



HAL
open science

Développement et utilisation d'échantillonneurs passifs de type DGT pour la surveillance de la qualité de la ressource en eau vis-à-vis des micropolluants

Juliette Rougerie

► **To cite this version:**

Juliette Rougerie. Développement et utilisation d'échantillonneurs passifs de type DGT pour la surveillance de la qualité de la ressource en eau vis-à-vis des micropolluants. Sciences de la Terre. Université de Limoges, 2022. Français. NNT : 2022LIMO0093 . tel-03855573

HAL Id: tel-03855573

<https://theses.hal.science/tel-03855573>

Submitted on 16 Nov 2022

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

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

Université de Limoges

École Doctorale Sciences et Ingénierie (SI)

E2Lim, UR 24 133

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges

Eau, Sol, Environnement

Présentée et soutenue par

Juliette ROUGERIE

Le 3 octobre 2022

Développement et utilisation d'échantillonneurs passifs de type DGT pour la surveillance de la qualité de la ressource en eau vis-à-vis des micropolluants

Thèse dirigée par Gilles GUIBAUD et Rémy BUZIER

JURY :

Rapporteurs

M. Gabriel BILLON

Professeur

Université de Lille

M. Jean-Marie MOUCHEL

Professeur

Sorbonne Université

Examineurs

M. Rémy BUZIER

Maître de Conférences

Université de Limoges

Mme. Véronique DELUCHAT

Professeur

Université de Limoges

M. Gilles GUIBAUD

Professeur

Université de Limoges

M. Jean-Pierre REBILLARD

Chef de service

Agence de l'Eau Adour-
Garonne

Invité

M. Stéphane SIMON

Maître de Conférences

Université de Limoges



Remerciements

Ce manuscrit est l'aboutissement de trois années de travail ayant impliqué de nombreuses personnes que je souhaite remercier.

Je tiens tout d'abord à sincèrement remercier mes encadrants, Gilles GUIBAUD, Rémy BUZIER et Stéphane SIMON pour la confiance qu'ils m'ont accordée et leur précieux accompagnement tout au long de cette thèse. On ne comptera pas le nombre d'années en réalité depuis lesquelles j'apprends à vos côtés, merci pour l'exemple que vous me donnez. Je vous remercie également des opportunités que vous m'avez offertes et que l'on a partagées (congrès, encadrement de projets étudiants, organisation du Workshop, Nuit Européenne des chercheurs, ...). Gilles, merci pour ton soutien et ta vision globale sur mon travail qui m'a très souvent permis de prendre du recul (rien ne vaut les discussions de couloirs improvisées !). Rémy et Stéphane, merci pour votre disponibilité sans faille, vos retours avisés sur mon travail et nos nombreuses discussions scientifiques qui ont toujours été un vrai moteur pour continuer d'avancer. Rémy, merci pour ta bienveillance, tu m'as toujours encouragée et a grandement contribué à améliorer ma confiance en moi. Stéphane, merci pour ton partage d'expérience (bien souvent je ne te demandais que quelques minutes et plus d'une heure s'écoulait...), ces discussions m'étaient précieuses et j'espère qu'elles dureront encore longtemps. Merci aussi pour ton humour notamment en période de confinement (il fallait bien prendre des nouvelles de la « jeune vieille » que je suis). Je sors grandie de ces trois ans à vos côtés où j'ai pu évoluer en confiance et je vous en suis très reconnaissante. Ce sera toujours un plaisir de travailler avec vous.

Je remercie par ailleurs le reste de l'équipe Échantillonnage Passif ayant contribué à ces travaux de thèse. Merci à Sophie LISSALDE et à Robin GUIBAL de m'avoir initiée à l'analyse des micropolluants organiques. Sophie, je garderai un excellent souvenir de mon premier congrès en présentiel à tes côtés. Robin, merci pour ta bonne humeur et tes passages dans le bureau qui nous ont toujours remontés le moral. Et bien sûr un immense merci à Rachel MARTINS de BARROS sans qui cette aventure n'aurait pas été la même (j'y reviendrai...).

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres du jury pour le temps et l'attention qu'ils ont consacrés à ce travail. Merci à Gabriel BILLON (Université de Lille) et à Jean-Marie MOUCHEL (Sorbonne Université) d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse et merci à Véronique DELUCHAT (Université de Limoges) et à Jean-Pierre REBILLARD (Agence de l'eau Adour-Garonne) pour l'avoir examiné. Leur retour positif et les échanges lors de la soutenance sont gratifiants.

Ces trois années ont également été l'occasion de m'initier à l'enseignement. Je remercie l'équipe pédagogique du département Chimie de la Faculté des Sciences et Techniques (Isabelle, François, Rémy, Sylvie, ...) et l'équipe du Scientibus (Dominique, Frédéric(s), Robin, Sylvia, Marc, ...) pour leur bienveillance et leur accompagnement.

La thèse est également une belle aventure humaine et j'adresse évidemment un grand merci à tous les membres de E2Lim pour leur accueil et à la toute récente cellule événementielle qui contribue encore davantage à la belle ambiance au labo ! Karine, merci pour tout ce que tu fais pour nous au quotidien, pour ton énergie à toute épreuve et pour m'avoir accompagnée sur mes premiers TP (qui se sont très bien déroulés malgré des daphnies qui avaient décidé de ne pas éclore !). Lourdes, je me souviendrai longtemps de notre mission taxi à l'aéroport de Limoges. Manue, merci pour nos sorties sur le Plateau de Millevaches, j'en garderai de très bons souvenirs (même de nos galères, on ne reparlera pas des guêpes...) ! Patrice, merci pour ta gentillesse, tes conseils et ton partage d'expérience sur l'analyse des métaux. François, merci pour m'avoir accompagnée les premiers mois sur la fin du projet Alu et pour la confiance que tu m'as accordée pour l'enseignement. Valentin, merci pour les discussions partagées (récemment sur « comment organiser un bon pot de soutenance ? »). Plus largement, un merci plus que chaleureux à tous ceux que j'ai régulièrement croisés : Julie, Véronique, Isabelle, Mélodie, Matthias, Marion, Pauline, Malgorzata, Thibaut, Claire, Marine et j'en oublie... pour

les conversations du quotidien et tous les bons moments partagés (pauses thé et déjeuner, barbecues, week-end au ski, repas de Noël, réunions de rentrée, ...).

Merci également aux anciens et actuels doctorants pour les partages d'expérience et à toutes celles et ceux qui ont fait du « bureau du fond » un lieu de travail (et de décompression) idéal ! Anne-Lise, je te serai toujours reconnaissante de tes conseils à mes débuts et de ta patience face à la multitude de mes questions ! Delphine, un immense merci pour avoir si bien organisé ma soutenance et pour ton soutien les derniers mois, je te souhaite une encore plus belle fin de thèse (tu n'échapperas pas à une jolie affiche !). Thomas, Flora, merci pour votre bonne humeur, je garderai un très bon souvenir de votre passage dans le bureau et je vous souhaite le meilleur pour vos thèses à Poitiers. Et bien sûr, merci Rachel... mais comment te remercier en quelques lignes de tout ce que tu m'apportes au quotidien ? J'ai eu une chance incroyable de pouvoir partager cette expérience avec toi de A à Z. Quoi de mieux que de partager son bureau, ses questions, ses réussites et ses doutes avec une véritable amie ? Un binôme à toutes épreuves qui se comprend sans se parler (même à la belote ! et même s'il faut avouer qu'il est difficile de ne pas débriefer autour d'un thé si on ne s'est pas croisée de la journée...). Merci tout simplement d'avoir toujours été là, au labo et en dehors. L'aventure ne s'arrête pas ici heureusement et je nous souhaite d'en partager encore de très nombreuses (il dit quoi notre horoscope pour l'année prochaine au fait ?) !

Enfin, le soutien de mes proches aura été essentiel pendant cette thèse. Merci à ma famille de m'avoir toujours encouragée même si, malgré mes multiples tentatives d'explication, il vous était souvent difficile de mettre des mots sur ce que je « recherche ». Vous avoir à mes côtés le jour de ma soutenance m'a rendue fière et très heureuse. Merci également à ma belle-famille (ma deuxième famille en réalité) et à mes amis de m'avoir soutenue dans cette aventure. Merci à tous de m'avoir permis de décompresser lors de week-end/vacances festifs, souvent sportifs et toujours gourmands. Enfin, je ne sais pas si j'arriverai un jour à assez remercier Arthur, celui qui partage ma vie depuis déjà de nombreuses années. Merci de m'avoir toujours encouragée et supportée (surtout ces derniers mois...) et de la force que tu me donnes au quotidien. Une étape de plus que nous avons franchie ensemble haut la main.

À tous, MERCI !

Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



Table des matières

REMERCIEMENTS	5
DROITS D'AUTEURS	7
TABLE DES MATIERES	9
TABLE DES ILLUSTRATIONS	13
TABLE DES TABLEAUX	15
LISTE DES ABREVIATIONS	17
INTRODUCTION	19
CHAPITRE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	21
I.1. PROBLÉMATIQUE ET SURVEILLANCE DES MICROPOLLUANTS DANS LA RESSOURCE EN EAU	21
I.1.1. <i>Présence et problématique des micropolluants</i>	21
I.1.1.1. Les micropolluants inorganiques	21
I.1.1.2. Les micropolluants organiques	24
I.1.2. <i>Méthode actuelle de surveillance</i>	25
I.1.3. <i>Une méthode complémentaire : l'échantillonnage passif</i>	27
I.1.3.1. Présentation générale	27
I.1.3.2. Principe de fonctionnement	28
I.1.3.3. Différents types d'échantillonneurs passifs	29
I.2. LA DGT COMME OUTIL POTENTIEL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITÉ DES EAUX	30
I.2.1. <i>Présentation de la DGT</i>	30
I.2.1.1. Principe de fonctionnement	30
I.2.1.2. Caractéristiques des différentes couches	32
I.2.2. <i>Mise en œuvre de la DGT en milieu naturel</i>	36
I.2.2.1. Détermination des paramètres de fonctionnement	36
I.2.2.2. Influence des facteurs environnementaux sur la mesure par DGT	39
I.2.3. <i>Utilisation de la DGT en réseaux de surveillance</i>	44
I.2.3.1. Pour le suivi des métaux/métalloïdes	44
I.2.3.2. Pour le suivi des micropolluants organiques	47
CHAPITRE II. MATÉRIELS ET MÉTHODES	49
II.1. COMPOSÉS ÉTUDIÉS, MATÉRIEL ET RÉACTIFS UTILISÉS, MÉTHODES D'ANALYSE	49
II.1.1. <i>Caractéristiques des composés étudiés</i>	49
II.1.2. <i>Spécificités et précaution d'emploi des matériels et réactifs utilisés</i>	50
II.1.3. <i>Analyse des composés étudiés</i>	52
II.1.3.1. Analyse multi-élémentaire par ICP-MS	52
II.1.3.2. Analyse de l'aluminium par ET-AAS	53
II.1.3.3. Analyse des pesticides neutres et métabolites par LC-Q-TOF	53
II.1.3.4. Contrôle et assurance qualité	54
II.2. PRÉPARATION ET TRAITEMENT DES DISPOSITIFS DGT	55
II.2.1. <i>Configuration des dispositifs DGT</i>	55
II.2.2. <i>Préparation des gels</i>	56
II.2.2.1. Procédure générale	56
II.2.2.2. Spécificités de la préparation gels en polyacrylamide	57
II.2.2.3. Spécificités de la préparation des gels en agarose	58
II.2.3. <i>Montage, démontage et élution</i>	59
II.2.3.1. Montage des dispositifs DGT	59
II.2.3.2. Récupération et élution des gels récepteurs	59
II.2.4. <i>Réalisation de blancs DGT et détermination des LOQ_{DGT}</i>	60
II.3. ÉTUDE PRÉALABLE DES DGT EN CONDITIONS CONTRÔLÉES	61
II.3.1. <i>Détermination des coefficients de diffusion</i>	62
II.3.2. <i>Détermination du profil d'accumulation des DGT</i>	63
II.3.2.1. Préparation et contrôle des solutions d'exposition	63
II.3.2.2. Vérification du respect du modèle de quantification	64

II.3.2.3. Détermination des capacités d'accumulation linéaire	65
II.4. ÉTUDE DES DGT EN MILIEU NATUREL	66
II.4.1. <i>Caractéristiques des eaux étudiées</i>	66
II.4.2. <i>Objectifs d'étude et sélection des sites</i>	69
II.4.2.1. Suivi des métaux/métalloïdes	69
II.4.2.2. Suivi des pesticides neutres et métabolites	69
II.4.3. <i>Conditions de déploiement des DGT</i>	69
CHAPITRE III. ÉVALUATION DE LA DGT POUR LE SUIVI DES METAUX/METALLOÏDES EN RESEAUX DE SURVEILLANCE	71
III.1. AVANT-PROPOS	71
III.2. PUBLICATION: "DIFFUSIVE GRADIENTS IN THIN FILMS (DGT): A SUITABLE TOOL FOR METALS/METALLOIDS MONITORING IN CONTINENTAL WATERBODIES AT THE LARGE NETWORK SCALE."	72
III.2.1. <i>Introduction</i>	73
III.2.2. <i>Materials and methods</i>	74
III.2.2.1. General procedures.....	74
III.2.2.2. Targeted area and metals/metalloids	75
III.2.2.3. DGT preparation.....	78
III.2.2.4. Field strategies for the two different sampling methods	78
III.2.2.5. Sample analysis and limits of quantification	79
III.2.2.6. DGT blanks.....	80
III.2.2.7. Economic study.....	82
III.2.3. <i>Results</i>	83
III.2.3.1. DGT reliability	83
III.2.3.2. Comparison between grab and DGT passive sampling.....	87
III.2.3.3. Economic study.....	90
III.2.4. <i>Implementation of DGT sampling in monitoring networks</i>	91
III.2.4.1. Recommendations for field deployment.....	91
III.2.4.2. Contribution of DGT to water quality evaluations.....	93
III.2.5. <i>Current limits on DGT implementation</i>	93
III.2.5.1. Consideration of DGT contamination	93
III.2.5.2. Limitations linked to water composition	94
III.2.5.3. Network monitoring cost increase	95
III.2.6. <i>Conclusion</i>	96
III.3. CONCLUSION INTERMÉDIAIRE	98
CHAPITRE IV. UTILISATION DE LA DGT POUR LE SUIVI DE L'ALUMINIUM.....	99
IV.1. AVANT-PROPOS	99
IV.2. PUBLICATION: "ALUMINUM SAMPLING BY CHELEX, TITANIUM DIOXIDE AND ZIRCONIUM OXIDE DGT: INFLUENCE OF pH ON ACCUMULATION BEHAVIORS"	101
IV.2.1. <i>Introduction</i>	102
IV.2.2. <i>Materials and methods</i>	104
IV.2.2.1. Materials, reagents and solutions	104
IV.2.2.2. DGT procedures.....	104
IV.2.2.3. pH influence on time-series accumulation.....	105
IV.2.2.4. DGT deployment in natural waters	106
IV.2.2.5. Aluminum measurements.....	107
IV.2.3. <i>Results and Discussion</i>	108
IV.2.3.1. Elution	108
IV.2.3.2. DGT linear accumulation capacities	109
IV.2.3.3. Comparison of binding phases behaviors in natural waters	114
IV.2.3.4. General evaluation of DGT-Zr	116
IV.2.4. <i>Conclusion</i>	117
IV.3. CONCLUSION INTERMÉDIAIRE	118
CHAPITRE V. AMELIORATION DE LA SENSIBILITE DE LA O-DGT POUR LE SUIVI DES MICROPOLLUANTS ORGANIQUES	121
V.1. AVANT-PROPOS	121
V.2. PUBLICATION «SENSITIVITY IMPROVEMENT OF O-DGT FOR ORGANIC MICROPOLLUTANTS MONITORING IN WATERS: FIRST APPLICATION TO NEUTRAL PESTICIDES»	122

V.2.1. Introduction.....	123
V.2.2. Experimental section	125
V.2.2.1. Chemicals	125
V.2.2.2. o-DGT and Lo-DGT assembly.....	125
V.2.2.3. DGT concentration determination	126
V.2.2.4. Calibration parameters	126
V.2.2.5. Time-series accumulation	128
V.2.2.6. Field deployment.....	128
V.2.2.7. Analysis.....	128
V.2.2.8. Quality assurance	129
V.2.3. Results and discussion	131
V.2.3.1. Diffusion coefficients.....	131
V.2.3.2. Elution procedure.....	132
V.2.3.3. Time-series accumulation	134
V.2.3.4. Analytical performances and field validation.....	139
V.2.4. Conclusions.....	141
V.3. CONCLUSION INTERMEDIAIRE	143
DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION	145
1. COMMENT ASSURER UN SUIVI FIABLE DES MICROPOLLUANTS PAR DGT EN RESEAUX DE SURVEILLANCE ?	145
1.1. <i>Garantir l'échantillonnage des composés d'intérêt.....</i>	146
1.1.1. Cas des éléments présents sous plusieurs formes chimiques	146
1.1.2. Cas des composés soumis à un phénomène d'adsorption sur la membrane de protection.....	147
1.2. <i>Assurer une sensibilité suffisante pour le suivi des concentrations environnementales</i>	148
1.2.1. Cas des micropolluants présents à de très faibles concentrations.....	148
1.2.2. Cas des éléments dont la sensibilité de la DGT est limitée par une contamination intrinsèque des dispositifs.....	149
2. QUELLES SONT LES LIMITES A L'INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS PAR DGT DANS LE CADRE DE LA SURVEILLANCE DE LA RESSOURCE EN EAU ?	150
3. CONCLUSION	151
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	153
ANNEXES.....	163

Table des illustrations

Figure I.1 : Représentation de la spéciation d'un métal M dans un système aquatique.....	22
Figure I.2 : Solubilité de l'aluminium en équilibre avec $Al(OH)_3(s)$	23
Figure I.3 : Illustration de l'évolution de la contamination réelle en micropolluants en milieu naturel et des concentrations obtenues par échantillonnage ponctuel et passif.	27
Figure I.4 : Représentation schématique d'un dispositif DGT.....	30
Figure I.5 : Gradient de concentration établi à l'état stationnaire au sein d'un dispositif DGT exposé en solution.	31
Figure I.6: Profil d'accumulation d'un élément dans le gel récepteur d'un dispositif DGT jusqu'à saturation.....	33
Figure I.7 : Impact de la couche limite de diffusion sur le gradient de concentration au sein d'un dispositif DGT exposé en solution.....	40
Figure I.8 : Représentation des voies de diffusion au sein du dispositif DGT : (a) diffusion parallèle supposée d'après l'Équation I.5 ; (b) diffusion réelle considérant la diffusion latérale aux abords de l'aire d'échantillonnage).	41
Figure II.1 : Représentation schématique de la cellule de diffusion utilisée pour la détermination des coefficients de diffusion.....	62
Figure II.2 : Déploiement des DGT en conditions contrôlées.	64
Figure II.3 : Contexte géologique de la zone d'étude.	67
Figure II.4 : Occupation des sols sur la zone d'étude.....	68
Figure II.5 : Technique de déploiement des DGT dans les cours d'eau : (a) « en drapeau » accrochées à un piquet ou (b) « à plat » fixées sur une dalle de béton posée au fond du cours d'eau.	70
Figure III.1: Seventeen monitoring network stations selected along the Adour-Garonne watershed in the southwestern part of France.	75
Figure III.2: Interpretation of contamination enrichment factors (CEF) determined from different types of DGT blanks.	81
Figure III.3: Contamination enrichment factors between manufacturing, (dis)assembly and field steps for each metal/metalloid and campaign.....	85
Figure III.4: Intrinsic and operational sensitivity improvement factors for each metal/metalloid.....	86
Figure III.5: Example of Cu trend established in Lizonne river with the grab and DGT sampling highlighting the greater variability obtained with grab sampling.	89
Figure III.6: Cost per monitoring campaign for ten metals/metalloids (Al, Zn, Ni, Cd, Cu, Pb, Cr, As, Se and Sb) using grab or passive sampling (2 DGT-Ch and 2 DGT-Zr): (a) Total cost for a network with three or ten stations; (b) cost distribution for a three-station network using DGT monitoring; and c) cost distribution for a ten-station network using DGT monitoring.	90
Figure III.7: Recommendations for DGT field deployment.	92

