adsorption. On a renoncé à une détermination

morphologique et chimique de ces composants car cela aurait entraîné un important travail supplémentaire. Le COT a été déterminé en trois étapes, à l'aide d'un analyseur Shimadzu «SSM 5000A»:

- 1. Détermination du carbone total (CT) par incinération dans de l'oxygène à 980 °C, en utilisant du pentoxyde de vanadium comme adjuvant oxydant, puis par détection du CO₂ à l'aide d'un senseur infrarouge non dispersif (NDIR)
- 2. Détermination du carbone inorganique (CI) par évacuation du carbone lié au carbonate sous forme de CO₂ avec de l'acide phosphorique à 200 °C, suivie d'une détection NDIR
- 3. Calcul du carbone organique total (COT) comme différence entre le CT et le CI.

5.2.3 Extraction et nettoyage des échantillons de sédiments

Environ 10 g de sédiments séchés et homogénéisés sont extraits au toluène durant environ 24 h (extraction Soxhlet). L'extrait est transféré dans une fiole jaugée et porté à un volume donné avec du toluène. Un aliquote de cette solution est additionné des PCB et des dioxines marqués à l'isotope ¹³C₁₂ et ramenés à un volume d'environ 1 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif (70 mbar, 50 °C). L'extrait obtenu, en règle générale légèrement jauni, est transféré quantitativement dans une éprouvette Sovirel de 8 ml par rinçage avec 2 à 3 ml de *n*-hexane, puis l'on ajoute 1 à 2 ml d'acide sulfurique concentré de manière à détruire les composants de la matrice. La suspension est alors vigoureusement secouée dans un agitateur vortex durant 1 minute. Pour une meilleure séparation des phases, il est également possible de la centrifuger brièvement à 5000 rpm. Le résidu de *n*-hexane, qui contient les analytes et qui est maintenant clair, est aspiré à l'aide d'une pipette pasteur et déposé dans une éprouvette Sovirel de 8 ml. Le résidu acide est extrait encore deux fois avec 1 à 2 ml de n-hexane, de la manière décrite ci-dessus. Pour retirer de l'extrait le soufre élémentaire, qui perturberait sensiblement la chromatographie, deux méthodes entrent en ligne de compte (pour des raisons écotoxicologiques, on ne peut plus recommander d'utiliser du mercure): la séparation peut tout d'abord être effectuée par chromatographie par perméation de gel (GPC), ou par addition de cuivre finement dispersé à l'extrait préalablement activé avec un peu d'acide chlorhydrique. Les inconvénients de la méthode GPC sont qu'elle nécessite une quantité relativement grande de solvant et qu'elle requiert une heure environ par extrait. En utilisant du cuivre finement dispersé, on ne parvient par ailleurs pas toujours à retirer totalement le soufre, étant donné que la réactivité dépend de l'activation à l'acide chlorhydrique décrite ci-dessus. Enfin, il est possible qu'il se forme des composés organiques du cuivre, qu'il pourra être difficile de séparer de l'extrait. Quelle que soit la méthode choisie pour séparer le soufre, l'extrait est ensuite soumis à d'autres processus chromatographiques de purification (cf. ci-après).

5.2.4

Purification par chromatographie sur colonne pour la détermination des teneurs en PCB et en dioxines

La purification par chromatographie sur colonne décrite ci-après est utilisée lorsque l'on souhaite déterminer les teneurs non pas seulement en PCB mais également en dioxines. Les dioxines étant présentes dans les sédiments dans des quantités sensiblement moindres, ce qui rend leur détermination d'autant plus hasardeuse, il faut utiliser des méthodes de purification beaucoup plus efficaces mais également plus compliquées et plus coûteuses, afin d'écarter autant que possible les composés perturbateurs et les composants de la matrice. Si l'on s'intéresse uniquement aux PCB, on peut opter pour la méthode moins exigeante des mini-colonnes de gel de silicate, décrite dans la section concernant les capteurs en PDMS.