Figure IV.1: Charge of Al species and global charge of each binding phase according to pH.....	103
Figure IV.2: Accumulated mass of Al as a function of time at pH 4.1 ± 0.1 (a); 5.3 ± 0.1 (b) and 8.6 ± 0.1 (c).....	111
Figure IV.3: Zeta potential variation with pH for a zirconium oxide binding gel.....	113
Figure IV.4: Concentration of Al obtained by filtration, ultrafiltration and DGT in natural waters....	115
Figure IV.5: Coloration of the zirconium oxide binding gel at different stages of the deployment in the natural waters M and R.....	116
Figure IV.6 : Domaine de fonctionnement des DGT-Ch et des DGT-Ti pour l'aluminium en fonction du pH du milieu d'exposition, du produit $C_{DGT.t}$ (à 20 °C) et des capacités linéaires d'accumulation des DGT (μg).....	119
Figure V.1: o-DGT and Lo-DGT configuration.....	126
Figure V.2: Ratio of concentrations after and before soaking with a Lo-DGT holder or after and before filtration through a PTFE syringe filter.....	130
Figure V.3: Typical example of cumulative elution yield from Lo DGT depending on the number of MeOH additions.....	132
Figure V.4: Elution factors and recovery factors including the evaporation step obtained by Lo-DGT and o-DGT.....	133
Figure V.5: Typical examples of time-series accumulation by Lo-DGT and o-DGT.....	135
Figure V.6: Ratio of accumulation regression slopes of Lo-DGT to o-DGT.....	135
Figure V.7: Slope deviation between experimental and predicted profiles during o-DGT and Lo-DGT time-series accumulation.....	137
Figure V.8: Slope deviation between experimental and predicted profiles during o-DGT and Lo-DGT time-series accumulation as a function of the $\log K_{ow}$ of the studied compounds.....	137
Figure V.9: Mean of sampling rates values (R_s) for all studied compounds as a function of sampling area for different DGT-based samplers.....	138
Figure V.10: Concentration of pesticides and metabolites (C_w) determined by Lo-DGT and o-DGT in the rivers A and B compared to the LOQ for a 14-days field deployment.....	140

Table des tableaux

Tableau I.1 : Coefficients de diffusion ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) à 25 °C déterminés dans la littérature pour des métaux/métalloïdes au sein d'un gel diffusif en polyacrylamide en utilisant une cellule de diffusion (D_{cell}) ou par exposition de DGT (D_{eff}).....	38
Tableau I.2 : Exemple de valeurs de blancs DGT obtenus pour un gel récepteur à base de Chelex....	45
Tableau I.3 : Études de la DGT comme outil de surveillance des métaux/métalloïdes en eaux douces naturelles.....	47
Tableau II.1 : Liste et caractéristiques des 24 pesticides neutres et métabolites étudiés.....	49
Tableau II.2 : Appareils, matériels et réactifs utilisés pour la préparation et le suivi des solutions d'exposition et pour la préparation et le traitement des DGT.....	50
Tableau II.3 : Limites de quantification ($\text{LOQ}_{\text{instrumentales}}$) de l'ICP-MS pour les dix métaux/métalloïdes étudiés.	53
Tableau II.4 : Gradient d'élution appliqué lors de l'analyse des pesticides neutres et métabolites utilisant (A) de l'EUP et (B) du MeOH avec 0,1 % d'acide formique et 5 mmol.L ⁻¹ de formiate d'ammonium.....	53
Tableau II.5 : Paramètres de la source MS/MS pour le mode d'ionisation positive.....	54
Tableau II.6 : Temps de rétention, masse molaire, étalon interne et $\text{LOQ}_{\text{instrumentale}}$ des 24 pesticides neutres et métabolites étudiés.	54
Tableau II.7 : Nature des différentes couches des dispositifs DGT étudiés.....	55
Tableau II.8 : Épaisseur des écarteurs utilisés pour la polymérisation des gels diffusifs et récepteurs en polyacrylamide et en agarose et épaisseurs finales des gels.....	57
Tableau II.9 : Procédures d'élution des différents gels récepteurs.	59
Table III.1: Sites characteristics and sites physical and chemical parameters.....	76
Table III.2: Diffusion coefficients and elution factors used in this study.	79
Table III.3: Mean limits of quantification determined for grab ($\text{LOQ}_{\text{instrumental}}$) and DGT sampling (LOQ_{DGT} and $\text{LOQ}_{\text{DGT field}}$).....	80
Table III.4: Details of the cost per item used in the economic study.....	82
Table III.5: Mean \pm standard deviation ratios of the overall contamination in DGT field blanks on the LOQ_{DGT} for metals/metalloids during the six campaigns.....	83
Table III.6: DGT performances: Relative contamination magnitude (average amounts accumulated in field blanks compared to the amounts accumulated in river-exposed DGTs) and field repeatability (relative deviation obtained between each DGT duplicate exposed to the river).	84
Table III.7: Comparison between grab and passive sampling: Quantification frequency and site concentration trend estimation according to the metals/metalloids.....	88
Table IV.1: Characteristics of the natural waters studied.....	106

Table IV.2: Diffusion coefficients of aluminum from the literature (D, adjusted to 25 °C) selected for each studied water.....	108
Table IV.3: Aluminum speciation according to pH in NaNO ₃ solutions, determined by Visual MINTEQ.	109
Table IV.4: Accumulated masses of Al (μg) by each type of DGT during exposition in the natural waters M and R.	114
Table V.1: Physicochemical characteristics of the studied rivers A and B measured by grab sampling at the deployment and removal of the DGT devices.	128
Table V.2: Diffusion coefficients ($\times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 20 °C) in agarose diffusive gel determined in this study by the diffusion cell method compared to the literature data.	131
Table V.3: LOQ of pesticides and metabolites for o-DGT and Lo-DGT for a conventional 14-days deployment at 19 °C including an evaporation step of the eluates before analysis.....	139

Liste des abréviations

AFNOR	Association française de normalisation
CEF	Contamination enrichment factor
CGDD	Commissariat général au développement durable
CLD	Couche limite de diffusion
DBL	Diffusive boundary layer
DCE	Directive-cadre sur l'eau
DEA	Atrazine-déséthyl
DGT	Diffusive gradients in thin films
DIA	Atrazine-déisopropyl
DOC	Dissolved organic carbon
ET-AAS	Spectrométrie d'absorption atomique électrothermique
EUP	Eau ultrapure
ICP-MS	Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif
IUPAC	International union of pure and applied chemistry
LC	Chromatographie liquide
Lo-DGT	Large organic diffusive gradients in thin films
LOQ	Limite de quantification
MES	Matières en suspension
MOPS	3-[N-morpholino]propanesulfonique
NIST	National institute of standards and technology
NQE	Norme de qualité environnementale
o-DGT	Organic diffusive gradients in thin films
PC	Polycarbonate
PES	Polyéthersulfone
POCIS	Polar organic chemical integrative samplers
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
RSD	Relative standard deviation
SD	Standard deviation
TEMED	N,N,N',N'-tétraméthyl-éthylènediamine
TOF	Temps de vol
TWAC	Time weighted average water concentration
UPW	Ultrapure water
US	Bain à ultrasons
WFD	Water framework directive
ZPC	Zero-point charge

Introduction

Les micropolluants présents dans la ressource en eau, qu'ils soient inorganiques (ex : cadmium, plomb, arsenic) ou organiques (ex : pesticides, produits pharmaceutiques), font l'objet d'une surveillance volontaire ou réglementaire en raison de leurs impacts sur les milieux aquatiques et la santé humaine. Cette surveillance permet d'évaluer le niveau de contamination de la ressource en eau mais elle peut également être réalisée afin de comprendre la dynamique des micropolluants pour en définir les sources et limiter leur présence par des moyens d'actions adaptés. Actuellement, la surveillance des eaux naturelles vis-à-vis des micropolluants s'effectue principalement par échantillonnage ponctuel, au travers de l'analyse de prélèvements d'eau généralement effectués à une faible fréquence. Dans le cadre de l'application de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) par exemple, 4 à 12 prélèvements sont réalisés par an. L'échantillonnage ponctuel est reconnu simple et rapide à mettre en œuvre et peu coûteux. Cependant, face aux faibles concentrations environnementales des micropolluants et à leur variabilité temporelle, cette méthode apparaît limitée du fait de sa sensibilité analytique souvent peu satisfaisante malgré les progrès récents des techniques d'analyse et de son manque de représentativité temporelle. Pour pallier ces manques, l'intégration de l'échantillonnage passif, développé au cours des 25 dernières années, est envisagée dans les réseaux de surveillance et soutenue à travers différents documents (ex : directive européenne, normes). L'échantillonnage passif est basé sur l'utilisation de dispositifs capables d'accumuler *in situ* les micropolluants présents dans le milieu aquatique, permettant ainsi de mettre en évidence la présence de composés parfois indétectables par échantillonnage ponctuel. De plus, cet échantillonnage intégratif des micropolluants présents dans la masse d'eau sur plusieurs jours permet de déterminer leurs concentrations moyennes sur la période d'exposition.

Ces travaux de thèse se sont attachés à évaluer le potentiel d'un type d'échantillonneur passif particulier, la DGT (Diffusive Gradients in Thin films), à être utilisé comme un outil de surveillance des micropolluants dans la ressource en eau. Initialement développée par Davison et Zhang en 1994 pour le suivi des métaux et des métalloïdes, la DGT bénéficie d'une large connaissance vis-à-vis de l'échantillonnage de ces éléments. De plus, son intérêt pour le suivi des micropolluants organiques a été démontré plus récemment (Chen et al. 2012), bien que la sensibilité de ce dispositif dans sa configuration actuelle puisse apparaître limitée pour des composés présents à de très faibles concentrations (Chen et al. 2013; Guibal et al. 2017). Toutefois, l'échantillonnage passif par DGT n'est pas encore utilisé dans les réseaux de surveillance.

Ainsi, ces travaux de thèse visent, en s'appuyant sur les connaissances déjà acquises sur le principe de fonctionnement et l'utilisation de la DGT en milieu naturel, à illustrer les manques qui

persistent et à proposer d'éventuelles voies d'amélioration pour l'intégration de la DGT en réseau de surveillance. Ils ont été réalisés à différents niveaux, depuis le laboratoire en conditions contrôlées pour mieux interpréter les données obtenues par les dispositifs, au déploiement en milieu naturel pour évaluer leur capacité de surveillance des concentrations environnementales. Dans un premier temps, la capacité de la DGT à être utilisée comme un outil fiable de surveillance à large échelle et à long terme pour les métaux/métalloïdes, en complément de l'échantillonnage ponctuel, a été étudiée au travers d'un suivi annuel en conditions opérationnelles. La comparaison des deux modes d'échantillonnage ponctuel et passif d'un point de vue scientifique (*i.e.*, type et qualité de l'information apportée par la DGT) mais également technique (*i.e.*, coût, robustesse des dispositifs) a pour objectif d'apporter des recommandations et/ou de souligner d'éventuelles limites à l'intégration de la DGT en réseau de surveillance. Dans un second temps, l'échantillonnage par DGT a été étudié dans le cas d'éléments présentant une spéciation particulière, comme l'aluminium par exemple. En effet, sa présence potentielle dans les eaux naturelles sous différentes formes chimiques aux propriétés contrastées peut fortement impacter son échantillonnage par DGT. Les performances de différentes configurations de DGT ont été comparées vis-à-vis de cet élément particulier afin d'orienter les utilisateurs sur le choix du dispositif le plus adapté selon le site d'étude. Enfin, du fait de leurs faibles concentrations environnementales, le suivi des micropolluants organiques requiert une plus grande sensibilité de la DGT. La sensibilité étant en théorie directement proportionnelle à la surface d'échantillonnage du dispositif, cette dernière a alors été augmentée pour améliorer la surveillance des micropolluants organiques dans la ressource en eau.

L'ensemble de ces travaux, valorisés sous la forme de trois articles, sont présentés dans les Chapitres III, IV et V de ce manuscrit. En amont, sont présentées une synthèse des connaissances sur la problématique des micropolluants dans la ressource en eau et sur leur échantillonnage par DGT (Chapitre I) ainsi que les méthodologies mises en place en laboratoire et en milieu naturel durant ces travaux (Chapitre II). L'ensemble des résultats obtenus sont finalement discutés dans une dernière partie afin de déboucher sur les conclusions de ces travaux de thèse et de proposer quelques perspectives pour de futurs travaux de recherche.

Chapitre I. Synthèse bibliographique

I.1. Problématique et surveillance des micropolluants dans la ressource en eau

I.1.1. Présence et problématique des micropolluants

Les micropolluants sont des substances indésirables qui, même présentes à de très faibles concentrations (de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou inférieur), peuvent avoir un effet négatif sur les milieux naturels et les organismes vivants en raison de leur toxicité. Leur surveillance dans la ressource en eau est nécessaire pour mieux connaître leur niveau de présence et orienter les actions à mener pour prévenir les risques et préserver la qualité des milieux naturels. Elle nécessite néanmoins d'être adaptée aux comportements et caractéristiques de ces différents composés dans les eaux naturelles pour une évaluation du risque pertinente. Deux grandes familles de composés peuvent être distinguées : les micropolluants inorganiques et les micropolluants organiques.

I.1.1.1. Les micropolluants inorganiques

Origine et problématique

Les micropolluants inorganiques sont principalement composés de métaux (ex. cuivre, plomb, zinc) et de métalloïdes (ex. antimoine, arsenic). Les métaux/métalloïdes sont naturellement présents dans les roches et dans les sols du fait de l'altération de ces dernières. Ils peuvent ensuite parvenir dans les milieux aquatiques par des phénomènes naturels tels que l'érosion des sols et les dépôts atmosphériques mais également anthropiques *via* des rejets directs ou diffus. La présence de ces éléments dans la ressource en eau peut représenter une problématique aussi bien pour le milieu naturel que pour les eaux destinées à la consommation humaine. En effet, bien que des métaux/métalloïdes soient qualifiés d'oligoéléments, c'est-à-dire nécessaires au développement des organismes, au-dessus d'une certaine dose, ils peuvent présenter un effet toxique. En général, ils sont présents dans les cours d'eau à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g L}^{-1}$ ou du ng.L^{-1} en fonction des éléments. Ils ne sont pas dégradables par voie biotique ou abiotique mais leurs concentrations peuvent fortement varier dans le temps et dans l'espace en lien avec les conditions physico-chimiques, les saisons (Barringer et al. 2007), le cycle jour/nuit (Drahota et al. 2013) ou les conditions hydrologiques (Rabiet et al. 2015).

Au-delà de la concentration totale d'un élément dans un milieu, il est nécessaire de prendre en compte sa spéciation pour obtenir une meilleure estimation du risque toxicologique (Allen et Hansen, 1996). Selon la définition officielle de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), la spéciation d'un élément correspond à sa distribution parmi ses différentes formes chimiques. Dans les eaux naturelles, la spéciation des métaux/métalloïdes est complexe du fait de la présence de supports

d'adsorption et de ligands variés (**Figure I.1**, Buffle et Chalmers 1988) et de l'influence des paramètres physico-chimiques du milieu comme le pH ou les conditions oxydo-réductrices. Un élément peut se retrouver dans la phase dissoute sous forme d'ion libre hydraté, sous forme d'hydroxydes ou encore complexé à des ligands inorganiques et organiques.

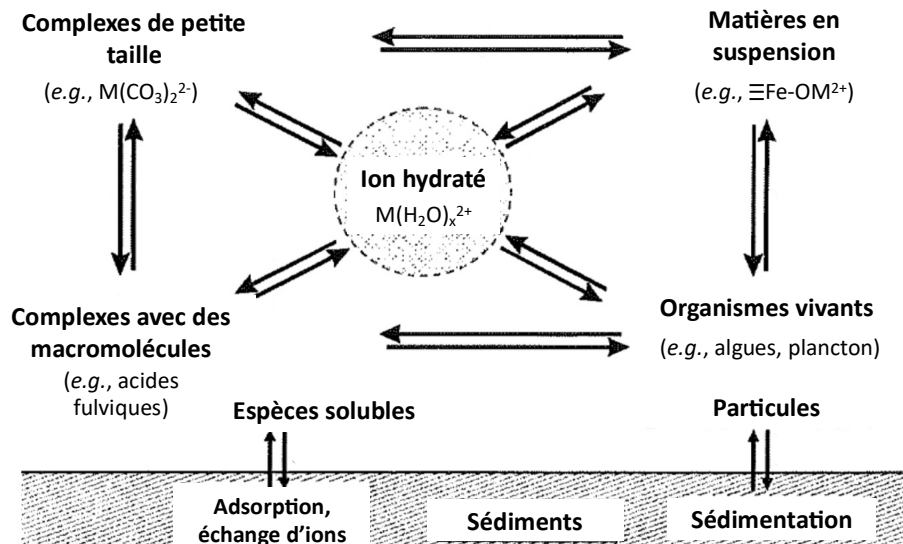


Figure I.1 : Représentation de la spéciation d'un métal M dans un système aquatique. (Traduit de Buffle et Chalmers 1988).

Pour un même élément, chaque espèce chimique peut présenter un effet toxique différent. En effet, toutes les espèces ne sont pas biodisponibles, c'est-à-dire capables de franchir les membranes biologiques des organismes vivants et donc de réagir avec eux. Les espèces sous forme libre et réactives sont généralement considérées comme la fraction la plus biodisponible et par conséquent comme celle présentant un risque toxique plus élevé. La présence de ligands inorganiques et organiques, conduisant à la formation de complexes, peut permettre de réduire la concentration en ion libre des métaux/métalloïdes et donc diminuer leur effet toxique (Templeton, 2015). Néanmoins, la taille et la labilité des complexes sont également des paramètres importants à prendre en compte. Les complexes de petite taille, souvent associés à des ligands inorganiques, et labiles, c'est-à-dire facilement et rapidement dissociables, sont davantage biodisponibles et peuvent donc présenter une toxicité élevée. A l'inverse, les complexes avec la matière organique (ex : substances humiques) généralement plus stables et présentant une plus grande taille sont considérées comme des espèces moins biodisponibles, donc présentant une toxicité moins élevée. La mesure de la spéciation des métaux/métalloïdes dans la ressource en eau représente alors un enjeu primordial pour une évaluation du risque pertinente.