L'extrait est tout d'abord déposé sur une colonne composée de trois gels de silicate: acide, neutre et basique. Les PCB et les dioxines sont rincés avec du n-hexane sur une colonne d'oxyde d'aluminium. De cette colonne, on rince d'abord les PCB mono-ortho (105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 et 189) et les PCB di-*ortho* (i-PCB 28, 52, 101, 138, 153 et 180) par élution avec du dichlorométhane à 2-4 % dans du n-hexane, et on les récupère. Dans une deuxième phase d'élution, on rince les PCB coplanaires (77, 81, 126 et 169) ainsi que les dioxines avec du dichlorométhane à 50 % dans du n-hexane de la colonne d'oxyde d'aluminium sur une colonne de charbon actif (8 % de charbon actif AX21 sur de la Célite 545). Après inversion du flux, la colonne de charbon actif est éluée au toluène, et aussi bien les dioxines que les PCB coplanaires sont collectés sous forme de fractions. Les fractions sont réduites à 1 ml à l'aide de l'évaporateur rotatif puis transférées quantitativement dans des flacons GC. Le volume est réduit à environ 20 µl sous léger flux d'azote, et l'on y ajoute l'étalon de récupération correspondant (PCB 70 et 1,2,7,8-TCDF marqués au ¹³C₁₂). La détermination quantitative des i-PCB, des dl-PCB (PCB mono-ortho et PCB non-ortho) et des dioxines se fait à l'aide de la méthode GC/HRMS pour une résolution de 8000 à 10000 au-dessus des étalons internes marqués à l'isotope ¹³C₁₂. L'avantage du fractionnement des PCB coplanaires 77, 81, 126 et 169 des PCB di-ortho et mono-ortho tel qu'il est décrit cidessus est que ces quatre congénères sont présents dans les échantillons à des concentrations sensiblement moindres et que les extraits finaux peuvent être concentrés. Le principal avantage est toutefois qu'il est possible de les déterminer quantitativement sans perturbation des PCB élués en même temps dans le chromatographe en phase gazeuse. Une détermination précise des PCB coplanaires, hautement toxiques, est très importante. Le PCB 126, p. ex., congénère du dl-PCB, avec son facteur d'équivalence toxique (TEF) de 0,1, représente la majeure partie du TEF d'un échantillon, d'où l'importance de le déterminer correctement.

La méthode de détermination des PCB et des dioxines n'est pas décrite en détail car il existe des recommandations détaillées à ce sujet (Oehme 2000, 2003; Bühler & Gloor 2010). Bien que ces recommandations aient été rédigées pour un autre type de matrices, comme le sol, nombre des indications sont de portée générale et peuvent être sans autres adaptées pour d'autres matrices. On trouvera également des indications utiles concernant la détermination quantitative des dioxines dans la littérature spécialisée (Ballschmiter & Bacher 1996; Oehme 1998). Les ouvrages dédiés à l'analyse environnementale des polluants organiques persistants peuvent par ailleurs être consultés (Barceló 1993; Quevauviller et al. 1995).

6 > Conclusions

Les études de cas décrites en détail dans les annexes permettent de tirer les conclusions suivantes:

Les capteurs passifs en PDMS se sont révélés un excellent outil pour l'identification des sources ponctuelles de PCB dans les cours d'eau suisses. Il a par exemple été possible d'identifier dans la Birse une source ponctuelle jusque là inconnue, responsable de teneurs en PCB excessives. Il n'est pour l'heure pas possible de dire avec certitude s'il s'agit là de la seule source de PCB dans la Birse ou s'il en existe d'autres.

Les capteurs passifs ont également permis de mieux cerner les causes de la pollution aux PCB dans la Sarine, dans le secteur de la décharge La Pila (canton de Fribourg), ainsi que dans l'Aar entre Thoune et le canal de Hagneck.

À noter par ailleurs qu'une bonne reproductibilité a été relevée, les analyses réalisées dans l'Aar à une année d'intervalle ayant fourni des résultats très similaires (cf. 7.2.2 et 7.2.3).

Faciles à déployer dans les cours d'eau, les capteurs peuvent être positionnés sur un tronçon relativement court (quelques kilomètres) ou sur une distance plus importante, comprise entre 10 et plus de 100 km, et permettent de déterminer une teneur moyenne en PCB sur une durée de quelques semaines. Étant données les faibles concentrations généralement mesurées dans les cours d'eau suisses (somme des i-PCB 0,02 à 0,5 ng/l), il faudrait, pour une analyse directe des teneurs en PCB, prélever et traiter des quantités importantes d'eau, soit entre 5 et plus de 100 l selon le cours d'eau considéré. Ces volumes importants seraient indispensables pour atteindre une capacité de détection suffisante, ainsi qu'un écart approprié par rapport à la valeur à blanc en laboratoire. Ce type d'analyse exigerait un travail considérable, sur le terrain comme en laboratoire. Ce n'est pas le cas pour les capteurs passifs, qui permettent d'échantillonner chaque jour l'équivalent de plusieurs litres d'eau, soit largement plus de 100 l en deux semaines d'exposition. La capacité de détection s'en trouve sensiblement améliorée, et un écart suffisant par rapport à la valeur à blanc en laboratoire peut être obtenu.

Le temps nécessaire au déploiement des capteurs dépend des conditions hydrologiques et géomorphologiques. Sur une journée de travail, il est possible de poser environ 10 à 15 capteurs sur une distance d'environ 50 km. Moyennant un positionnement et un ancrage adéquats, il n'est normalement plus nécessaire d'intervenir sur toute la durée d'exposition, sauf en cas de crues extrêmes, où il sera bon de vérifier si les capteurs sont encore en place.

À la différence d'un biomoniteur (poissons, p. ex.), les capteurs en PDMS sont positionnés de manière fixe. Les données qu'ils collectent concernant les concentrations de PCB sont donc indissociablement liées à un endroit défini et à ses environs immédiats. C'est là un avantage déterminant par rapport aux échantillons de sédiments prélevés dans les cours d'eau. À cela s'ajoutent leur facilité de maniement aussi bien sur le terrain qu'en laboratoire, ainsi que le temps qu'ils permettent de gagner par rapport au prélèvement et à la préparation d'échantillons de sédiments, opérations relativement compliquées. Par ailleurs, les analyses de sédiments tendent à livrer une image de la charge polluante globale, soit du «réservoir» de PCB présents dans un lac ou un cours d'eau et, comme le montrent les exemples présentés en annexe, elles ne se prêtent que modérément à l'identification des sources ponctuelles. Étant donné que les sédiments peuvent être remobilisés et transportés au fil du courant, on ne peut pas toujours être sûr que les concentrations de PCB et de dioxines mesurées dans les échantillons reflètent le degré de contamination effectif d'un tronçon de cours d'eau ou d'un site de prélèvement donné. Les sédiments constituent une part essentielle de l'écosystème aquatique car ils offrent un habitat aux différents organismes benthiques. Il est dès lors important de continuer à les analyser, pour vérifier en continu la bonne santé des systèmes aquatiques. En présentant une méthode d'analyse des sédiments, les auteurs souhaitent contribuer à une harmonisation et à une meilleure comparabilité des analyses, dans la perspective notamment de définir des critères de qualité pour les sédiments ainsi que des mesures de surveillance et des estimations de risques.

Que ce soit pour identifier les sources ponctuelles de PCB et de dioxines dans les cours d'eau, pour contrôler l'efficacité des mesures visant à réduire les apports desdites substances dans les eaux, ou pour le monitoring des charges polluantes, les capteurs passifs en PDMS constituent l'outil idéal. Afin d'assurer la comparabilité des résultats entre plusieurs campagnes de mesures, il faudrait utiliser toujours le même équipement de prélèvement et le placer toujours au même endroit. Outre les PCB, les capteurs se prêtent également à l'échantillonnage d'autres substances ou classes de substances hydrophobes comme les chlorobenzènes, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les diphényléthers à faible degré de bromation. Ils peuvent également servir au screening de substances inconnues, potentiellement toxiques pour l'écosystème aquatique. On peut ainsi vérifier l'activité écotoxicologique des extraits récupérés à partir des capteurs passifs selon diverses méthodes de tests biologiques (ER-Calux, DR-Calux, etc.). Si l'activité des échantillons est confirmée, il est possible de les examiner plus en détail à l'aide de méthodes analytiques, afin d'isoler et d'identifier la ou les substances responsables de l'effet mesuré.