Exemple de l'aluminium

Dans cette thèse, une étude spécifique a été réalisée sur la qualité de la ressource en eau en contexte rural de moyenne montagne. Ces eaux sont particulièrement soumises à la présence naturelle d'aluminium qui représente une problématique en raison du risque toxique qu'il peut avoir sur les espèces aquatiques (Chassard-Bouchaud et al. 1992; Roy et Campbell 1997) et la santé humaine via l'alimentation en eau potable notamment (Exley, 2013).

L'aluminium est le 3^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre (8 %). Cet élément est largement ubiquitaire et sa concentration naturelle dans les milieux aquatiques peut atteindre plusieurs centaines de $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans des contextes naturels ou pollués. Le pH joue un rôle important sur sa concentration totale en solution (**Figure I.2**) du fait de la précipitation de l'aluminium sous la forme $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ entre pH 5,5 et 7,5 (Driscoll et Schecher, 1990). Ainsi, en contexte de moyenne montagne par exemple, l'acidité naturelle des sols liée à la nature granitique du socle géologique, associée aux contraintes environnementales ou anthropiques telles que l'activité forestière, favorise la mobilité de l'aluminium (Guibaud et Ayele 1997). Cet élément peut alors se retrouver dans les eaux de subsurface et dans les cours d'eau à des concentrations proches du mg.L^{-1} (Buzier et al. 2016) de façon régulière ou ponctuelle (Guibaud et Gauthier 2003).

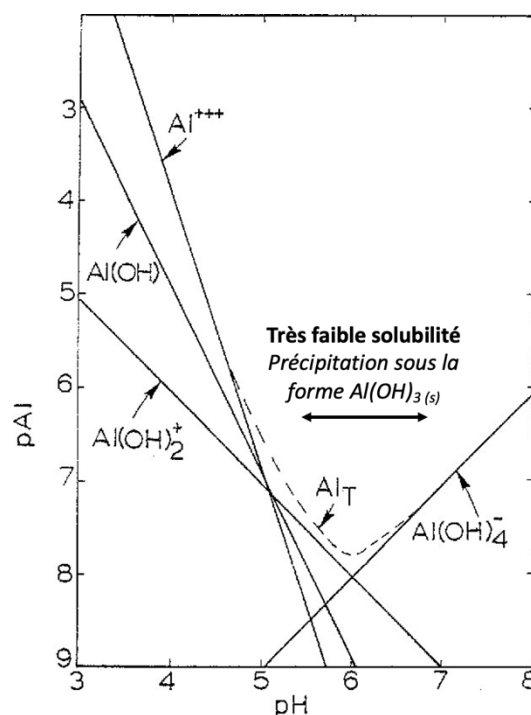


Figure I.2 : Solubilité de l'aluminium en équilibre avec $\text{Al(OH)}_{3(s)}$.
(D'après Driscoll et Schecher 1990, $pAl = -\log [Al]$).

En plus de pouvoir être présent à de fortes concentrations, la spéciation de l'aluminium est particulièrement complexe. Cet élément peut être présent sous plusieurs formes cationiques en conditions acides (Al^{3+} à des pH > 4, Al(OH)^{2+} et Al(OH)_2^+ entre pH 4 et 5,5) et sous forme anionique

($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) pour des pH supérieurs à 7,5 (**Figure I.2**). Les espèces Al^{3+} , AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et les complexes très instables (principalement inorganiques) sont en général reconnus comme les formes étant les plus réactives de l'aluminium et donc les plus toxiques (Gensemer et Playle, 1999). La forme $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ est considérée comme étant moins toxique que les autres formes monomériques de l'aluminium (Wilson, 2011). Comme pour d'autres métaux/métalloïdes, les complexes avec la matière organique favorisent son maintien en solution mais contribuent à diminuer sa toxicité (Roy et Campbell, 1997) en limitant la quantité d'aluminium libre. Ainsi, les contextes acides et peu riches en matière organique sont les plus préoccupants vis-à-vis de cet élément.

I.1.1.2. Les micropolluants organiques

Origine et problématique

Il existe une multitude de micropolluants organiques, pour la plus grande majorité d'origine anthropique, qui peuvent être regroupés en fonction de leurs usages permettant notamment de distinguer les pesticides, les cosmétiques, les agents nettoyeurs ou encore les substances pharmaceutiques. Les micropolluants organiques se retrouvent dans les milieux aquatiques *via* différents processus de transfert tels que par volatilisation, ruissellement/lessivage ou adsorption/désorption. Comme pour les métaux/métalloïdes, les concentrations en micropolluants organiques sont variables dans le temps et l'espace en fonction des zones de rejets ou encore des conditions hydrologiques. De plus, leur comportement dans l'environnement dépendra fortement de leurs caractéristiques physico-chimiques. Par exemple la présence d'un micropolluant organique dans les différentes phases d'un milieu aquatique (eau, sédiments, biote) dépendra de son hydrophobicité. Cette dernière peut être caractérisée par le coefficient de partage entre l'octanol et l'eau (K_{ow}). Il est alors considéré que les composés les plus polaires ($\log K_{ow} < 5$) sont majoritairement présents dans la phase aqueuse et représentent une part significative des micropolluants pouvant être présents dans la ressource en eau. Ainsi, depuis ces dernières années, un intérêt croissant est porté sur l'étude de l'occurrence et du devenir des micropolluants polaires dans les eaux naturelles tels que les pesticides, les composés pharmaceutiques et les hormones (Huntscha et al. 2012). En effet, leur présence est problématique du fait des divers effets toxiques qu'ils peuvent avoir sur les milieux aquatiques et sur la santé humaine même à de très faibles concentrations (Solomon et al. 1996; Stuart et al. 2012; Kim et al. 2017). De plus, les micropolluants organiques ont la particularité d'être sensibles aux dégradations par voie biotique et abiotique pouvant conduire à la formation de sous-produits, appelés métabolites, pouvant présenter eux aussi un effet toxique. Ainsi, la multitude de composés associée à leur faible niveau de contamination rend la surveillance des micropolluants organiques généralement plus difficile que les métaux/métalloïdes. Leur analyse nécessite de disposer de méthodes spécifiques qui puissent permettre leur préconcentration, leur séparation et leur détection.

Exemple des pesticides

Dans cette thèse, les pesticides ont été étudiés comme exemples de micropolluants organiques polaires. Le terme générique de pesticides, ou produits phytosanitaires, regroupe une multitude de composés qui peuvent notamment être répertoriés selon leur usage (ex : les herbicides, les insecticides et les fongicides). En France, près de 500 composés organiques de synthèse sont utilisés comme pesticides (Banque Nationale des Ventes de produits phytopharmaceutiques par les Distributeurs agréés, 2017). Ils sont majoritairement utilisés par l'agriculture mais peuvent également être utilisés par les collectivités ou les gestionnaires de grandes infrastructures. Après leur épandage, une partie des pesticides non absorbée par les plantes peut être transférée vers les masses d'eau superficielles ou souterraines par ruissellement et infiltration.

Du fait de leur mobilité, les pesticides sont largement retrouvés dans la ressource en eau. En France, le rapport du Commissariat Général au Développement Durable de juillet 2013 (« Contamination des cours d'eau par les pesticides en 2011 », CGDD, 2013) fait état d'une contamination généralisée des eaux de surface. Sur 550 composés recherchés, des pesticides ont été détectés sur 93 % des sites étudiés. Parmi les 15 pesticides les plus fréquemment retrouvés figurent par exemple l'atrazine-déséthyl (détecté sur 32 % des sites), le diuron (17 %), l'isoproturon (16 %), le chlortoluron (16 %), l'atrazine (11 %) et le métazachlore (6 %). L'atrazine et le diuron sont pourtant des composés dont l'utilisation a été interdite respectivement en 2003 et en 2008. Du fait de leur persistance, il apparaît donc pertinent d'inclure des composés dont l'utilisation est interdite dans la liste des composés recherchés lors du suivi de la contamination globale en pesticides d'un milieu. Vis-à-vis des niveaux de contamination, selon ce même rapport, près de 70 % des points suivis présentaient une concentration totale moyenne en pesticides inférieure à $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Ainsi, pour chaque pesticide, des concentrations de l'ordre du ng.L^{-1} ou inférieures sont couramment enregistrées, donc généralement bien plus faibles que les concentrations en métaux/métalloïdes.

I.1.2. Méthode actuelle de surveillance

Pour surveiller la qualité des eaux vis-à-vis des micropolluants, différents réseaux de mesure sont mis en place à plus ou moins large échelle. Dans le cadre de la Directive Cadre européenne sur l'Eau (DCE) par exemple, l'évaluation et la surveillance de la qualité des eaux s'effectue au travers de réseaux de contrôle mis en place à l'échelle nationale. Une liste de substances inorganiques et organiques à surveiller en raison de leur potentiel effet toxique a été établie et est régulièrement mise à jour. L'application de la DCE requiert de comparer les concentrations de ces substances à des Normes de Qualité Environnementales (NQE) établies par une directive fille européenne (Directive 2013/39/UE). Il existe deux types de NQE : la NQE-MA, correspondant à une concentration moyenne annuelle et estimant la toxicité chronique, et la NQE-CMA correspondant à une concentration

moyenne admissible et estimant la toxicité aiguë. Une surveillance efficace de la qualité des masses d'eau implique alors l'utilisation de techniques analytiques performantes, permettant la quantification des composés à l'état de trace et aussi de techniques d'échantillonnage avec des fréquences adaptées.

La surveillance de la qualité des eaux, réalisée en routine sur les réseaux de surveillance, consiste actuellement majoritairement en des prélèvements d'échantillons à un instant t dans la colonne d'eau, appelé échantillonnage ponctuel, et de leur analyse à une fréquence généralement mensuelle. Les analyses sont réalisées sur la fraction dissoute (obtenue par filtration à travers un filtre de $0,45 \mu\text{m}$) pour les métaux/métalloïdes et sur l'eau brute pour les micropolluants organiques. En raison de sa simplicité de mise en œuvre, l'échantillonnage ponctuel est largement utilisé mais peut s'avérer limité quant à la représentativité de la contamination. En effet, l'échantillonnage ponctuel ne permet d'accéder qu'à une image partielle de la qualité de l'eau à un instant donné. Si les prélèvements sont trop éloignés dans le temps et que la concentration dans le milieu varie, les informations obtenues lors d'un suivi peuvent conduire à une image tronquée de l'évolution réelle de la contamination (**Figure I.3**). Pour obtenir une meilleure représentativité temporelle, il serait nécessaire de multiplier le nombre de prélèvements de façon conséquente, ce qui peut être contraignant et coûteux à réaliser en routine. Par ailleurs, la DCE impose des limites de quantification inférieures au tiers des NQE. Certains éléments présentant des NQE à des niveaux extrêmement bas (ex : $2,5 \text{ ng.L}^{-1}$ pour la cybutryne), leur quantification par les techniques de prélèvements et d'analyse classiquement utilisées en routine peut être limitée. Pour améliorer la sensibilité des suivis, il serait alors nécessaire de collecter de grands volumes d'eau et de concentrer les échantillons avant l'analyse pour atteindre des niveaux quantifiables, ce qui rendrait le processus plus coûteux et très lourd à réaliser en routine. Ainsi, la mise en place de méthodologies complémentaires plus sensibles qui intégreraient les fluctuations environnementales des micropolluants pourrait améliorer la qualité de la surveillance des masses d'eau.

Pour répondre à ces besoins, l'utilisation d'un autre mode d'échantillonnage, l'échantillonnage passif, est recommandé depuis quelques années. Son potentiel a été illustré par de nombreuses études et son développement est soutenu au niveau européen (directive fille 2013/39/UE) : « De nouvelles méthodes de surveillance tels que l'échantillonnage passif et d'autres outils sont prometteuses pour une application future, et leur développement doit donc être poursuivi ». Des méthodes normalisées sont développées depuis dix ans avec des lignes directrices données au niveau international (NF EN ISO 5667-23, AFNOR 2011) mais aussi au niveau national (méthode normalisée française NF FD T 90-012, AFNOR 2020).

I.1.3. Une méthode complémentaire : l'échantillonnage passif

I.1.3.1. Présentation générale

L'échantillonnage passif est de plus en plus utilisé ces dernières années pour le suivi des micropolluants dans les milieux aquatiques. Cette méthode est basée sur l'utilisation de dispositifs capables, sans apport d'énergie, d'accumuler les micropolluants présents dans la masse d'eau pendant leur durée d'exposition. La masse accumulée par les dispositifs est plus facilement quantifiable que celle prélevée classiquement par échantillonnage ponctuel conduisant à un abaissement des limites de quantification et donc une meilleure sensibilité analytique de l'ensemble de la méthode. Cette accumulation est d'autant plus intéressante pour les micropolluants présents à de très faibles concentrations dans les eaux naturelles ($< \text{ng.L}^{-1}$) dont la présence est parfois indétectable par les techniques classiques de prélèvement ponctuel et d'analyse en suivi de routine.

L'intérêt de ces dispositifs réside également dans leur capacité à effectuer un échantillonnage intégré des micropolluants permettant de déterminer leurs concentrations moyennes dans la masse d'eau sur la période d'exposition. Le caractère intégratif des échantillonneurs passifs permet ainsi une meilleure représentativité temporelle de la contamination que l'échantillonnage ponctuel (**Figure I.3**), même s'il ne permet pas de mettre en évidence des pics de concentrations, qui sont des informations permettant l'évaluation de la toxicité aigüe (Guibal et al. 2018).

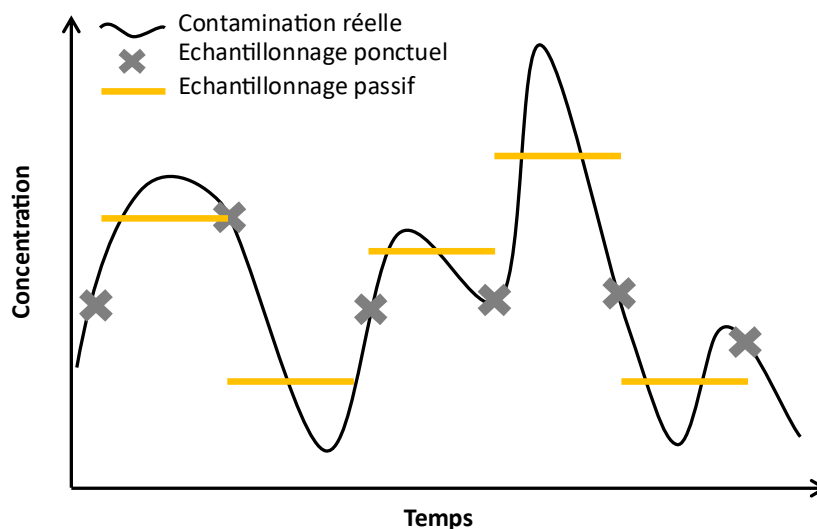


Figure I.3 : Illustration de l'évolution de la contamination réelle en micropolluants en milieu naturel et des concentrations obtenues par échantillonnage ponctuel et passif.

Cependant, les mesures sont souvent dépendantes de la nature des échantillonneurs et des caractéristiques du milieu d'exposition. Des développements sont toujours en cours à l'heure actuelle et peuvent justifier le fait que les échantillonneurs passifs ne sont pas encore utilisés dans un contexte

de surveillance à grande échelle et à long terme. Par ailleurs, les phénomènes de transport et de fixation des composés aux sein des différentes couches de l'échantillonneur conduisent à l'échantillonnage d'une fraction dite « labile ». Cette fraction se distingue alors des concentrations obtenues par analyse des prélèvements sur eau brute (pour les micropolluants organiques) ou filtrée (à 0,45 µm pour les métaux/métalloïdes) classiquement réalisés en suivi de routine ce qui peut représenter un frein à l'interprétation des données.

I.1.3.2. Principe de fonctionnement

Les échantillonneurs passifs sont généralement immergés dans le milieu à étudier pendant quelques jours à un peu plus d'un mois en fonction du type d'échantillonneur choisi, des composés d'intérêt et du niveau de contamination du milieu. Ils sont composés d'une phase réceptrice, présentant une affinité pour les composés d'intérêt et d'une membrane de protection. La technique de l'échantillonnage passif repose sur la diffusion des composés du milieu d'exposition vers la phase réceptrice du dispositif selon la première loi de Fick. En effet, l'existence d'un gradient de concentration entre le milieu échantillonné et les différentes couches de l'échantillonneur entraîne la diffusion des composés présents dans la masse d'eau à travers la membrane de protection jusqu'à la phase réceptrice sur laquelle ils se fixent de manière irréversible. Après exposition, les échantillonneurs sont ramenés en laboratoire et la phase réceptrice est éluée pour analyser la masse de composés accumulée.

Au cours du temps d'exposition, la diffusion des composés vers la phase réceptrice s'effectue de façon proportionnelle à leur concentration dans la masse d'eau. Si par exemple la concentration d'un composé augmente ponctuellement, il va être accumulé de manière plus importante dans l'échantillonneur, et ce sur toute la durée de l'augmentation de la contamination. Ce régime d'accumulation est alors qualifié d'intégratif. À la fin de l'exposition, la masse accumulée dans l'échantillonneur (m) est ainsi directement proportionnelle au temps d'exposition (t) et à la concentration moyenne en solution sur la durée d'exposition (C_w) selon l'**Équation I-1** :

$$m = C_w \times t \times R_s \quad \text{Équation I-1}$$

avec m : la masse de composé accumulée par la phase réceptrice

C_w : la concentration moyenne en composé dans l'eau sur la durée d'exposition

t : la durée d'exposition de l'échantillonneur dans le milieu à étudier

R_s : le taux d'échantillonnage.

Le taux d'échantillonnage (R_s) peut être interprété comme le volume d'eau concentré par l'échantillonneur par unité de temps. Il est propre à chaque type d'échantillonneur passif et dépend

des paramètres environnementaux tels que la température et les conditions hydrodynamiques. Le taux d'échantillonnage doit donc être déterminé en laboratoire dans des conditions semblables au déploiement en milieu naturel avant d'effectuer une mesure.

I.1.3.3. Différents types d'échantillonneurs passifs

De nombreux échantillonneurs passifs ont été développés au cours de ces 25 dernières années permettant l'étude d'une large gamme de composés inorganiques et/ou organiques en fonction de la nature des phases réceptrices et des membranes utilisées. Les plus connus et utilisés pour les métaux/métalloïdes et les micropolluants organiques polaires sont le POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Samplers), le Chemcatcher® et la DGT.

Développé au début des années 2000, le POCIS se compose d'une phase réceptrice en poudre, emprisonnée entre deux membranes de protection maintenues serrées par deux anneaux métalliques. Les composés d'intérêt peuvent diffuser de part et d'autre du dispositif à travers une aire d'échantillonnage totale de 41 à 46 cm². Le POCIS est aujourd'hui l'échantillonneur passif le plus utilisé pour les composés organiques polaires à moyennement polaires ($0 < \log K_{ow} < 4$) (Alvarez et al. 2004). Ce dispositif est par exemple employé pour l'échantillonnage de pesticides (Alvarez et al. 2004), d'hormones (Vermeirssen et al. 2005) et de résidus pharmaceutiques (Togola et Budzinski, 2007).