> Annexe

Chapitre 7

- 7.1 Expériences réalisées dans un système de rigoles en complément de l'échantillonnage sur le terrain
- 7.1.1 Expérience n° 1 : vitesse d'écoulement et taux d'échantillonnage des capteurs de PCB
- 7.1.2 Expérience n° 2 : plage d'échantillonnage intégrative des membranes en PDMS
- 7.1.3 Expérience n° 3 : plage d'échantillonnage intégrative des membranes en PDMS
- 7.2 Études de cas L'Aar
- 7.2.1 Situation dans l'Aar
- 7.2.2 Résultats obtenus pour les capteurs passifs en PDMS déployés le long de l'Aar
- 7.2.3 Résultats obtenus pour les sédiments prélevés dans l'Aar
- 7.3 Étude de cas La Sarine
- 7.3.1 Résultats obtenus pour les capteurs passifs en PDMS déployés le long de la Sarine
- 7.3.2 Résultats obtenus pour les sédiments prélevés dans la Sarine
- 7.4 Étude de cas La Birse
- 7.4.1 Résultats obtenus pour les capteurs passifs en PDMS déployés le long de la Birse
- 7.4.2 Résultats obtenus pour les sédiments prélevés dans la Birse
- 7.4.3 Mesures approfondies à l'aide de capteurs passifs à proximité de Choindez
- 7.4.4 Mesures approfondies à l'aide de capteurs passifs dans la Birse canalisée
- 7.4.5 Analyse des échantillons d'eau prélevés dans les conduites aboutissant dans le canal
- 7.4.6 Analyse approfondie des échantillons d'eau et des capteurs passifs issus du canal
- 7.4.7 Causes de la contamination aux PCB
- 7.4.8 Contrôle de l'efficacité des mesures prises pour réduire les rejets de PCB dans la Birse à l'aide de capteurs passifs en PDMS
- 7.4.9 Contrôle d'efficacité approfondi pour la Birse (juin/juillet 2012)
- 7.4.10 Contrôle d'efficacité approfondi dans la Birse (novembre/décembre 2012)
- 7.4.11 Mesures ultérieures dans la Birse (2014/2015)

Voir pdf à part: www.bafu.admin.ch/uw-1639-f

49

> Bibliographie

Åberg A., MacLeod M., Wiberg K. 2008: Physico-Chemical Property Data for Dibenzo-*p*-dioxin (DD), Dibenzofuran (DF), and Chlorinated DD/Fs: A Critical Review and Recommended Values. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 37, 1997–2008.

Ballschmiter K., Bacher R. 1996: Dioxine: Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzo-p-dioxine unf Dibenzofurane. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.

Barceló, D. (Ed.) 1993: Environmental Analysis. Techniques, Applications and Quality Assurance. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

Bogdal C., Schmid P., Kohler M., Müller C.E., lozza S., Bucheli T.D., Scheringer M., Hungerbühler K. 2008: Sediment record and atmospheric deposition of brominated flame retardants and organochlorine compounds in Lake Thun, Switzerland: lessons from the past and evaluation of the present. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6817–6822.

Bühler F., Gloor R. 2010: Méthodes d'analyse dans le domaine des déchets et des sites pollués. In: Office fédéral de l'environnement (éd.), L'environnement pratique. Office fédéral de l'environnement OFEV, Berne, p. 72.

Carere M., Dulio V., Hanke G., Polesello S. 2012: Guidance for sediment and biota monitoring under the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. *TrAC – Trends in Analytical Chemistry* 36, 15–24.

Commission européenne 2000: Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.

Commission européenne 2010: WFD-CIS Guidance Document No. 25 Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive. p. 74.

Crine, J.-P. (Ed.) 1988: Hazards, Decontamination and Replacement of PCB a Comprehensive Guide. Plenum Press, New York and London.

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

Flück R. 2012: Surveillance de la qualité des sédiments en Suisse – Etat actuel des méthodes disponibles et mise en place de recommandations. Centre Suisse d'écotoxicologie appliquée Ecotox, Lausanne.

Gourlay C., Miege C., Noir A., Ravelet C., Garric J., Mouchel, J.-M. 2005: How accurately do semi-permeable membrane devices measure the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons to Daphnia magna? *Chemosphere* 61, 1734–1739.