Le Chemcatcher® se compose d'une phase réceptrice solide et d'une membrane de protection maintenus dans un support en polytétrafluoroéthylène (PTFE) et présente une aire d'échantillonnage d'environ 15 cm². La première application de l'échantillonneur passif Chemcatcher® a été rapportée en 2000 par Kingston et al. Ce dispositif a la particularité d'être adapté aux contaminants organiques (polaires à apolaires, *i.e.*, $1 < \log K_{ow} < 7$) (Kingston et al. 2000) et inorganiques (Persson et al. 2001) en raison des différents matériaux disponibles pour la phase réceptrice et la membrane de protection.

La DGT se compose d'un gel récepteur (phase réceptrice incluse dans un gel), d'un gel diffusif et d'une membrane de protection maintenus dans un support en polypropylène et présente une aire d'échantillonnage de 3,14 cm². La technique DGT a été initialement développée par Davison et Zhang en 1994 pour le suivi des métaux et des métalloïdes. Depuis 2012, la DGT s'est également développée pour l'échantillonnage des composés organiques (Chen et al. 2012) en utilisant des matériaux adaptés conduisant à l'appellation « o-DGT » pour « organic-DGT ». La o-DGT se présente notamment aujourd'hui comme une alternative au POCIS.

I.2. La DGT comme outil potentiel de surveillance de la qualité des eaux

La DGT se distingue des autres échantillonneurs passifs par la présence d'un gel diffusif au sein du dispositif qui contrôle la diffusion des composés présents à la surface de l'échantillonneur jusqu'au gel récepteur. Une relation simple entre la masse de composé accumulée dans le dispositif et la concentration dans le milieu d'exposition peut alors être établie (cf. **Équation I-5** dans la **section I.2.1.1** suivante) en s'affranchissant du taux d'échantillonnage (R_s) au profit d'un coefficient de diffusion (D) beaucoup moins sensible aux conditions du milieu d'exposition. Par rapport aux autres types d'échantillonneurs, il est alors possible d'évaluer la contamination d'un milieu à partir des déploiements de DGT sans recourir à un étalonnage systématique, ce qui représente un avantage considérable. Ainsi, du fait de ses paramètres de calibration indépendants des conditions d'exposition, du modèle simple de quantification sur lequel elle repose et de sa meilleure robustesse aux conditions hydrodynamiques (Buzier et al. 2019), la DGT a été étudiée dans ces travaux de thèse comme potentiel outil de la surveillance de la qualité des eaux vis-à-vis des métaux/métalloïdes et des micropolluants organiques.

I.2.1. Présentation de la DGT

I.2.1.1. Principe de fonctionnement

La technique DGT est basée sur l'immersion d'un dispositif en propylène incluant différentes couches : un gel récepteur (phase réceptrice incluse dans un hydrogel fixant irréversiblement les éléments d'intérêt), un gel diffusif (hydrogel contrôlant le transport des éléments au sein du dispositif), et une membrane de protection ajoutée pour limiter la dégradation des gels et assurer le blocage des particules en suspension (**Figure I.4**). La base du piston et l'empilement des différentes couches sont ensuite enfermés par une bague hermétique, garantissant la diffusion des éléments de la solution vers les couches internes spécifiquement à travers une aire d'échantillonnage définie ($3,14 \text{ cm}^2$).

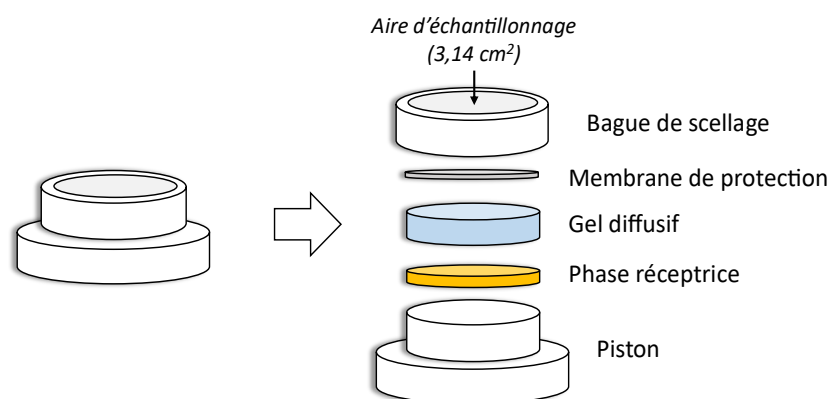


Figure I.4 : Représentation schématique d'un dispositif DGT.

Le modèle de quantification de la DGT repose sur la présence du gel diffusif au sein de l'échantillonneur. Le gel diffusif contrôle le transport des éléments jusqu'au gel récepteur permettant ainsi de déterminer la concentration initialement présente dans la solution étudiée selon les lois de la diffusion. En effet, lors de l'exposition d'un dispositif DGT en solution, un gradient de concentration s'établit de part et d'autre du gel diffusif conduisant rapidement à un état stationnaire (**Figure I.5**). Selon la première loi de Fick appliquée au régime stationnaire et en considérant l'absence d'interaction entre les composés d'intérêt et le gel diffusif, la densité de flux de l'élément à travers le gel diffusif s'exprime selon l'**Équation I-2** suivante :

$$F = \frac{D \times (C_W - C_r)}{\Delta g} \quad \text{Équation I-2}$$

avec D : le coefficient de diffusion du composé à travers le gel diffusif

C_W : la concentration en composé dans la solution d'exposition

C_r : la concentration en composé à l'interface entre le gel diffusif et le gel récepteur

Δg : l'épaisseur du gel diffusif.

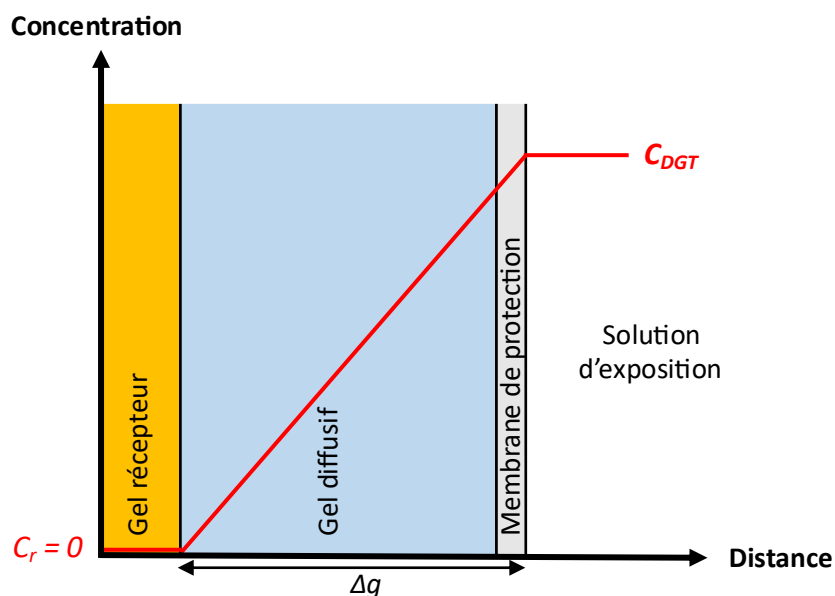


Figure I.5 : Gradient de concentration (en rouge) établi à l'état stationnaire au sein d'un dispositif DGT exposé en solution.

Une des hypothèses prise en compte dans la technique DGT est que la concentration du composé d'intérêt à la surface du gel récepteur, C_r (**Figure I.5**), est considérée comme nulle. Pour respecter cette hypothèse, le gel récepteur doit fixer les composés de manière rapide et irréversible tout au long du temps d'exposition, donc sans jamais atteindre sa saturation. Dans ces conditions, l'**Équation I-2** devient l'**Équation I-3** suivante.

$$F = \frac{D \times C_w}{\Delta g} \quad \text{Équation I-3}$$

La densité de flux de diffusion peut également être définie à partir de la masse de composé accumulée sur le gel récepteur (m), de l'aire d'échantillonnage (A) et du temps de déploiement (t) du dispositif DGT selon l'Équation I-4 suivante.

$$F = \frac{m}{A \times t} \quad \text{Équation I-4}$$

La concentration en solution (C_w) peut alors être exprimée en fonction de la masse accumulée par la DGT (m) et du temps d'exposition (t) en combinant l'Équation I-3 et l'Équation I-4. Cependant, compte-tenu du fait que les concentrations en solution peuvent être variables, C_w n'a pas de réalité physique. Elle est alors appelée C_{DGT} et représente une concentration fictive en solution moyennant les concentrations présentes sur la durée d'exposition de la DGT dans le milieu. Elle est déterminée selon l'Équation I-5 suivante.

$$C_{DGT} = \frac{m \times \Delta g}{D \times A \times t} \quad \text{Équation I-5}$$

La masse accumulée par le gel récepteur (m) est obtenue après élution de celui-ci suivie d'une analyse. L'élution étant rarement totale, un facteur d'élution doit être préalablement déterminé. Le coefficient de diffusion (D) d'un composé au sein du gel diffusif, paramètre clé de la quantification par DGT, doit également être préalablement déterminé. L'épaisseur du gel diffusif (Δg), l'aire d'échantillonnage (A) et la durée d'exposition (t) sont quant à eux des paramètres connus et qui peuvent être contrôlés.

En plus de contrôler la diffusion des composés jusqu'au gel récepteur, il est établi que vis-à-vis des métaux/métalloïdes, le gel diffusif permet uniquement la diffusion des espèces présentes sous forme d'ions libres ou sous forme de petits complexes et/ou facilement dissociables. Il confère ainsi à la DGT la capacité à échantillonner la fraction dite « labile » des métaux/métalloïdes, soit la fraction potentiellement biodisponible (Tusseau-Vuillemin et al. 2007) et donc la plus toxique.

1.2.1.2. Caractéristiques des différentes couches

En fonction des composés d'intérêt et des informations recherchées, il est nécessaire d'adapter la nature des différentes couches des dispositifs DGT afin d'assurer la fixation des composés sur le gel récepteur ou encore de limiter leurs interactions non souhaitées avec le gel diffusif et la membrane de protection.

Le gel récepteur

Pour assurer une accumulation linéaire au cours du temps (**Figure I.6**), le gel récepteur doit fixer les composés d'intérêt de façon rapide et irréversible. Le gel récepteur doit également présenter une capacité d'accumulation suffisante pour ne pas atteindre sa saturation durant l'exposition des DGT qui conduirait à une sous-estimation de la contamination réelle. Chaque type de gel récepteur présente une capacité d'accumulation intrinsèque correspondant au nombre de sites capables d'interagir avec les composés d'intérêt. Il convient néanmoins de distinguer cette capacité d'accumulation intrinsèque et la masse à partir de laquelle l'accumulation linéaire n'est plus observée (Bennett et al. 2011), soit la capacité d'accumulation linéaire. La capacité d'accumulation linéaire peut être déterminée en déployant des dispositifs DGT dans une solution dopée en composé d'intérêt pendant différents temps de déploiement jusqu'à voir apparaître un écart par rapport à l'accumulation linéaire prédite par le modèle de quantification, synonyme de début de saturation (**Figure I.6**). Néanmoins, lors d'un déploiement en milieu naturel, la présence de compétiteurs peut diminuer le nombre de sites disponibles pour les composés d'intérêt. La capacité d'accumulation linéaire sera alors plus faible et dépendra fortement des conditions opérationnelles de la mesure. Ainsi, en pratique, la connaissance de la capacité d'accumulation linéaire du dispositif DGT dans le milieu à étudier sera plus utile que la capacité d'accumulation intrinsèque du gel récepteur.

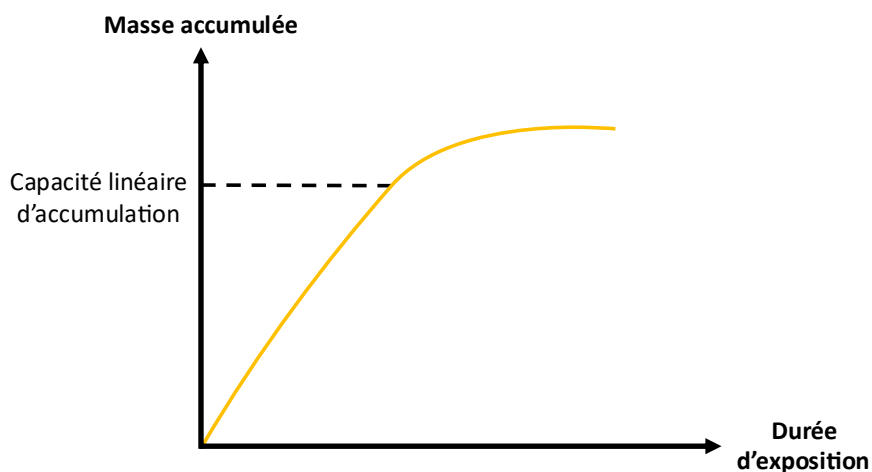


Figure I.6: Profil d'accumulation d'un élément dans le gel récepteur d'un dispositif DGT jusqu'à saturation.

Il existe une diversité de gels récepteurs permettant d'échantillonner une grande variété de micropolluants. Différents mécanismes de fixations peuvent être mis en jeu (ex : interactions électrostatiques, complexation et sorption pour les métaux/métalloïdes, interactions hydrophiles/hydrophobes pour les composés organiques).

Parmi les gels récepteurs développés pour les métaux/métalloïdes, celui incluant une phase réceptrice Chelex, présentant des groupements fonctionnels iminodiacétate, est le plus communément utilisé depuis le développement de la technique DGT (Davison et Zhang 1994). Il permet la fixation d'un grand nombre d'espèces cationiques (ex : Al, Cd, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Pb) (Zhang et al. 1995 ; Sangi et al. 2002 ; Garmo et al. 2003). D'autres types de gels récepteurs ont ensuite été développés pour l'échantillonnage des anions (ex : As, Se, Cr, Sb, Al) : le gel à base de ferrhydrite (Luo et al. 2010 ; Österlund et al. 2010 ; Price et al. 2013), le gel à base de dioxyde de titane (Metsorb®) (Bennett et al. 2010 ; Panther et al. 2012; 2013) et plus récemment le gel à base d'oxyde de zirconium (Ding et al. 2016 ; Guan et al. 2015). Ce dernier a été démontré comme présentant une plus grande capacité d'accumulation linéaire en eau synthétique naturelle (jusqu'à 100 fois plus) pour plusieurs oxyanions (ex : Cr, As, Se) (Ding et al. 2016). L'utilisation d'un gel récepteur à base d'oxyde de zirconium pour l'échantillonnage des éléments anioniques en milieu naturel limiterait ainsi les risques de saturation des dispositifs DGT mais ce gel récepteur n'a pas encore été étudié pour l'aluminium par exemple.

Vis-à-vis des composés organiques, plus d'une quinzaine de gels récepteurs ont été référencés (Guibal et al. 2019). Les gels à base de XAD18 et de Oasis® HLB sont les plus utilisés et permettent l'échantillonnage d'un grand nombre de micropolluants organiques aux caractéristiques polaires à semi-polaires parmi lesquels des antibiotiques (Chen et al. 2012, 2013), des molécules pharmaceutiques (Challis et al. 2016) et des pesticides (Guibal et al. 2017).

Les risques de compétition avec les composés d'intérêt sur ces différents types de gels récepteurs lors d'une exposition des DGT en milieu naturel sont précisés dans la **section I.2.2.2**.

Le gel diffusif

Le modèle de quantification de la DGT repose également sur la diffusion prévisible et contrôlée des composés à travers le gel diffusif. Ainsi, la structure du gel diffusif doit permettre leur diffusion sans entrave et sa nature ne doit pas engendrer d'interactions significatives avec eux. Le matériau utilisé doit également permettre d'obtenir des gels reproductibles, c'est-à-dire présentant une épaisseur et une porosité contrôlées (une épaisseur de 0,8 mm est classiquement utilisée) avec une composition/structure spatialement uniforme, et qui ne se dégradent pas au cours du temps d'exposition pour conserver des conditions de diffusion stables. Trois principaux types d'hydrogel sont utilisés, le polyacrylamide réticulé avec un dérivé d'agarose ou avec du bis-acrylamide et l'agarose.

Le gel de polyacrylamide (15 %) réticulé avec un dérivé d'agarose (« cross-linker », 0,3 %) possède une taille de pores supérieure à 5 nm permettant la libre diffusion des espèces libres et des petits complexes (principalement inorganiques) (Zhang et Davison 2000). Il s'agit du gel diffusif le plus couramment utilisé pour l'échantillonnage des métaux/métalloïdes.

Le gel en polyacrylamide peut également être réticulé avec du bis-acrylamide, alors connu sous le nom de gel restrictif à pores restreints ($< 1 \text{ nm}$). Ce dernier retarde légèrement la diffusion des espèces libres et des « petits » complexes (principalement inorganiques) et ralentit considérablement la diffusion des « gros » complexes (généralement associés à de la matière organique). Son utilisation, couplée à celle du gel classique en polyacrylamide, permet alors de discriminer les gros complexes organiques (Zhang et Davison 2000) et est couramment utilisé pour des études de spéciation/biodisponibilité des métaux/métalloïdes (Menegário et al. 2017).

Le gel en agarose présente une taille de pores moyenne de 35 nm (Fatin-Rouge et al. 2003) permettant une diffusion relativement libre des composés. Ce type de gel est largement utilisé pour l'échantillonnage des micropolluants organiques (Guibal et al. 2019).

Ces gels diffusifs peuvent néanmoins présenter des charges responsables d'interactions électrostatiques avec les composés d'intérêt, modifiant alors leur gradient de diffusion et faussant la prédiction de C_{DGT} par le modèle de quantification. Lors de l'utilisation de gels diffusifs en polyacrylamide par exemple, la présence de résidus de la réaction de polymérisation au sein des gels peut leur conférer des charges négatives entraînant la fixation des espèces cationiques. Pour limiter la présence de ces résidus, il est nécessaire de bien rincer les gels diffusifs avant leur utilisation en effectuant plusieurs rinçages successifs dans de l'eau ultrapure (Warnken et al. 2005). Les gels diffusifs en agarose peuvent également présenter des charges négatives provenant des groupements pyruvates (Fatin-Rouge et al. 2003). Néanmoins, l'ensemble de ces effets de charge dépendent fortement de la force ionique du milieu d'exposition : ils augmentent quand la force ionique diminue. Des effets de charge non négligeables sont principalement constatés si la force ionique du milieu d'exposition est très faible ($< 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) (Warnken et al. 2005). Les phénomènes mis en jeu sont décrits dans la partie I.2.2.2.

La membrane de protection

La membrane de protection (taille de pores usuelle de $0,45 \mu\text{m}$) assure la protection physique des gels diffusif et récepteur en empêchant les particules d'y pénétrer ou d'endommager la surface externe du gel diffusif. Elle ne doit pas interagir avec les composés d'intérêt pour ne pas impacter leur diffusion au sein du dispositif.

Bien que plusieurs natures de membranes de protection, comme le nitrate de cellulose (Zhang et Davison 2000), le polycarbonate (Priadi et al. 2011), l'acétate de cellulose (Buzier et al. 2014) ou encore le polyéthersulfone (PES) (Uher et al. 2018) soient couramment utilisées de manière interchangeable pour les métaux/métalloïdes, des phénomènes d'adsorption ont été observés pour l'échantillonnage des micropolluants organiques (Challis et Brinkmann 2022). Pour ces derniers, plus d'une dizaine de membranes différentes sont utilisées parmi lesquelles les membranes en PES qui sont

les plus populaires pour l'échantillonnage de composés organiques polaires (Guibal et al. 2019). Récemment, Ji et al. (2022) ont recensé l'ensemble des études d'adsorption réalisées sur différentes natures de membranes de protection. Près d'un tiers des composés qu'ils ont référencés présentent un pourcentage d'adsorption sur les membranes en PES supérieur à 50 %. Ce phénomène d'adsorption serait alors responsable d'un délai (*i.e.*, phase de latence) avant que le flux du composé au sein du dispositif DGT atteigne l'état stationnaire et pourrait engendrer un biais sur la quantification. Wang et al. (2019) ont observé des temps de latence allant de quelques minutes à plusieurs jours. L'impact de cette phase de latence sur la quantification devrait donc être négligeable si la durée d'exposition est suffisamment longue mais il s'agit d'un phénomène qui reste largement à étudier.

I.2.2. Mise en œuvre de la DGT en milieu naturel

I.2.2.1. Détermination des paramètres de fonctionnement

Une fois la nature des gels diffusif et récepteur et de la membrane de protection sélectionnées pour l'échantillonnage des composés d'intérêt, le coefficient de diffusion des composés à travers le gel diffusif et le facteur d'élution du gel récepteur doivent être déterminés pour appliquer le modèle de quantification.

Les coefficients de diffusion

Le coefficient de diffusion est un paramètre clé nécessaire au calcul de la concentration C_{DGT} (Équation I-5). Ce paramètre doit donc être déterminé avec justesse et précision car l'incertitude sur ce dernier engendre de façon systématique la même incertitude sur la quantification. Idéalement, les coefficients de diffusion dans les gels diffusifs doivent être mesurés indépendamment de la mesure par DGT. Ainsi, en effectuant ensuite une mesure par DGT, l'accord de C_{DGT} (déterminée en utilisant les coefficients de diffusion mesurés indépendamment dans le gel diffusif) avec la concentration en solution permet de vérifier la justesse des valeurs des coefficients de diffusion déterminés. Deux méthodes sont disponibles dans la littérature : la méthode par cellule de diffusion ou par empilement de gels diffusifs.

La méthode par cellule de diffusion, décrite par Zhang et Davison (1999) est la méthode la plus utilisée, aussi bien pour les métaux/métalloïdes que pour les micropolluants organiques. Une cellule de diffusion est composée de deux compartiments reliés par une ouverture dans laquelle un gel diffusif est intercalé permettant le transfert de masse entre les compartiments par diffusion. L'un des compartiments (compartiment « source ») est rempli d'une solution dopée avec le composé d'intérêt tandis que l'autre compartiment (compartiment « récepteur ») est rempli de la même solution non dopée. Le composé diffuse à travers le gel diffusif du compartiment source vers le compartiment récepteur et un état stationnaire s'établit en quelques minutes. La concentration dans le

compartiment récepteur est mesurée au cours du temps afin de déterminer le flux de composé à travers le gel diffusif et d'en déduire le coefficient de diffusion correspondant en utilisant la première loi de Fick.

La méthode d'empilement de gels diffusifs a été proposée plus récemment (Amato et al. 2018 ; Belles et al. 2017) pour les composés organiques. Cette méthode, adaptée de Rusina et al. (2010), consiste à l'empilement de gels diffusifs sur un gel diffusif dopé avec le composé d'intérêt. Le composé diffuse du gel dopé vers les gels non dopés. À la fin du contact, la concentration du composé est déterminée dans chaque gel diffusif. L'étude de l'évolution de la concentration en fonction de la distance par rapport au gel dopé permet de déterminer le coefficient de diffusion du composé. Cette méthode n'est utilisée que sporadiquement mais présente l'intérêt d'être simple à mettre en œuvre.

Une autre méthode, conduisant cette fois-ci à des coefficients de diffusion dits « effectifs » consiste en des déploiements de durée croissante de dispositifs DGT dans une solution synthétique dopée à une concentration connue en composés d'intérêt. L'étude de la masse accumulée par les DGT au cours du temps d'exposition permet alors d'estimer les coefficients de diffusion à l'aide de l'**Équation I-5**. Ils sont qualifiés de coefficients de diffusion « effectifs » car les valeurs obtenues ne sont pas uniquement dépendantes de la nature du gel diffusif, mais peuvent être influencées par tout phénomène non considéré dans l'**Équation I-5** tel que des interactions des composés avec la membrane de protection et/ou le gel récepteur. Ces valeurs seraient susceptibles d'être plus appropriées pour assurer une quantification par DGT car plus représentatives de la diffusion des composés au sein de l'ensemble du dispositif. Il apparaît néanmoins peu pertinent d'utiliser les valeurs obtenues dans la littérature si celles-ci n'ont pas été déterminées dans les mêmes conditions, c'est-à-dire avec la même nature de membrane de protection et de gel récepteur.

Les coefficients de diffusion de nombreux éléments sont déjà disponibles dans la littérature. Toutefois, des différences significatives sont parfois observées en fonction de la méthode de détermination utilisée et entre les études. Li et al. (2019) ont par exemple comparé les coefficients de diffusion déterminées dans la littérature pour 12 métaux/métalloïdes et ont observé une variabilité de 3 % à 27 % pour un même élément entre différentes études. Par ailleurs, plusieurs articles ont rapporté des différences entre les coefficients de diffusion de métaux/métalloïdes mesurées par cellule de diffusion (« réels ») et par déploiements de dispositifs DGT (« effectifs ») (**Tableau I.1**). En fonction des éléments, jusqu'à 50 % d'écart peuvent être observés entre le coefficient de diffusion « réel » et « effectif ». En cas de divergence entre les deux types de méthodes, d'autres expériences d'investigation doivent être menées pour en établir la cause. Par exemple, pour mettre en évidence une influence potentielle de la membrane de protection, le coefficient de diffusion peut être déterminé par cellule de diffusion en ajoutant la membrane devant le gel diffusif.

Tableau I.1 : Coefficients de diffusion ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) à 25 °C déterminés dans la littérature pour des métaux/métalloïdes au sein d'un gel diffusif en polyacrylamide en utilisant une cellule de diffusion (D_{cell}) ou par exposition de DGT (D_{eff}).

Métal/métalloïde	D_{cell}	D_{eff}	$D_{\text{cell}}/D_{\text{eff}}$	Référence
As	5.54 ± 0.17	6.78 ± 0.24	0.82	Panther et al. 2013
Mo	6.28 ± 0.13	6.81 ± 0.28	0.92	
Sb	6.04 ± 0.12	6.86 ± 0.30	0.88	
V	7.14 ± 0.04	8.02 ± 0.35	0.89	
W	6.89 ± 0.08	6.26 ± 0.37	1.10	
Al	4.14 ± 0.13	4.28 ± 0.19	0.97 ± 0.05	Shiva et al. 2015
As	5.36 ± 0.22	5.96 ± 0.20	0.90 ± 0.05	
Cd	5.36 ± 0.18	5.56 ± 0.21	0.96 ± 0.05	
Co	5.03 ± 0.17	5.88 ± 0.20	0.86 ± 0.05	
Cu	5.27 ± 0.19	5.34 ± 0.19	0.99 ± 0.05	
Mn	4.95 ± 0.18	5.11 ± 0.22	0.97 ± 0.06	
Mo	5.58 ± 0.24	7.24 ± 0.19	0.77 ± 0.05	
Ni	5.13 ± 0.18	5.65 ± 0.22	0.91 ± 0.05	
Pb	6.80 ± 0.24	7.70 ± 0.29	0.88 ± 0.05	
Sb	5.50 ± 0.22	6.74 ± 0.24	0.82 ± 0.05	
V	3.88 ± 0.14	8.92 ± 0.27	0.44 ± 0.05	
W	4.28 ± 0.22	6.50 ± 0.34	0.66 ± 0.07	
Zn	5.39 ± 0.23	5.78 ± 0.24	0.93 ± 0.06	

Les facteurs d'élution

Après l'exposition des DGT, il est nécessaire de récupérer les composés fixés sur le gel récepteur en solution car la majorité des techniques analytiques utilisées pour quantifier les composés nécessitent un échantillon liquide. Ce transfert en phase liquide étant rarement total, le facteur d'élution doit être déterminé en laboratoire. Pour cela, les gels récepteurs sont immergés individuellement dans un volume de solution dopée en composé d'intérêt. Cette première étape permet la fixation des composés d'intérêt sur les gels récepteurs. La masse fixée est déterminée par différence de la masse de composé présente initialement et restante en solution après l'exposition du gel récepteur. Après généralement 24 h d'exposition, les gels récepteurs sont retirés et élués. Les éluats sont ensuite analysés pour déterminer la masse éluee. Le facteur d'élution, correspondant à l'efficacité de l'élution du gel récepteur, est alors déterminé à partir du ratio de la masse éluee sur la masse fixée. Les facteurs d'élution indiqués dans la littérature sont généralement supérieurs à 0,8 (une valeur de 1 correspondant à une élution totale). Bien que la reproductibilité de la procédure d'élution soit le critère principal pour assurer la précision de la mesure par DGT, des facteurs d'élution élevés sont préférés afin de faciliter la quantification des composés.

En fonction de la nature du gel récepteur, la solution d'élution appropriée varie. Les éléments métalliques cationiques sont par exemple élués des gels récepteurs à base de Chelex par une solution d'acide nitrique (Zhang et Davison 1995) alors qu'une solution d'hydroxyde de sodium est utilisée pour

l'élution des éléments anioniques des gels récepteurs à base de dioxyde de titane (Bennett et al. 2010). Pour les composés organiques, des solvants organiques (ex : méthanol, acétonitrile) sont utilisés (Challis et al. 2016 ; Chen et al. 2017 ; Amato et al. 2018) pour l'élution des gels récepteurs à base de XAD18 ou de Oasis® HLB. Les solvants organiques présentent l'avantage de pouvoir évaporer les échantillons après l'élution permettant ainsi de concentrer les composés d'intérêt dans un volume de reprise plus petit. Cette étape peut représenter un gain important en sensibilité intéressant compte-tenu des masses accumulées en micropolluants organiques généralement plus faibles que les métaux/métalloïdes du fait de leur plus faible présence dans les eaux naturelles.

1.2.2.2. Influence des facteurs environnementaux sur la mesure par DGT

Lors d'un échantillonnage par DGT en milieu naturel, les conditions hydrodynamiques et physico-chimiques du milieu d'exposition (température, force ionique, présence de compétiteurs) sont des paramètres qui peuvent influencer l'accumulation des composés en modifiant leur diffusion et leur fixation au sein du dispositif et par conséquent impacter la fiabilité de la quantification. Toutefois, des problèmes de quantification ont principalement été mis en évidence dans des conditions extrêmes de non-agitation, de force ionique ($< 10^{-4}$ mol.L⁻¹) ou encore de pH (< 4 et > 9). De telles conditions environnementales ne sont pas représentatives de la majorité des eaux douces naturelles et sont donc peu rencontrées dans le cadre de la surveillance de la qualité de la ressource en eau.

Température

Les coefficients de diffusion varient en fonction de la température du milieu, principalement en lien avec le changement de viscosité de l'eau, mais ils sont facilement corrigeables selon la formule de Stokes-Einstein suivante (**Équation I-6**) :

$$\frac{D_1 \times \eta_1}{T_1} = \frac{D_2 \times \eta_2}{T_2} \quad \text{Équation I-6}$$

avec D_1 et D_2 les coefficients de diffusion à 25 °C (T_1) et à la température moyenne d'exposition (T_2) respectivement, η_1 et η_2 la viscosité de l'eau (NIST chemistry WebBook) à T_1 et à T_2 . Ainsi, la détermination d'une valeur de D à une température donnée peut ensuite être corrigée et utilisée à la température du milieu d'exposition sans mesure supplémentaire.

Conditions hydrodynamiques

Le modèle de quantification de la DGT communément utilisé (**Équation I-5**) considère que la diffusion des éléments n'a lieu que dans le dispositif DGT et est contrainte à une seule dimension. Néanmoins, deux autres phénomènes se produisent à l'interface du dispositif DGT et de la solution : la mise en place d'une couche limite de diffusion et un phénomène de diffusion latérale.

En pratique, lors de l'exposition d'une DGT en solution, une fine couche de solution stagnante est toujours présente à la surface du dispositif. Un gradient de concentration s'établit au sein de cette couche entraînant une diffusion des éléments de la solution d'exposition vers la surface du dispositif DGT. Cette couche est appelée couche limite de diffusion (CLD) et son épaisseur (δ) dépend des conditions hydrodynamiques de la solution d'exposition. Plus le milieu est agité, moins la CLD est épaisse (environ 0,2 mm d'épaisseur pour des milieux bien agités) et inversement. Son épaisseur peut être estimée en déployant des DGT avec différentes épaisseurs de gels diffusifs (Garmo et al. 2006). En fonction de son épaisseur et donc des conditions hydrodynamiques du milieu, la CLD peut modifier le flux d'élément vers la DGT de façon significative et alors conduire à une sous-estimation de la concentration en solution si elle n'est pas prise en compte (**Figure I.7**). Son impact sur le flux d'accumulation est considéré comme négligeable pour des solutions ou des eaux naturelles bien agitées (vitesse du courant $> 2 \text{ cm.s}^{-1}$, Gimpel et al. 2001) mais significatif dans des milieux faiblement ou non agités. Dans des milieux non agités, la mesure par DGT en utilisant le modèle classique de quantification peut ne représenter que 50 % de la concentration réelle (Gimpel et al. 2001). Dans ce cas, il est alors recommandé de prendre en compte l'épaisseur de la CLD dans la quantification. Buzier et al. (2014) ont cependant précisé que lorsque la formation d'une CLD est négligée, la fiabilité de la mesure en milieu naturel n'est pas significativement affectée à condition que son épaisseur soit inférieure à 0,5 mm.

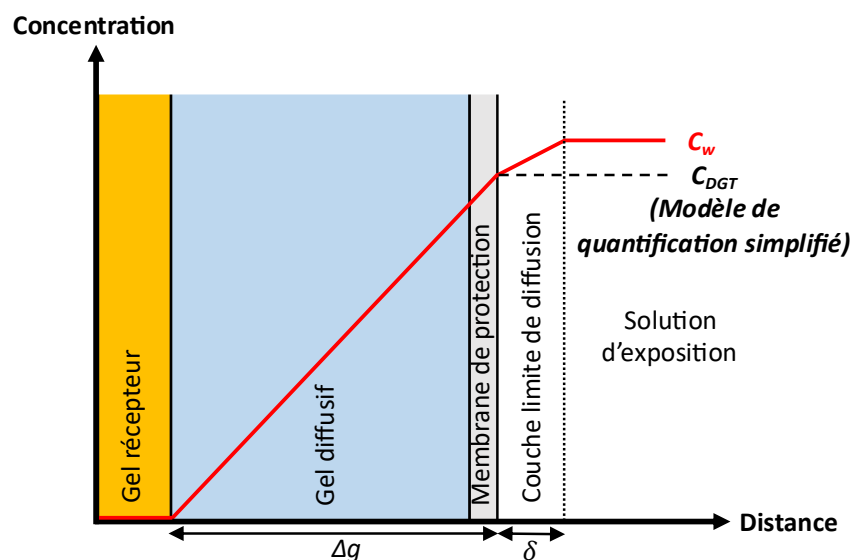


Figure I.7 : Impact de la couche limite de diffusion sur le gradient de concentration (en rouge) au sein d'un dispositif DGT exposé en solution.

Lors du déploiement d'une DGT en solution, il a été montré qu'il existe également un phénomène de diffusion latérale aux abords de l'aire d'échantillonnage (Warnken et al. 2006). Le transport diffusif des composés n'est pas contraint à un chemin parallèle (**Figure I.8**, Davison et Zhang

2012) mais se produit également aux abords de l'aire d'échantillonnage. Cette diffusion latérale augmenterait le transfert de masse au sein du dispositif et conduirait à une accumulation non prise en compte dans le modèle de quantification simplifié, entraînant une surestimation de la contamination du milieu. Pour prendre en compte ce phénomène, il ne faudrait plus considérer l'aire géométrique d'échantillonnage mais une aire effective (Warnken et al. 2006).

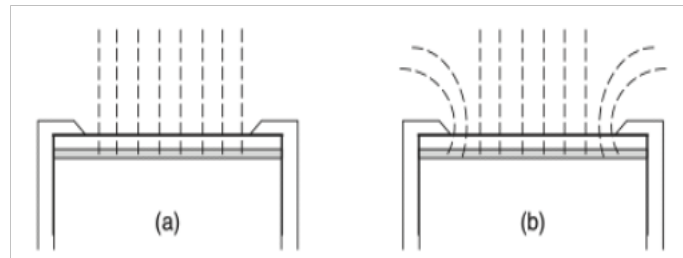


Figure 1.8 : Représentation des voies de diffusion au sein du dispositif DGT : (a) diffusion parallèle supposée d'après l'Équation 1.5 ; (b) diffusion réelle considérant la diffusion latérale aux abords de l'aire d'échantillonnage (Davison et Zhang 2012).

Néanmoins, il a été démontré qu'en utilisant les dispositifs DGT standards (aire d'échantillonnage de 3,14 cm² épaisseur du gel diffusif de 0,8 mm) dans un milieu bien agité, l'impact de la CLD et de la diffusion latérale sur la fiabilité de la quantification sont négligeables car ils se compensent (Warnken et al. 2006). Ainsi, le modèle de quantification simplifié peut être utilisé dans la plupart des eaux naturellement agitées (vitesse du courant > 2 cm.s⁻¹) sans engendrer une erreur de plus de 5 % sur la quantification.

Force ionique

L'échantillonnage des éléments d'intérêt par DGT peut être modifié à faible force ionique (< 10⁻⁴ mol.L⁻¹) pouvant conduire à une sous- ou surestimation significative de la concentration en solution.

Vis-à-vis de la mesure des métaux/métalloïdes à faible force ionique, une surestimation des concentrations en éléments cationiques de 50 % a été observée par Torre et al. (2000). A l'inverse, Warnken et al. (2005) ont mis en évidence une sous-estimation de 50 % et Peters et al. (2003) ont obtenu des résultats erratiques (sur- ou sous-estimation). Moins de données sont disponibles pour les éléments anioniques pour lesquels des comportements variables ont également été observés à faible force ionique (Ding et al. 2016 ; Luo et al. 2010). Deux mécanismes principaux ont alors été proposés pour expliquer l'impact d'une faible force ionique sur l'échantillonnage des métaux/métalloïdes : une altération du gradient de concentration due aux charges présentes dans le gel diffusif (effet Donnan) (Sangi et al. 2002) ou une diffusion altérée des éléments due à la diffusion des contre-ions du gel récepteur (Peters et al. 2003). A faible force ionique, ces charges ne seraient pas compensées par les ions majeurs en solution et entreraient donc davantage en interaction avec les éléments d'intérêt.

Récemment, Pommier et al. (2021) ont montré que l'échantillonnage des espèces cationiques avec un gel diffusif en polyacrylamide était modifié à faible force ionique uniquement dans les conditions les plus acides (pH 4) et suggèrent fortement que ces gels diffusifs, malgré leur lavage avant utilisation, portent des charges positives qui créent un effet Donnan à faible force ionique.