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. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 2324–2332.

Holler S., Schäfers C., Sonnenberg J. 1996: Umweltanalytik und Ökotoxikologie. Springer Verlag Berlin-Heidelberg.

Huckins J.N., Manuweera G.K., Petty J.D., Mackay D., Lebo J.A. 1993: Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2489–2496.

Huckins J.N., Petty J.D., Booij K. 2006: Monitors of organic chemicals in the environment: semipermeable membrane devices. Springer, 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. *Environ. Sci. Technol.* 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. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3918–3923.

Huckins J.N., Tubergen M.W., Manuweera G.K. 1990: Semipermeable membrane devices containing model lipid: a new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere* 20, 533–552.

Jones C.J., Taft R.A. 2001: Sediment Sampling Guide and Methodologies. OHIO EPA, pp. 1–36.

Kralik M. 1999: A rapid procedure for environmental sampling and evaluation of polluted sediments. *Appl. Geochem.* 14, 807–816.

Kramer N.I., van Eijkeren J.C.H., Hermens J.L.M. 2007: Influence of albumin on sorption kinetics in solid-phase microextraction: consequences for chemical analyses and uptake processes. *Anal. Chem.* 79, 6941–6948.

Kwon J.-H., Kim M.-J., Kim S.-J. 2012: Development of a new time-integrative sampler using in situ solvent extraction. *Chemosphere* 86, 190–197.

Mayer P., Fernqvist M.M., Christensen P.S., Karlson U., Trapp S. 2007: Enhanced Diffusion of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Artificial and Natural Aqueous Solutions. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6148–6155.

Mayer P., Karlson U., Christensen P.S., Johnsen A.R., Trapp S. 2005: Quantifying the effect of medium composition on the diffusive mass transfer of hydrophobic organic chemicals through unstirred boundary layers. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6123–6129.

Neumann J. 1941: Distribution of the ratio of the mean square successive difference to the variance. *The Annals of Mathematical Statistics* 13, 445–447.

Oehme M. 1998: Handbuch Dioxine: Quellen, Vorkommen, Analytik. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg-Berlin.

Oehme M. 2000: Système d'assurance de la qualité – Analyse des PAH, des PCB et des dioxines dans les sols. In: Office fédéral de l'environnement (éd.), L'environnement pratique. Office fédéral de l'environnement OFEV, Berne, p. 27.

Oehme M. 2003: Instructions. Analyse des biphényles polychlorés dans les sols par GC/MS. In: Office fédéral de l'environnement (éd.), L'environnement pratique. Office fédéral de l'environnement OFEV, Berne, p 26.

Ongley E. 1996: Water Quality Monitoring – A Practical Guide to the Design and Implementation of Freshwater Quality Studies and Monitoring Programmes; Chapter 13 – Sediment Measurements. In: Richard, B.J.a.B. (éd.). PNUE/OMS.

OSPAR 1999: JAMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Biota. OSPAR Commission.

Parker A., Bergmann H., Heininger P., Leeks G.J., Old G.H. (Eds.) 2007: Sampling of sediments and suspended matter. Sustainable Management of sediments Resources: Sediment Quality and Impact Assessment of Pollutants. Elsevier.

PNUE 2010: Inventories of PCBs the place to start. PEN Magazine. PNUE.

Quevauviller P., Maier E.A., Griepink B. (Eds.) 1995: Quality Assurance For Environmental Analysis. Method Evaluation within the Measurements and Testing Programme (BCR). Elsevier Science B.V. Amsterdam, Amsterdam.

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.

Robertson L.W., Hansen L.G. (Editors 2001): PCBs: Recent Advances in Environmental Toxicology and Health Effects. University Press of Kentucky, ects. University Press of Kentucky, ISBN 0-8131-2226-0.

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., Koblizkova M., Klanova J. 2010b: Calibration of Silicone Rubber Passive Samplers: Experimental and Modeled Relations between Sampling Rate and Compound Properties. *Environ. Sci. Technol.* 44, 362–367.