L'influence de la force ionique sur l'échantillonnage des micropolluants organiques a également été étudiée. Pour la majorité des composés étudiés (Chen et al. 2012 ; 2017 ; Guibal et al. 2017 ; Zhang et al. 2018), aucun effet de la force ionique sur la quantification n'a été observé à l'exception de certains composés chargés. Par exemple, Guan et al. (2018) ont observé une sous-estimation de 30 % de la concentration de l'acide perfluorooctanesulfonique dans une solution de force ionique 10^{-4} mol.L⁻¹. Des phénomènes de charges semblables à ceux décrits pour les métaux/métalloïdes pourraient donc être responsables d'une altération de l'échantillonnage des composés organiques à faible force ionique.

Des effets sur la quantification ayant été observés à très faible force ionique uniquement ($< 10^{-4}$ mol.L⁻¹), ce paramètre doit être mesuré lors d'une exposition DGT. Néanmoins il n'impacte pas la mesure dans la majorité des eaux naturelles qui présentent généralement des forces ioniques supérieures. En cas d'exposition dans des milieux dont la force ionique est inférieure à 10^{-4} mol.L⁻¹, il est recommandé de déterminer préalablement les coefficients de diffusion des composés d'intérêt dans une eau synthétique de composition similaire pour assurer une mesure par DGT plus fiable (Sangi et al. 2002; Fatin-Rouge et al. 2003).

Compétiteurs

Comme évoqué dans la **section I.2.1.2**, la présence de compétiteurs se fixant au gel récepteur peut diminuer sa capacité linéaire d'accumulation pour les éléments d'intérêt et donc entraîner une saturation des DGT lors de leur exposition. Les eaux douces naturelles présentent différentes concentrations en ions majeurs et en matières organiques dissoutes, ainsi qu'une gamme de concentrations en ions hydronium (pH), qui peuvent affecter l'accumulation des éléments d'intérêt sur le gel récepteur.

Vis-à-vis des métaux/métalloïdes, les éléments majeurs présents dans les eaux douces naturelles (ex : Na, Ca, Mg, K, sulfates, phosphates) pourraient entrer en compétition avec les éléments d'intérêt présents à l'état de traces. Néanmoins, la sélectivité des gels récepteurs utilisés est suffisante pour que ces espèces n'interfèrent pas avec la mesure des métaux/métalloïdes en eaux douces naturelles. Cette sélectivité a notamment été démontrée pour les gels récepteurs à base de Chelex (Pai et al. 1988). En revanche, dans des milieux plus chargés comme en milieu marin, les effets de compétition sont plus probables. La présence d'ions hydrogène peut également limiter les capacités d'accumulation linéaires des gels récepteurs. Ce phénomène a notamment été observé pour le gel

récepteur à base de Chelex. Lorsqu'il est exposé à des pH < 5, ses sites de liaison se protonent et ne peuvent alors plus fixer les espèces cationiques. Dans ces conditions, la mesure par DGT peut alors conduire à une sous-estimation de la contamination réelle (Gimpel et al. 2001). Néanmoins, la majorité des systèmes aquatiques possédant un pH > 4, ce gel récepteur peut largement être utilisé pour la mesure des éléments traces cationiques dans l'environnement. L'influence du pH sur les performances des gels récepteurs aux éléments anioniques a également été largement étudiée. Il a été démontré que l'accumulation des éléments est indépendante du pH pour le gel à base de ferrihydrite entre pH 4 et 8 (Luo et al. 2010), pour le gel à base de dioxyde de titane entre pH 4 (ou 5 pour l'aluminium, Panther et al. 2012) et 8,5 (Panther et al. 2013; Price et al. 2013) et pour celui à base d'oxyde de zirconium entre pH 3,8 et 7,8 (Guan et al. 2015) et même de pH 2,0 à 9,1 pour l'arsenic (Sun et al. 2014). Ainsi, l'ensemble de ces gels récepteurs peuvent être utilisés de façon fiable dans la gamme de pH 5 à 8, représentative de la majorité des eaux douces naturelles.

Vis-à-vis des micropolluants organiques, les constituants de la matière organique dissoute capables de diffuser au sein du dispositif peuvent potentiellement entrer en compétition avec les composés organiques d'intérêt sur les gels récepteurs mais ce paramètre reste difficile à appréhender et à prendre en compte. Néanmoins, compte-tenu des faibles concentrations en micropolluants organiques généralement retrouvées dans les eaux naturelles, les gels récepteurs classiquement utilisés sont loin de leur capacité intrinsèque d'accumulation (Chen et al. 2012; Zhang et al. 2019) pour des durées d'exposition classiques (*i.e.*, deux semaines) et semblent donc moins soumis à des risques de saturation.

Encrassement de la surface des dispositifs

Lors de l'exposition d'échantillonneurs passifs en milieu naturel, un biofilm composé d'algues, de bactéries ou encore de champignons, peut se former à la surface des dispositifs et des particules peuvent également adhérer à la membrane de protection. Ces différents types d'encrassement de la surface des DGT peuvent potentiellement perturber l'accumulation des composés. En effet, la couche d'encrassement peut être considérée comme une couche de diffusion inerte supplémentaire, augmentant le trajet de diffusion jusqu'au gel récepteur et/ou peut interagir avec les composés d'intérêt (ex : biosorption, complexation ou précipitation) (Uher et al. 2012) limitant leur diffusion.

L'impact de la présence de cet encrassement sur la quantification reste néanmoins complexe à appréhender et à quantifier. En effet, il a été mis en évidence que tous les métaux/métalloïdes ne semblent pas être affectés de la même façon par la présence d'encrassement. Par exemple, Devillers et al. (2017) ont montré que, lors d'un déploiement de 28 jours en rivières, la quantification du nickel et des oxyanions n'était pas impactée significativement par la présence de biofilm, alors que celle du cadmium, du cuivre et du plomb peut être ou non impactée (jusqu'à 39 %, 78 % et 96 %, respectivement).

respectivement) selon le milieu d'exposition et donc la nature de l'encrassement. L'impact de l'encrassement des DGT sur la quantification des composés organiques n'a pas encore été étudié mais compte-tenu de l'affinité de certains composés pour la matière organique (Chen et al. 2017), des interactions avec un encrassement biologique sont probables.

Ainsi, à la fin de l'exposition des DGT, une attention particulière doit être portée à la présence d'encrassement à leur surface. Les données obtenues à partir de dispositifs DGT présentant un encrassement visible important doivent être interprétées avec prudence (Davison 2016). Pour éviter la formation d'un encrassement, il peut être nécessaire de limiter les durées d'exposition (< 10 jours) (Pichette et al. 2007 ; Uher et al. 2012).

I.2.3. Utilisation de la DGT en réseaux de surveillance

Malgré la bonne connaissance de son fonctionnement et de l'influence des paramètres environnementaux sur son utilisation, la DGT n'a pas encore été intégrée dans les réseaux de surveillance du fait de plusieurs limites discutées ci-après.

I.2.3.1. Pour le suivi des métaux/métalloïdes

Pour les métaux/métalloïdes, la DGT bénéficie d'un large recul depuis son développement et est actuellement envisagée comme un outil potentiel de surveillance de la qualité des eaux. Toutefois, la difficulté d'exploitation des résultats obtenus et le peu d'études réalisées en milieu naturel à large échelle freinent son utilisation en routine en réseaux de surveillance.

Limites à l'exploitation des résultats

La mesure des métaux/métalloïdes par DGT peut se mettre en œuvre facilement avec un minimum d'expertise, justifiant son importante utilisation depuis son développement. Néanmoins, l'obtention d'une valeur de C_{DGT} fiable et représentative de la contamination du milieu à partir de la masse accumulée et à travers le choix du coefficient de diffusion notamment, nécessite souvent des connaissances chimiques poussées.

La spéciation plus ou moins complexe des métaux/métalloïdes en milieu naturel peut limiter la justesse des résultats via l'incertitude sur le coefficient de diffusion utilisé. En effet, le coefficient de diffusion est déterminé pour une espèce chimique, pas pour un élément et il peut fortement varier d'une espèce chimique à l'autre. Dans le cas de l'arsenic par exemple, le coefficient de l'As(III) est 40 % supérieur à celui de l'As(V) (Bennett et al. 2010). Si la spéciation exacte n'est pas connue durant le déploiement des DGT, un coefficient de diffusion unique est généralement utilisé, ce qui engendre une erreur sur la quantification. Les coefficients de diffusion de l'aluminium peuvent également varier de 20 % en fonction des espèces sous lesquelles il se trouve (Panther et al. 2012). Cependant, la forme

majoritaire de l'aluminium dépendant principalement du pH (**section I.1.1.1**), il est plus aisé de déterminer la forme majoritaire la plus représentative du milieu d'exposition et donc la valeur du coefficient de diffusion. Cela nécessite néanmoins toujours une bonne connaissance de chacun des sites étudiés.

La fiabilité de la quantification peut également être limitée par la contamination intrinsèque des dispositifs. En effet, des contaminations peuvent survenir lors des différentes étapes du traitement du dispositif avant ou après exposition dans le milieu à étudier. Par conséquent, en cas de contamination intrinsèque significative par rapport à la masse accumulée lors de l'exposition, C_{DGT} peut être surestimée. Pour éviter cela, l'évaluation de la contamination intrinsèque des dispositifs est essentielle. Son niveau peut être déterminé en analysant les éluats du gel récepteur de dispositifs DGT traités comme l'ensemble des autres dispositifs mais non exposés dans le milieu à étudier, appelés « blancs DGT ». Le **Tableau I.2** rapporte des valeurs de blancs DGT obtenus dans l'étude de Garmo et al. (2003). Dans cet exemple, les métaux/métalloïdes ubiquitaires (ex : Al, Zn, Ni) qui peuvent être facilement présents dans l'environnement de travail sont davantage soumis à des problèmes de contamination intrinsèque.

Tableau I.2 : Exemple de valeurs de blancs DGT obtenus pour un gel récepteur à base de Chelex.

Valeur des blancs DGT (ng.gel⁻¹)	
(Garmo et al. 2003)	
Al	13,2 ± 1,9
Cd	0,053 ± 0,015
Co	0,10 ± 0,19
Cu	0,97 ± 0,26
Ni	4,10 ± 0,48
Pb	1,00 ± 0,16
Zn	6,3 ± 2,2

Miège et al. (2012) ont souligné que la contamination intrinsèque des dispositifs est en partie responsable de l'incertitude sur la mesure. Cependant, aucune procédure spécifique n'est encore utilisée en routine. En effet, une fois évaluée, le traitement de la contamination intrinsèque n'est pas si simple car elle peut fortement varier en fonction des dispositifs et/ou des campagnes de déploiements. Par exemple, dans l'étude de Buzier et al. (2014), l'analyse de 44 blancs DGT au cours de sept campagnes de déploiement a révélé une contamination intrinsèque récurrente en cuivre (12 ± 7 ng par gel récepteur à base de Chelex) mais une contamination ponctuelle (jusqu'à 10 à 100 fois les valeurs minimales le plus souvent observées) pour d'autres éléments comme le cadmium, l'arsenic et le nickel. Face à cette problématique, des auteurs ont soustrait la contamination intrinsèque du dispositif (Dunn et al. 2007), tandis que d'autres ont défini une limite de détection permettant d'identifier les échantillons suspects (Leermakers et al. 2005). Buzier et al. (2014) ont

montré que la conversion d'une masse accumulée inférieure à la limite de quantification déterminée à partir des niveaux de contamination intrinsèque (LOQ_{DGT}), peut conduire à une erreur supérieure à la répétabilité de la méthode.

Peu d'études réalisées à large échelle

Depuis son développement, la DGT a largement été utilisée pour des études de spéciation chimique et de fractionnement des métaux/métalloïdes dans les eaux naturelles (Menegário et al. 2017). Ces dix dernières années, plusieurs études ont également évalué la DGT comme outil de surveillance de la qualité de la ressource en eau (**Tableau I.3**). Elles démontrent notamment la capacité de la DGT à suivre la variabilité spatio-temporelle des métaux/métalloïdes dans les eaux douces naturelles. Elles révèlent également la DGT comme un outil reproductible et cohérent, adapté à la surveillance de la qualité des eaux. Cependant, des études d'inter comparaison (**Tableau I.3**) démontrent le besoin de réduire les variabilités liées à la manipulation et à l'analyse par différents laboratoires.

A l'heure actuelle, très peu d'études ont été réalisées à large échelle, c'est-à-dire sur plusieurs sites et à long terme. En effet, au cours de ces différentes études, les DGT n'ont été exposées que sur un site unique ou pour une seule période (**Tableau I.3**) conduisant à un manque d'évaluation des tendances de la contamination sur diverses masses d'eau et sur des longues durées. Des études à large échelle pourraient améliorer la connaissance des corrélations probables entre les données issues d'échantillonnage ponctuel et passif. Une telle étude a récemment été réalisée en milieu marin par Rodríguez et al. (2021) qui ont montré que les ratios obtenus entre les deux modes d'échantillonnage n'étaient pas significativement affectés par la température, la salinité, le pH, l'oxygène, le carbone organique dissous (COD) ou les matières en suspension (MES). Dans un contexte de surveillance, il s'agit d'un grand avantage, car « la simplicité de ne pas avoir besoin d'utiliser des corrections pour minimiser les effets des variables environnementales pourrait aider à mettre en œuvre des DGT dans les réseaux de surveillance » (Rodríguez et al. 2021).

Tableau I.3 : Études de la DGT comme outil de surveillance des métaux/métalloïdes en eaux douces naturelles.

	Critère évalué	Nombre de sites (Nature)	Nombre de déploiement (Temps d'exposition)	Éléments suivis
Allan et al. 2008	Cohérence des concentrations par rapport aux concentrations totales et filtrées mesurées à haute fréquence	1 site (Une rivière)	1 déploiement (7 à 28 jours)	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
Warnken et al. 2009	Comparaison des résultats obtenus par DGT et échantillonnage ponctuel	34 sites (34 cours d'eau)	1 déploiement (1 ou 14 jours)	Al, Fe, Mn, Ni, Cu, Cd, Pb, Zn
Priadi et al. 2011	Représentativité de la variabilité spatio-temporelle de la contamination par rapport à l'échantillonnage ponctuel	3 sites (Une rivière)	12 déploiements (Non précisé)	Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn
Miège et al. 2012	Inter comparaison des résultats obtenus entre 24 laboratoires	3 sites (Une rivière et un lagon)	1 déploiement (7 jours)	Cd, Ni, Pb, Zn, Cu, Mn, Co, Cr
Buzier et al. 2014	Recommandations pour limiter l'imprécision des mesures	1 site (Une rivière)	3 déploiements (14 jours)	As, Cd, Cu, Ni
Vrana et al. 2014	Suivi de la variabilité spatio-temporelle de la contamination	4 sites (Une rivière)	14 déploiements (14 jours)	Hg, Cd, Pb, Ni
Dabrin et al. 2016	Inter comparaison des résultats entre 10 laboratoires	2 sites (Une rivière et un lagon)	1 déploiement (7 ou 9 jours)	Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn
Uher et al. 2018	Évaluation de la contamination par rapport à l'échantillonnage ponctuel	101 sites (101 stations de surveillance)	13 déploiements (7 jours)	Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn

I.2.3.2. Pour le suivi des micropolluants organiques

Depuis sa première utilisation pour l'échantillonnage de pesticides (Chen et al. 2012 ; 2013), la o-DGT est largement étudiée en laboratoire et en milieu naturel. Les incertitudes sur les concentrations déterminées par o-DGT (Belles et al. 2018), les effets des paramètres environnementaux comme les conditions hydrodynamiques (Buzier et al. 2019) et le pH (Stroski et al. 2018) ont été étudiés plus particulièrement dans des articles dédiés. Plusieurs articles de revues ont également récemment été publiés (Guibal et al. 2019 ; Ji et al. 2022), témoins d'un intérêt croissant pour la o-DGT. L'ensemble de ces études et la très bonne connaissance de la DGT pour les métaux/métalloïdes permettent de commencer à avoir un important recul sur le fonctionnement de la o-DGT. Cependant, avant de pouvoir utiliser la o-DGT en réseaux de surveillance, une multitude de composés organiques nécessitent encore des études en laboratoire, notamment pour déterminer leur coefficient de diffusion ou vis-à-vis des phénomènes d'interaction avec les membranes de protection. De plus,

plusieurs études interpellent sur la principale limite de la o-DGT pour le suivi des composés organiques en milieu naturel qui correspond à son manque de sensibilité par rapport aux autres types d'échantillonneurs passifs. En effet, la DGT présente un plus faible taux d'échantillonnage que le POCIS et le Chemcatcher® en raison de sa plus faible aire d'échantillonnage et de la présence du gel diffusif qui réduit le transfert des composés au gel récepteur. Ainsi, par rapport au POCIS, la o-DGT présente un taux d'échantillonnage près de 50 fois plus faible (Buzier et al. 2019). La sensibilité de la o-DGT s'est ainsi révélée limitée pour le suivi d'antibiotiques et de pesticides ioniques en conditions environnementales (Chen et al. 2013 ; Guibal et al. 2017). L'augmentation de la sensibilité passe par une augmentation de la quantité de composé accumulée. Le temps d'exposition pourrait être allongé mais cette option pourrait favoriser le risque de développement de biofilm et/ou de dégradation des gels. Il est alors préférable d'augmenter la surface d'échantillonnage des dispositifs (Buzier et al. 2019). Des designs plus grands ont été proposés (Belles et al. 2017 ; Urík et Vrana 2019) mais leurs performances n'ont pas encore été directement comparées à celle de la o-DGT conventionnelle.

Chapitre II. Matériels et méthodes

Ce chapitre présente les méthodologies et procédures mises en place pour répondre aux objectifs de ces travaux de thèse. Dans un premier temps, sont présentés les caractéristiques des composés étudiés, l'ensemble des matériels et réactifs utilisés et leur précaution d'emploi ainsi que les méthodes d'analyse utilisées. Ensuite, sont décrites les procédures mises en place vis-à-vis de la préparation des dispositifs DGT, de leur calibration et de leur validation en conditions contrôlées en laboratoire avant l'étude de leurs performances en milieu naturel.

II.1. Composés étudiés, matériel et réactifs utilisés, méthodes d'analyse

II.1.1. Caractéristiques des composés étudiés

Dix métaux/métalloïdes (Al, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Se et Zn) et 24 pesticides neutres et métabolites (**Tableau II.1**, parfois réunis sous le terme abrégé de « pesticides » dans ce manuscrit) ont été étudiés comme exemples représentatifs de micropolluants inorganiques et organiques pouvant être présents dans la ressource en eau.

Tableau II.1 : Liste et caractéristiques des 24 pesticides neutres et métabolites étudiés.

	Numéro CAS	Groupe chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Log K _{ow} (Lewis et al. 2016)
Atrazine	1912-24-9	Triazine	215,68	2.70
Atrazine-déiisopropyl (DIA)	1007-28-9	Triazine	173,60	1.15
Atrazine-déséthyl (DEA)	6190-65-4	Triazine	187,63	1.51
Carbendazime	10605-21-7	Benzimidazole	191,19	1.48
Chlortoluron	15545-48-9	Urée substituée	212,67	2.50
Cybutryne	28159-98-0	Triazine	253,37	3.95
Diméthachlore	505663-36-5	Chloroacétamide	255,74	2.17
Diméthénamide	87674-68-8	Chloroacétamide	275,79	2.20
Diméthoate	60-51-5	Organophosphate	229,26	0.75
Diuron	330-54-1	Phénylamine	233,10	2.87
Époxiconazole	133855-98-8	Triazole	329,76	3.30
Éthidimuron	30043-49-3	Urée substituée	264,30	0.43
Flurochloridone	61213-25-0	Pyrollidone	312,11	3.36
Flurtamone	96525-23-4	Furanone	333,30	3.20
Hexazinone	51235-04-2	Triazine	252,31	1.20
Imidaclopride	138261-41-3	Néonicotinoïde	255,66	0.57
Isoproturon	34123-59-6	Urée substituée	206,28	2.50
Métazachlore	67129-08-2	Chloroacétanilide	277,75	2.49
Propiconazole	60207-90-1	Triazole	342,22	3.72
S-Métolachlore	87392-12-9	Chloroacétamide	283,79	3.05
Simazine	122-34-9	Triazine	201,66	2.30
Tébuconazole	107534-96-3	Triazole	307,82	3.70
Terbuthylazine	5915-41-3	Triazine	229,71	3.40
Terbuthylazine 2-hydroxy	66753-07-9	Triazine	211,26	3.50

Les métaux/métalloïdes étudiés ont été sélectionnés pour leurs différents comportements dans les eaux naturelles. En effet, sept de ces éléments sont présents majoritairement sous formes cationiques (Al, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) et trois autres sous formes anioniques (As, Sb, Se). Ce sont également des éléments généralement présents à différents niveaux de concentrations (ex : de l'ordre du ng.L^{-1} pour Cd à plusieurs dizaines ou centaines de $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Al). Par ailleurs, ces éléments sont plus ou moins ubiquitaires dans l'environnement de travail.

Les pesticides neutres et métabolites étudiés ont été sélectionnés pour leurs différentes caractéristiques physico-chimiques afin d'être représentatifs d'un large panel de composés. En effet, ces composés appartiennent à 12 familles chimiques différentes et présentent une large gamme d'hydrophobicité avec des $\log K_{ow}$ compris entre 0,4 et 4,0 (**Tableau II.1**).

L'échantillonnage par DGT de l'ensemble de ces composés a été étudié en milieu naturel et l'aluminium et les pesticides neutres et métabolites ont fait l'objet d'une étude préalable en conditions contrôlées en laboratoire.

II.1.2. Spécificités et précaution d'emploi des matériels et réactifs utilisés

L'ensemble des appareils, des matériels et des réactifs utilisés pour la préparation et le suivi des solutions d'exposition (solutions synthétiques et eaux naturelles) et la préparation et le traitement des DGT sont répertoriés dans le **Tableau II.2**.

Tableau II.2 : Appareils, matériels et réactifs utilisés pour la préparation et le suivi des solutions d'exposition et pour la préparation et le traitement des DGT.

		Caractéristiques	Fournisseur	
Préparation et suivi des solutions d'exposition	Appareils	Courantomètre	Flo-Mate 2000	Cometec
		Enregistreur de température	TG-4100	Tinytag
		Sonde multi-paramètres	Multi 3420 Set G	WTW
		Sonde pH	FiveEasy F20	Mettler-Toledo
	Matériels	Filtre seringue en acétate de cellulose	Taille de pores : 0,45 μm ou 0,2 μm	Sartorius
		Filtre seringue en polytétra- fluoroéthylène	Taille de pores : 0,2 μm	Macherey Nagel
		Unité d'ultrafiltration	Seuil de coupure : 3 kDa	Vivaspin
	Réactifs	Acide formique	Pureté $\geq 99\%$	Normapur
		$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Pureté $\geq 99\%$	Fluka
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Pureté $\geq 99\%$	Fluka
		Eau ultrapure (EUP)	Résistivité $> 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$	Milli Q / Millipore
		Formiate d'ammonium	Pureté $\geq 99\%$	Sharlau
		H_2O_2	Pureté $\geq 30\%$	Sigma-Aldrich
		HNO_3	Pureté $\geq 67\%$; Impureté maximale en éléments traces : 10 à 50 ppt	Fisher Scientific

	Méthanol (MeOH)	Pureté ≥ 99,9 % Qualité LC-MS	Carlo Erba
	NaNO ₃	Pureté ≥ 99,5 %	Prolabo
	NaOH	Pureté ≥ 97 %	Carlo Erba
	NH ₄ NO ₃	Pureté ≥ 99 %	Fluka
Préparation et traitement des DGT	Appareils	Bain à ultrasons (US)	210 W / TS 540 Bioblock Scientific
		Étuve	Ecocell MMM Group
		Gels diffusifs en polyacrylamide	Épaisseur : 0,78 mm DGT Research
		Gels récepteurs Chelex	Épaisseur : 0,4 mm DGT Research
		Gels récepteurs TiO ₂	Épaisseur : 0,4 mm DGT Research
		Membranes de protection en polycarbonate	Diamètre de pores : 0,4 µm Épaisseur : 0,01 mm Whatman
		Membranes de protection en polyéthersulfone (PES)	Diamètre de pores : 0,5 µm Épaisseur : 0,15 mm Sartorius
		Membranes de protection en nitrate de cellulose	Diamètre de pores : 0,4 µm Épaisseur : 0,12 mm Sartorius
		Supports DGT	Produits brevetés Aire d'échantillonnage : 3,14 cm ² DGT Research
		Supports Chemcatcher®	Polytétrafluoroéthylène Aire d'échantillonnage : 15,2 cm ² TelLab
		Acrylamide	Pureté ≥ 98 % Sigma-Aldrich
		Agarose	Réactif biologique Sigma-Aldrich
		Agent réticulant « Cross linker »	Produit breveté Solution aqueuse à 2 % DGT Research
		N,N,N,N',N'-tétraméthyl-éthylènediamine (TEMED)	Pureté ≥ 99,5 % Sigma-Aldrich
		Persulfate d'ammonium	Pureté ≥ 98 % Fisher Scientific
		Phase Chelex	Granulométrie : 200 – 400 mesh Bio-Rad
		Phase Oasis® HLB	Granulométrie : 60 µm Waters
		ZrOCl ₂ ·8 H ₂ O	Pureté ≥ 98 % Sigma-Aldrich
		3-[N-morpholino]propanesulfonique (MOPS)	Pureté ≥ 99,5 % Fluka

Pour la préparation et le stockage des solutions et des échantillons, du matériel en polypropylène et du matériel en verre ont respectivement été privilégiés lors de l'étude des métaux/métalloïdes et des pesticides pour limiter l'adsorption des composés étudiés. Le verre permet également d'éviter le relargage de matières plastiques qui pourraient perturber l'analyse des pesticides.

Pour limiter les risques de contamination, de l'eau ultrapure (EUP) et des produits de haute pureté (**Tableau II.2**) ont été utilisés. Des procédures de décontamination du matériel ont également été mises en place. Lors de l'étude des métaux/métalloïdes, le matériel utilisé a été préalablement décontaminé en effectuant trois lavages avec de l'EUP, suivis d'un bain dans de l'acide nitrique (HNO₃)

à 10 % (V/V) pendant 24 h puis de trois lavages successifs avec de l'EUP. Pour l'étude des pesticides neutres et métabolites, le matériel a été rincé à l'EUP, puis immergé dans un mélange EUP/détergeant et agité par bain à ultrasons (US) pendant 15 min avant d'être à nouveau rincé à l'EUP puis au méthanol (MeOH) avant utilisation. Les supports DGT et Chemcatcher® ont été soumis aux mêmes procédures de décontamination que le matériel utilisé respectivement pour l'étude des métaux/métalloïdes et des pesticides.

Pour l'étude des pesticides, les membranes de protection en PES ont fait l'objet d'un lavage avant leur utilisation afin de limiter le relargage de polyéthylène glycol dans les échantillons qui pourrait perturber l'analyse (Guibal et al. 2015a). Elles ont été immergées dans deux bains successifs d'EUP/MeOH (50/50) de 1 h chacun sous agitation elliptique puis rincées dans deux bains d'EUP de 30 min chacun. Elles ont ensuite été laissées à sécher à température ambiante avant leur utilisation. La phase Oasis® HLB a également été lavée au MeOH avant son utilisation pour éliminer des résidus liés à son stockage selon la procédure suivante : 3 x 20 mL de MeOH pour 6 g de phase et séchage sous azote.

Des solutions « mère » des composés étudiés en laboratoire ont été réalisées pour la préparation des solutions d'exposition synthétiques et pour l'analyse. Pour les pesticides, une solution « mère » à 100 mg.L^{-1} a été préparée en dissolvant 5 mg de chacun des composés étudiés (**Tableau II.1**, pureté $\geq 98 \%$, fournisseur : Dr. Ehrenstorfer GmbH) dans 50 mL de MeOH. Une solution « multi-composés » à 1 mg.L^{-1} a ensuite été préparée par dilution au 1/100 de chacune des 24 solutions « mère » dans du MeOH. Les solutions ont été conservées dans des bouteilles en verre ambré à $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant six mois au maximum pour éviter leur dégradation. Vis-à-vis des métaux/métalloïdes, seul l'aluminium a fait l'objet d'une étude en solution synthétique. Une solution « mère » d'aluminium à 1 g.L^{-1} a été réalisée en dissolvant 0,278 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dans 20 mL d'EUP. La solution a été conservée dans un flacon en plastique à $4 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant six mois au maximum et son pH ($\text{pH} < 3$) a été vérifié pour s'assurer que l'aluminium ne précipite pas.

II.1.3. Analyse des composés étudiés

II.1.3.1. Analyse multi-élémentaire par ICP-MS

Les analyses multi-élémentaires des métaux/métalloïdes ont été réalisées par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS, 7700 X, Agilent). Les échantillons ont été préalablement dilués si besoin et acidifiés à 2 % (V/V) de HNO_3 . Une cellule de collision à He a été utilisée pour l'analyse de Al, As, Cr, Cu, Ni, Se et Zn pour supprimer les interférences polyatomiques. Des étalons internes ont été ajoutés lors de l'injection des échantillons : ^{45}Sc ou ^{115}In pour l'analyse de

Al, Cr, Cu, Ni et Zn, ¹¹⁵In pour As, Cd, Se et Sb et ²⁰⁹Pb pour Pb. Les limites de quantification de l'appareil pour les différents éléments sont indiquées dans le **Tableau II.3**.

Tableau II.3 : Limites de quantification ($LOQ_{instrumentales}$) de l'ICP-MS pour les dix métaux/métalloïdes étudiés.

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Se	Zn
$LOQ_{instrumentale}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	5	0,02	0,02	0,04	0,2	0,2	0,04	0,08	0,6	2

II.1.3.2. Analyse de l'aluminium par ET-AAS

L'aluminium a été quantifié par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (ET-AAS, 240 Z, Agilent). Les échantillons ont été dilués si besoin et acidifiés à 1 % (V/V) de HNO₃. Un modificateur à base de Ca(NO₃)₂ et NH₄NO₃ a été ajouté dans chaque échantillon à une concentration finale de 0,64 mg.L⁻¹ chacun pour stabiliser l'analyte lors de l'analyse. La limite de quantification de l'appareil pour l'aluminium est similaire à celle de l'ICP-MS, elle est de 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

II.1.3.3. Analyse des pesticides neutres et métabolites par LC-Q-TOF

Les 24 pesticides neutres et métabolites étudiés ont été analysés par chromatographie liquide (LC 1290 Infinity, Agilent) couplée à un spectromètre de masse en tandem quadripôle - temps de vol (Q-TOF, Accurate Mass 6540, Agilent). Les composés étant polaires à moyennement polaires, une colonne C18 (Zorbax Eclipse Plus, 2,1 mm x 150 mm, 1,8 μm) a été utilisée pour leur séparation et le gradient d'élution appliqué est présenté dans le **Tableau II.4**. Les paramètres de la source MS/MS sont détaillés dans le **Tableau II.5**. Six étalons internes (fournisseur : HPC Standards GmbH) ont été ajoutés à chaque échantillon. Ils ont été choisis en tenant compte de la famille chimique et du temps de rétention des composés étudiés (**Tableau II.6**). Les limites de quantification de l'appareil pour chacun des composés étudiés sont présentées dans le **Tableau II.6**.

Tableau II.4 : Gradient d'élution appliqué lors de l'analyse des pesticides neutres et métabolites utilisant (A) de l'EUP et (B) du MeOH avec 0,1 % d'acide formique et 5 mmol.L⁻¹ de formiate d'ammonium.

(Débit = 0,4 mL.min⁻¹, température de la colonne = 30°C).

Temps (min)	A (%)	B (%)
0	90	10
0.5	90	10
3.5	50	50
14	30	70
17	10	90
20	10	90

Tableau II.5 : Paramètres de la source MS/MS pour le mode d'ionisation positive.

Paramètre de la source MS/MS	
Température du gaz	130 °C
Débit du gaz séchant	13 L.min ⁻¹
Pression du nébuliseur	35 psi
Voltage du capillaire	3500 V
Température du gaz enveloppant	375 °C
Débit du gaz enveloppant	12 L.min ⁻¹
Voltage Nozzle	300 V
Voltage du fragmenteur	120 V
Voltage du skimmer	65 V

Tableau II.6 : Temps de rétention, masse molaire, étalon interne et LOQ_{instrumentale} des 24 pesticides neutres et métabolites étudiés.

	Temps de rétention (min)	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Etalon interne	LOQ _{instrumentale} (µg.L ⁻¹)
Atrazine	9,18	215,68	Atrazine-D5	0,5
Carbendazime	4,67	173,60	Méthomyl-D3	0,5
Chlortoluron	8,99	187,63	Diuron-D6	0,1
Cybutryne	12,75	191,187	Atrazine-D5	0,5
DEA	4,89	212,67	DEA-D6	0,5
DIA	5,81	253,37	DEA-D6	0,5
Diméthachlore	10,16	255,741	Diuron-D6	0,5
Diméthénamide	11,72	275,79	Métolachlore-D6	0,1
Diméthoate	5,39	229,26	Méthomyl-D3	0,1
Diuron	9,98	233,1	Diuron-D6	0,1
Époxiconazole	14,75	329,76	Tébuconazole-D9	0,5
Éthidimuron	5,18	264,3	DEA-D6	0,2
Flurochloridone	13,41	312,11	Métolachlore-D6	0,5
Flurtamone	11,88	333,3	Diuron-D6	0,1
Hexazinone	7,57	252,31	Atrazine-D5	0,1
Imidaclopride	5,07	255,661	DEA-D6	0,1
Isoproturon	9,63	206,28	Diuron-D6	0,1
Métazachlore	9,38	277,75	Métolachlore-D6	0,1
Propiconazole	14,47	342,22	Tébuconazole-D9	0,5
S-Métolachlore	16,52	283,79	Métolachlore-D6	0,2
Simazine	7,40	201,657	Atrazine-D5	0,1
Tébuconazole	16,28	307,82	Tébuconazole-D9	0,5
Terbuthylazine	11,87	229,71	Atrazine-D5	0,1
Terbuthylazine-2-hydroxy	5,40	211,26	Atrazine-D5	0,5

II.1.3.4. Contrôle et assurance qualité

Au début de chaque séquence d'analyse, des solutions étalons préparées le jour-même ont été analysées pour déterminer la pente de la droite d'étalonnage. Lors d'une séquence d'analyse, des blancs (EUP pour les pesticides, EUP acidifiée à 1 % ou 2 % (V/V) de HNO₃ pour les métaux/métalloïdes) et une solution étalon ont été analysés tous les dix échantillons (ou à chaque changement de matrice)

pour repérer respectivement une contamination ou une dérive de l'appareil. La justesse de l'analyse a été vérifiée pour les métaux/métalloïdes par l'analyse au début et à la fin de chaque séquence d'une solution « contrôle » constituée d'une solution préparée indépendamment de la solution étalon ou d'une solution référence d'eau de rivière (SLRS-5, National Research Council Canada). Les limites de quantification des appareils ($LOQ_{instrumentales}$) ont été déterminées pour les métaux/métalloïdes selon la méthode IUPAC d'après l'Équation II.1 (où MOY et SD correspondent respectivement à la moyenne et l'écart-type du signal de dix blancs analysés) et selon la norme NF T90-210 pour les pesticides.

$$LQ_{instrumentale} = MOY + 10 SD \quad \text{Équation II.1}$$

II.2. Préparation et traitement des dispositifs DGT

Cinq types de DGT adaptés à l'échantillonnage des dix métaux/métalloïdes et des 24 pesticides neutres et métabolites ciblés ont été étudiés. Les détails de leur préparation et de leur traitement après exposition sont présentés ci-dessous. La méthodologie mise en place à travers la réalisation de « blancs DGT » pour évaluer et prendre en compte la contamination intrinsèque des dispositifs lors de la quantification est également décrite.

II.2.1. Configuration des dispositifs DGT

L'ensemble des DGT étudiées présentent une configuration conforme à la **Figure I.4**. Néanmoins, différentes natures de gels récepteurs, de gels diffusifs et de membranes de protection ont été utilisées en fonction des composés ciblés (**Tableau II.7**).

Tableau II.7 : Nature des différentes couches des dispositifs DGT étudiés.

	Composés ciblés	Gel récepteur	Gel diffusif	Membrane de protection	Support
DGT-Ch	Al, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Chelex	Polyacrylamide	Polycarbonate ou nitrate de cellulose	DGT Research
DGT-Zr	Al, As, Se, Sb	Oxyde de zirconium			
DGT-Ti	Al	Dioxyde de titane			
o-DGT	24 pesticides neutres et métabolites	Oasis HLB®	Agarose	PES	Chemcatcher®
Lo-DGT					

Pour les métaux/métalloïdes, les DGT sont nommées DGT-Ch, DGT-Zr et DGT-Ti pour les dispositifs présentant respectivement un gel récepteur à base de Chelex, d'oxyde de zirconium et de dioxyde de titane. Les DGT-Ch et les DGT-Zr, communément utilisées pour le suivi des

métaux/métalloïdes dans la littérature (cf. **section I.2.1.2**), ont respectivement été utilisées pour l'échantillonnage des espèces cationiques et anioniques. Ces deux types de DGT ont également été utilisées conjointement à la DGT-Ti pour l'échantillonnage spécifique de l'aluminium. Des gels diffusifs en polyacrylamide, qui sont les gels classiquement utilisés pour l'échantillonnage des métaux/métalloïdes, ont été utilisés pour l'ensemble des DGT. Vis-à-vis des membranes de protection, deux matériaux ont été utilisés (le polycarbonate ou le nitrate de cellulose) de manière interchangeable pour des raisons d'approvisionnement.

Pour les pesticides neutres et métabolites, des gels récepteurs à base d'Oasis® HLB ont été utilisés pour leur affinité pour les composés d'intérêt. Les matériaux les plus communément étudiés dans la littérature (cf. **section I.2.1.2**) pour les gels diffusifs (agarose) et les membranes de protection (PES) ont été sélectionnés. Pour améliorer la sensibilité de la o-DGT, une DGT élargie appelée Large o-DGT (« Lo-DGT ») a été étudiée. La Lo-DGT présente les mêmes natures de couches que la o-DGT mais se différencie par son aire d'échantillonnage. En effet, la Lo-DGT repose sur l'utilisation d'un support Chemcatcher®, plus large que le support conventionnel de la DGT, conduisant à une aire d'échantillonnage 4,8 fois plus importante (*i.e.*, 15,2 cm² vs. 3,14 cm²). Ce support a été sélectionné pour son absence d'interaction avec les composés étudiés, sa facilité d'approvisionnement (support commercialement disponible) et d'utilisation.