Schmid P., Bogdal C., Blüthgen N., Anselmetti F.S., Zwyssig A., Hungerbühler K. 2011: The missing piece: sediment records in remote mountain lakes confirm glaciers being secondary sources of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 45, 203–208.

Schmid P., Gujer E., Degen S., Zennegg M., Kuchen A., Wüthrich C. 2002: Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in food of animal origin. The Swiss dioxin monitoring program. *J. Agric. Food Chem.* 50, 7482–7487.

Schmid P., Zennegg M., Holm P., Pietsch C., Brühschweiler B., Kuchen A., Staub E., Tremp J. 2010: Polychlorobiphényles (PCB) dans les eaux en Suisse. Données concernant la contamination des poissons et des eaux par les PCB et les dioxines: évaluation de la situation. In: Office fédéral de l'environnement (éd.), Connaissance de l'environnement n° 1002. Office fédéral de l'environnement OFEV, Rerne

Smedes F., Geertsma R.W., van der Zande T., Booij K. 2009: Polymer-Water Partition Coefficients of Hydrophobic Compounds for Passive Sampling: Application of Cosolvent Models for Validation. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7047–7054.

Smedes F. 2007: Chapter 19 Monitoring of chlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by passive sampling in concert with deployed mussels. pp. 407–448.

Södergren A. 1987: Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms. *Environ. Sci. Technol.* 21, 855–859.

Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld, A.T.C., Brunstrom B., Cook P., Feeley M., Giesy J.P., Hanberg A., Hasegawa R., Kennedy S.W., Kubiak T., Larsen J.C., van Leeuwen, F.X.R., Liem, A.K.D., Nolt C., Peterson R.E., Poellinger L., Safe S., Schrenk D., Tillitt D., Tysklind M., Younes M., Waern F., Zacharewski T. 1998: Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspect.* 106, 775–792.

Van der Voet J. 2008: Passive sampling of polar compounds: development of a performance reference system. Département de chimie environnementale, département de toxicologie environnementale Toxicology. EPF, Zurich, p. 64.

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. *J. Environ. Monit.* 10, 119 -128.

Vermeirssen, E.L.M., Bramaz N., Hollender J., Singer H., Escher B.I. 2009: Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides – evaluation of three ChemcatcherTM configurations. *Water Research* 43, 903–914.

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. *Environ. Sci. Technol.* 46, 6759–6766.

Vrana B., Mills G.A., Allan I.J., Dominiak E., Svensson K., Knutsson J., Morrison G., Greenwood R. 2005: Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trac-Trends Anal. Chem.* 24, 845–868.

Zennegg M., Kohler M., Hartmann P.C., Sturm M., Gujer E., Schmid P., Gerecke A.C., Heeb N.V., Kohler H.-P.E., Giger W. 2007: The historical record of PCB and PCDD/F deposition at Greifensee, a lake of the Swiss plateau, between 1848 and 1999. *Chemosphere* 67, 1754–1761.

> Répertoire

Abréviations

ASF

Extraction accélérée par solvant (en anglais *accelerated solvent extraction*), sous pression et à température élevée.

RCF

Facteur de bioconcentration

CIPR

Commission internationale pour la protection du Rhin

СM

Concentration maximale en dioxines et composés de type dioxine dans le poisson aux termes de l'OSEC. Les valeurs concordent avec les teneurs maximales définies au sein de l'UE (voir plus bas).

CO

Carbone organique

COD

Carbone organique dissous

Congénère

Composé caractérisé par le nombre et la position des substituants du chlore au sein d'une classe présentant la même structure de base, p. ex. PCB, PCDD, PCDF

COT

Carbone organique total

CT

Carbone total

dI-PCB

PCB de type dioxine, désignés également dans la littérature spécialisée par le terme de PCB coplanaires (PCB 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 et 189)

Eawag

Institut fédéral pour l'aménagement, l'épuration et la protection des eaux

Empa

Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche

GC/HRMS

Chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse à haute résolution (en anglais *high resolution mass spectrometry*)

GC/MS

Chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse

GPC

Chromatographie par perméation de gel

HΔP

Hydrocarbures aromatiques polycycliques

HUC

Composé organique hydrophobe (peu soluble dans l'eau)

HRMS

Spectrométrie de masse à haute résolution (en anglais *high resolution mass spectrometry*)

i-PCB

PCB indicateur (PCB 28, 52, 101, 138, 153 et 180 ou leur valeur cumulée)

LDPE

Polyéthylène à basse densité (en anglais low density polyethylene)

log Kow

Coefficient de partage octanol-eau

MS

Matière sèche

ng

Nanogramme (1 ng = 10^{-9} g = 0,000000001 g)

OED/GBL

Office des eaux et des déchets du canton de Berne / Laboratoire de la protection des eaux et du sol

OFEV

Office fédéral de l'environnement

OMS

Organisation mondiale de la santé

OSEC

Ordonnance sur les substances étrangères et les composants (ordonnance du DFI sur les substances étrangères et les composants dans les denrées alimentaires, RS 817.021.23)

PCE

Polychlorobiphényles

PCDD

Dibenzo-p-dioxines polychlorées

PCDD/

Groupe des dibenzo-p-dioxines polychlorées et des dibenzofuranes, communément réunis sous le terme générique de «dioxines»

PCDE

Dibenzofuranes polychlorés

> Répertoire 53

PDMS

Polydiméthylsiloxane (silicone méthyle)

PF

Poids frais

pq

Picogramme (1 pg = 10^{-12} g = 0,00000000001 g)

PNIIF

Programme des Nations Unies pour l'environnement

POCIS

Échantillonneur intégratif de composés organiques polaires (en anglais *polar organic chemical integrative sampler*)

POP

Polluants organiques persistants

PR

Composés de référence et de performance

Récepteur AhR

Le récepteur aux hydrocarbures aromatiques est une protéine contenue dans le cytosol des cellules de vertébrés, qui participe à la régulation de l'activité génique en tant que facteur de transcription. Après liaison du congénère du PCDD/F ou du dI-PCB et séparation des autres protéines associées au récepteur AhR, le complexe dioxine/récepteur migre vers le noyau cellulaire pour se lier à certaines séquences ADN, les *dioxin responsive elements* (DRE) ou *éléments de réponse à la dioxine*, entraînant une activation de la transcription ADN et une expression accrue de diverses protéines comme l'enzyme cytochrome P 450 1A1 ou 1B1.

SPME

Dispositif de membrane semi-perméable (en anglais *semi-permeable membrane device*)

TCDF

Tétrachlorodibenzo-furane

TEF

Facteur d'équivalence toxique

Teneur maximale UE

Jusqu'en 2011: 8 pg TEQ- $0MS_{1998}$ /g PF pour le poisson en général et 12 pg TEQ- $0MS_{1998}$ /g PF pour l'anguille; depuis 2012: 6,5 et 10 pg TEQ- $0MS_{2005}$ /g PF. Ces valeurs concordent avec les concentrations maximales admises en Suisse.

TEQ

Équivalent toxique (ou concentration en équivalents toxiques), calculée en tant que somme des concentrations mesurées des divers congénères de PCDD et de PCDF, ou de PCDD, de PCDF et de dI-PCB, multiplié par le TEF-OMS

TEQ-OMS ou TEQ-OMS₁₉₉₈

TEQ proposé en 1998 par l'OMS pour les PCDD, les PCDF et les dI-PCB (van den Berg et al. 1998)

TEQ-OMS₂₀₀₅

TEQ calculé à la base des TEF remaniés en 2005 par l'OMS, pris en compte depuis 2012 pour la détermination de la teneur maximale

Figures

Fig. 1		
--------	--	--

Formule structurale des PCB et des dioxines; numérotation des positions (nomenclature UICPA)

Fig. 2

Principales voies d'apport des polluants (POP, p. ex.) dans les systèmes aquatiques

Fig. 3

Voies d'apport et équilibre de distribution des PCB et de substances hydrophobes apparentées dans les systèmes aquatiques

Fig. 4

Prélèvement d'échantillons de sédiments selon Kralik (1999)

Fig. 5

Échantillonnage des sédiments recommandé par les cantons de BE/BL/JU (méthode décrite dans le présent rapport)

Fig. 6

Les PCB se répartissent entre la phase aqueuse et le capteur passif. Les constantes d'accumulation et de désorption (K_{WPDMS} et k_{PDMSW}) déterminent la cinétique du processus

Fig. 7

Les coefficients de partage des PCB entre la phase aqueuse et le capteur passif K_{PDMSW} correspondent approximativement au coefficient de partage octanol-eau log K_{OW}

Fig. 8

Cinétique de la répartition des PCB entre la phase aqueuse et le capteur passif

Fig. 9

La constitution d'un biofilm sur un capteur passif (SPMD ici) peut réduire sensiblement l'accumulation de substances hydrophobes

Fig. 10

Rapport entre la concentration dissoute (C_W) et la concentration totale (C_{tot}) par rapport au coefficient de partage octanol-eau (log K_{OW})

14

19

20

22

22

24

25

25

27

28

Fig. 11 Résistance totale à l'accumulation des PCB dans le PDMS	29	Fig. 25 Extraction soxhlet de capteurs passifs en PDMS. Les extraits, pour certains colorés en vert par la chlorophylle des algues qui	
Fig. 12 Le taux d'échantillonnage augmente avec la vitesse		recouvraient le capteur, sont bien visibles	40
d'écoulement	29	Fig. 26 Capteurs passifs en PDMS dans un extracteur soxhlet de	
Fig. 13 Barre de fixation en acier profilé de 50 cm, percée de six		250 ml	40
trous, destinée à accueillir au maximum deux capteurs passifs	32	Fig. 27 Purification parallèle par chromatographie sur minicolonnes de	
Fig. 14 Deux capteurs passifs en PDMS montés, avant leur installation		gel de silicate surmontées de réservoirs de 10 ml de solvant	41
dans le cours d'eau	33	Fig. 28 Seau à cendres en acier galvanisé (Bauhaus)	41
Fig. 15 Grand extracteur soxhlet avec ballon de 2 l, destiné au traitement préalable d'un maximum de six capteurs passifs en PDMS à l'aide d'acétate d'éthyle et de méthanol	33	Fig. 29 Tamis métallique (63 μm) avec des spatules métalliques arrondies aux angles	42
Fig. 16	33	Fig. 30	42
Blocs de béton avec barre transversale pour la fixation de deux capteurs au maximum	34	Tamis métallique (63 μm) placé sur une trémie, et récipient collecteur de 5 l	42
Fig. 17 Capteurs passifs en PDMS fixés à une barre transversale ancrée à deux blocs de béton et placés dans la Birse à proximité de Courrendlin	34	Fig. 31 Filtrage d'un échantillon de sédiments à travers un tamis de <0,063 mm directement dans un récipient en verre de 5 l	43
Fig. 18 Fixation d'un capteur passif en PDMS à une barre transversale montée entre deux supports en métal (ici de vieux sabots de frein récupérés sur une locomotive) à l'aide de filins résistant à l'usure et aux déchirures	34	Fig. 32 Résidus de sédiments plus grossiers restés dans le tamis de <0,063 mm une fois les particules fines filtrées	43
Fig. 19	04	Tableaux	
Une tige oblique est placée 30 à 50 cm avant le capteur pour le protéger des algues et des divers matériaux charriés	34	Tab. 1 Facteur d'équivalence toxique (TEF) des PCB et des dioxines	
Fig. 20 Chargement de capteurs passifs en PRC dans un agitateur	36	selon l'OMS Tab. 2	14
Fig. 21		Caractéristiques environnementales des dioxines et des PCB	16
Teneur moyenne en PRC des capteurs passifs chargés, en ng/capteur	37	Tab. 3 Distribution de la grosseur des particules (échelle de	00
Fig. 22 Anémomètre «Mini Air 20» de l'entreprise Schiltknecht Messtechnik AG, à Gossau	38	Wentworth) Tab. 4 Schéma de dilution pour le chargement en PRC des capteurs	20
Fig. 23 Après récupération, les capteurs sont placés dans des flacons Sovirel de 250 ml fermés et étiquetés	38	passifs en PDMS	36
Fig. 24			
Colonisation d'un capteur placé en juin 2010 dans la Birse, par des larves d'insectes avec leurs cocons, probablement des simulies	39		
omano	00		