II.2.2. Préparation des gels

En fonction des études et des types de DGT, les gels diffusifs et récepteurs ont été achetés à DGT Research Ltd. (Lancaster University, UK) ou préparés au laboratoire, exceptés les gels récepteurs à base de dioxyde de titane qui ont tous été achetés.

II.2.2.1. Procédure générale

La préparation de l'ensemble des gels repose sur une procédure commune. Ils sont obtenus à partir de la préparation d'une solution de gel qui polymérise entre deux plaques en verre séparées par un écarteur en téflon et maintenues serrées par des pinces. Ce montage permet d'obtenir une feuille de gel d'épaisseur contrôlée et homogène (**Tableau II.8**). Pour la préparation des gels récepteurs, la phase réceptrice a été ajoutée à la solution de gel juste avant la polymérisation ou par précipitation une fois la feuille de gel obtenue.

Pour favoriser la polymérisation des gels en polyacrylamide, après coulage de la solution de gel entre les deux plaques en verre, le montage a été placé dans une étuve à 45°C pendant 45 min. La feuille de gel obtenue a ensuite été récupérée et mise à tremper pendant 24 h dans 500 mL d'EUP pour permettre son hydratation et l'atteinte de son épaisseur finale (**Tableau II.8**). Pendant cette phase d'hydratation, l'EUP a été renouvelée au minimum cinq fois (un bain durant au moins 1 h) afin

d'éliminer les réactifs de polymérisation en excès à l'intérieur du gel par diffusion. Le pH a été mesuré à la fin de chaque bain de rinçage pour vérifier qu'il se stabilise autour du pH de l'EUP (Warnken et al. 2005) indiquant l'absence de composés résiduels. Pour la polymérisation des gels en agarose, les deux plaques en verre ont été préalablement chauffées pendant environ 15 min dans une étuve à 70 °C avant coulage de la solution de gel. La gélification de l'agarose s'effectuant en dessous de 36 °C, le montage a été laissé à température ambiante pendant environ 1 h.

Tableau II.8 : Épaisseur des écarteurs utilisés pour la polymérisation des gels diffusifs et récepteurs en polyacrylamide et en agarose et épaisseurs finales des gels.

		Écarteur	Épaisseur des gels
Polyacrylamide	Gels diffusifs	0,50 mm	0,77 mm
	Gels récepteurs	0,25 mm	0,40 mm
Agarose	Gels diffusifs	0,75 mm	0,75 mm
	Gels récepteurs	0,50 mm	0,50 mm

Une fois les feuilles de gels polymérisées, elles ont été découpées en disques de 2,5 cm (pour les DGT conventionnelles) ou 4,5 cm (pour les Lo-DGT) de diamètre à l'aide d'un emporte-pièce. Pour limiter la manipulation des feuilles de gel en agarose qui sont plus fragiles que celles en polyacrylamide, celles-ci ont été découpées en disques avant d'être rincées deux à trois fois dans des bains d'EUP. La préparation des gels en agarose n'utilisant pas de réactifs de polymérisation, leur lavage ne nécessite pas d'être aussi poussé que celui des gels en polyacrylamide.

L'ensemble des disques de gels obtenus ont ensuite été stockés dans une solution de NaNO_3 à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à 4 °C jusqu'à leur utilisation. Les procédures de préparation spécifiques à chaque type de gels sont décrites ci-dessous.

II.2.2.2. Spécificités de la préparation gels en polyacrylamide

L'ensemble des gels en polyacrylamide (diffusifs et récepteurs) ont été préparés à partir d'une solution « mère » identique constituée à 15 % (V/V) d'acrylamide et à 0,3 % (V/V) d'un agent réticulant dérivé de l'agarose (solution « cross-linker » à 2 %) dilués dans de l'EUP. Pour préparer 10 mL de cette solution « mère », 4,75 mL d'EUP, 3,75 mL d'une solution d'acrylamide à 40 % (m/m, préparée sous sorbonne par dissolution dans de l'EUP) et 1,5 mL de la solution d'agent réticulant « cross-linker » ont été mélangés au vortex.

Gels diffusifs en polyacrylamide

Pour préparer une feuille de gel diffusif en polyacrylamide, aux 10 mL de la solution « mère » ont été ajoutés 70 μL d'un initiateur de polymérisation (solution de persulfate d'ammonium à 10 %, m/m, préparée le jour-même par dissolution dans de l'EUP) et 25 μL d'un catalyseur (solution de N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine appelé TEMED) en mélangeant la solution au vortex entre

chaque ajout. Le mélange a ensuite été directement coulé entre les deux plaques en verre pour polymérisation.

Gels récepteurs à base de Chelex

Les gels récepteurs à base de Chelex ont été préparés à partir de 10 mL de solution « mère » auxquels ont été ajoutés 2 g de phase réceptrice Chelex avant la polymérisation. Les volumes de solution de persulfate d'ammonium et de TEMED ont été réduits (60 μL et 16 μL respectivement) pour faciliter la polymérisation du gel. Après coulage, le montage a été immédiatement positionné à l'horizontale pour que les grains de Chelex décantent sur un côté de la plaque tout en restant homogènement répartis.

Gels récepteurs à base d'oxyde de zirconium

Les gels récepteurs à base d'oxyde de zirconium ont été préparés par précipitation de zirconium dans un gel en polyacrylamide après polymérisation. Dans un premier temps, une feuille de gel en polyacrylamide a été préparée selon la même procédure que pour les gels diffusifs mais en utilisant un écarteur plus fin d'épaisseur 0,25 mm. Après hydratation et lavage à l'EUP, la feuille de gel obtenue a été immergée dans 100 mL d'une solution de ZrOCl_2 à 0,1 mol.L^{-1} pendant 2 h sous légère agitation. Elle a ensuite été rincée dans de l'EUP pendant quelques secondes pour éliminer l'excédent de zirconium à la surface du gel puis immergée dans 100 mL d'une solution tampon d'acide 3-[N-morpholino]propanesulfonique (MOPS) à 0,25 mol.L^{-1} , ajusté à un pH de 7 (ajout de 0,3 g de NaOH puis ajustement avec NaOH à 1 mol.L^{-1}) pendant 40 min sous légère agitation pour permettre la précipitation du zirconium sous forme d'oxyde. La feuille de gel récepteur ainsi obtenue a ensuite été à nouveau rincée dans des bains d'EUP régulièrement renouvelés avant d'être découpée et stockée.

II.2.2.3. Spécificités de la préparation des gels en agarose

Les gels en agarose (gels diffusifs et récepteurs à base d'Oasis® HLB) ont été préparés à partir d'une solution d'agarose à 1,5 % (m/V). Pour préparer 7 mL de cette solution d'agarose, 105 mg d'agarose ont été hydratés avec 1 mL d'EUP froide pour favoriser la dissolution de l'agarose, suivis de 6 mL d'EUP préalablement chauffée à 80 °C. Le mélange a été chauffé dans un bain marie à 80 °C pendant environ 15 min, en agitant régulièrement, jusqu'à dissolution complète de l'agarose. Les gels diffusifs en agarose ont été obtenus après gélification de cette solution.

Les gels récepteurs à base d'Oasis® HLB ont quant à eux été préparés en intégrant 0,49 g de poudre d'Oasis® HLB préalablement lavée à 7 mL de solution d'agarose à 1,5 %. La solution obtenue a alors été mélangée au vortex et immédiatement coulée entre deux plaques en verre qui ont ensuite été positionnées à l'horizontale afin que la phase réceptrice décante sur un côté de la plaque tout en restant homogènement répartie.

II.2.3. Montage, démontage et élution

II.2.3.1. Montage des dispositifs DGT

Lors du montage des DGT, un gel récepteur, un gel diffusif et une membrane de protection ont été superposés successivement sur un support, puis la bague a été utilisée pour sceller le dispositif. Les gels récepteurs préparés à partir des phases réceptrices Chelex, TiO₂ et Oasis® HLB ont été positionnés de manière que la face sur laquelle la phase réceptrice a sédimenté soit orientée vers le gel diffusif. Si les échantillonneurs n'ont pas été utilisés immédiatement après le montage, ils ont été conservés pendant 24 h au maximum dans des sachets en plastique fermés avec quelques gouttes d'EUP afin de maintenir un taux d'humidité suffisant pour que les gels ne sèchent pas.

II.2.3.2. Récupération et élution des gels récepteurs

Après exposition, les dispositifs DGT ont immédiatement été rincés à l'EUP pour éliminer le film de solution présent à la surface de la membrane de protection et limiter les risques de contamination de la zone de travail lors du démontage. Le gel récepteur a été récupéré en vérifiant son intégrité. Il a été rincé avec quelques gouttes d'EUP pour éliminer la pellicule de solution d'exposition présente à sa surface. L'excédent d'eau de rinçage a été éliminé sur du papier absorbant et le gel récepteur a été élué. Une procédure d'élution (nature et volume de l'éluant, durée et conditions d'élution) adaptée à chaque type de gel récepteur a été appliquée (**Tableau II.9**). Les protocoles sont issus de la littérature ou ont été optimisés.

Tableau II.9 : Procédures d'élution des différents gels récepteurs.

	Eluant	Volume d'éluant	Durée et conditions d'élution
Chelex	HNO ₃ à 1 mol.L ⁻¹	1 ou 2 mL	24 h à 20 ± 1 °C
Oxyde de zirconium	NaOH/H ₂ O ₂ à 0,05 mol.L ⁻¹ NaOH à 0,2 mol.L ⁻¹	2 mL	24 h à 20 ± 1 °C
Dioxyde de titane	NaOH à 0,1 M	1 mL	24 h à 20 ± 1 °C
Oasis® HLB (o-DGT)	MeOH	3 x (3 mL pendant 2 min sous US) à 20 ± 1 °C	
Oasis® HLB (Lo-DGT)	MeOH	3 x (5 mL pendant 2 min sous US) à 20 ± 1 °C	

Deux volumes différents de HNO₃ (1 ou 2 mL) ont été utilisés pour l'élution du gel récepteur Chelex sans influence sur le facteur d'élution (Devillers et al. 2017). Pour l'aluminium (Chapitre IV), la procédure d'élution du gel récepteur à base d'oxyde de zirconium décrite par Ding et al. (2016) a été optimisée en éliminant le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) pour éviter la précipitation de zirconium dans l'éluat après élution. L'élution du gel récepteur à base de dioxyde de titane a également été optimisée par rapport à la procédure décrite par Bennett et al. (2010) en diminuant la concentration de NaOH pour éviter un effet de matrice causé par le sodium lors de l'analyse de l'aluminium par ET-AAS. Quant

au gel récepteur à base d'Oasis® HLB des Lo-DGT, le protocole d'élution utilisé pour les o-DGT (Challis et al. 2016) a été optimisé en augmentant le volume de MeOH pour permettre une immersion complète du gel.

Les facteurs d'élution des gels récepteurs dont les procédures d'élution ont été optimisées ont été déterminés en laboratoire. Pour les autres, les facteurs d'élution disponibles dans la littérature ont été utilisés. Les valeurs utilisées pour chacun des composés étudiés sont indiquées dans les chapitres correspondants.

La détermination des facteurs d'élution a été réalisée au minimum en triplicat pour vérifier la répétabilité du protocole d'élution et déterminer un facteur d'élution moyen. Pour chaque réplique, un gel récepteur a été immergé sous agitation dans une solution d'exposition dopée à une concentration connue en composés d'intérêt, puis élué. Le facteur d'élution a été déterminé en effectuant le rapport de la masse éluee sur la masse fixée par le gel récepteur. La masse éluee a été déterminée par analyse de l'éluat. La masse fixée, correspondant à la différence entre la quantité initiale et finale en composés dans la solution d'exposition, a été déterminée en analysant la solution d'exposition avant et après l'immersion du gel récepteur.

Lorsque la concentration en pesticides dans les éluats des o-DGT et des Lo-DGT n'était pas assez élevée pour être quantifiée (*i.e.*, après déploiement en milieu naturel), les éluats ont été préconcentrés par évaporation (Chapitre V). Le volume total d'éluat (9 mL et 15 mL de MeOH respectivement pour les o-DGT et les Lo-DGT) a été évaporé à sec sous azote, repris dans 1,5 mL d'un mélange 90 : 10 (V : V) EUP/MeOH et analysé sans dilution. Un facteur d'élution incluant cette étape d'évaporation (appelé « recovery factor ») a alors également été déterminé. La masse éluee a dans ce cas été déterminée après évaporation de l'éluat pour prendre en compte les éventuelles pertes en composés lors de cette étape.

II.2.4. Réalisation de blancs DGT et détermination des LOQ_{DGT}

Le niveau de contamination intrinsèque des dispositifs DGT est un paramètre important à prendre en compte lors de la quantification par DGT. Pour le déterminer, des blancs DGT ont été réalisés au minimum en triplicats pour chaque type de dispositifs à chaque exposition en laboratoire ou en milieu naturel. Ils ont permis de prendre en compte les différentes sources potentielles de contamination (*i.e.*, préparation des gels, montage/démontage, transport et stockage).

Les blancs DGT sont des dispositifs DGT qui ont été préparés parallèlement et dans les mêmes conditions que les dispositifs à exposer mais conservés dans un sac zippé à 4 °C pendant la durée de déploiement. Dans le cas d'exposition en milieu naturel, les blancs DGT ont également été amenés sur le terrain le jour du déploiement. Les blancs DGT ont ensuite été démontés aléatoirement pendant le

traitement des DGT ayant été exposées. L'analyse des éluats a alors permis de déterminer une contamination intrinsèque moyenne des différents types de DGT pour chaque étude.

Le risque de contamination pour certains métaux/métalloïdes étant plus important par rapport aux pesticides neutres et métabolites du fait de leur ubiquité dans l'environnement de travail, une étude plus approfondie de l'origine de la contamination intrinsèque des DGT vis-à-vis de ces éléments a été menée. Pour cela, trois types de blancs DGT ont été réalisés pour discriminer la ou les sources potentielles de contamination au cours des différentes étapes du traitement des DGT. La procédure ayant été mise en place est détaillée dans le Chapitre III.

Après la détermination du niveau de la contamination intrinsèque des dispositifs, des LOQ_{DGT} , représentant la plus faible concentration en milieu naturel pouvant être quantifiée par DGT lors d'un déploiement, ont été déterminées pour chaque composé et type de DGT étudié. En cas de contamination intrinsèque significative mise en évidence par l'étude des blancs DGT, les LOQ_{DGT} ont été déterminées en utilisant l'**Équation I-5** à partir de la contamination moyenne des blancs DGT + 10 fois l'écart-type (selon la méthode IUPAC) en tenant compte du temps d'exposition des DGT et des coefficients de diffusion corrigés à la température moyenne d'exposition. Ces valeurs sont appelées « $LOQ_{DGT\ field}$ » dans le Chapitre III. En l'absence de contamination intrinsèque des dispositifs DGT, les LOQ_{DGT} ont été déterminées à partir des $LOQ_{instrumentales}$.

II.3. Étude préalable des DGT en conditions contrôlées

Avant le déploiement des DGT en milieu naturel, les coefficients de diffusion des composés, nécessaires pour pouvoir déterminer C_{DGT} selon l'**Équation I-5**, ont été déterminés. Par ailleurs, les profils d'accumulation des différents types de DGT ont été déterminés en conditions contrôlées avec deux objectifs principaux : vérifier le respect du modèle de quantification et déterminer la capacité linéaire d'accumulation des DGT. Une étude spécifique sur l'aluminium a été réalisée en laboratoire (Chapitre IV) vis-à-vis de la capacité des DGT-Ch, des DGT-Ti et des DGT-Zr à échantillonner cet élément particulier dont la charge varie en fonction du pH et dont les concentrations dans les eaux naturelles peuvent atteindre plusieurs centaines de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (cf **section I.1.1.1**). Par ailleurs, l'effet de l'augmentation de l'aire d'échantillonnage de la o-DGT (Lo-DGT) sur le comportement d'accumulation des pesticides a dans un premier temps été étudié en conditions contrôlées en laboratoire (Chapitre V) avant de démontrer son intérêt sur la sensibilité des dispositifs en milieu naturel peu contaminé.

II.3.1. Détermination des coefficients de diffusion

Dans le cadre de cette thèse, les coefficients de diffusion des pesticides neutres et métabolites étudiés pour lesquels aucune valeur n'était disponible dans la littérature ont été déterminés par la méthode de la cellule de diffusion, présentée dans le Chapitre I (cf. **section I.2.2.1**).

La cellule de diffusion utilisée (**Figure II.1**, fabriquée par l'atelier de la Faculté des Sciences de Limoges) était constituée de deux compartiments en téflon connectés par une ouverture circulaire de 1,5 cm de diamètre dans laquelle est placé un gel diffusif en agarose. Le compartiment source a été rempli avec 70 mL d'une solution de NaNO_3 à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour fixer la force ionique dopée à 1 mg.L^{-1} en chacun des pesticides. Le compartiment récepteur a été rempli avec 70 mL de la même solution de NaNO_3 que le compartiment source mais non dopée. Le pH, laissé libre, était similaire dans les deux compartiments ($\text{pH} = 5,6 \pm 0,2$) et n'a pas varié au cours de la diffusion. Pour limiter l'épaisseur de la CLD à la surface du gel diffusif, chaque compartiment a été agité en continu par un agitateur à hélices en téflon. Pour déterminer la masse de chacun des composés ayant diffusé à travers le gel diffusif (m) au cours du temps (t), des prélèvements ont été réalisés toutes les 30 min dans le compartiment récepteur. Ces prélèvements ont également été réalisés dans le compartiment source pour vérifier la stabilité de la solution. La détermination des coefficients de diffusion a été réalisée en triplicat pour vérifier la répétabilité de la mesure.

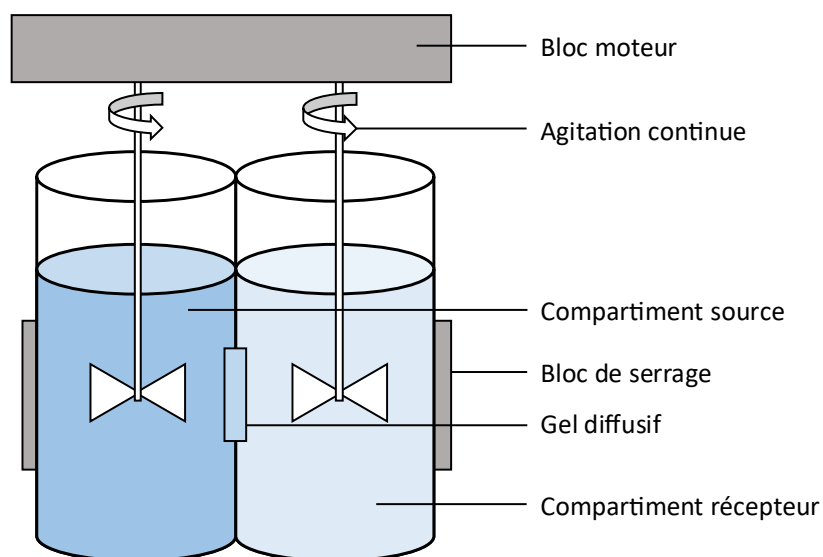


Figure II.1 : Représentation schématique de la cellule de diffusion utilisée pour la détermination des coefficients de diffusion.

La valeur du coefficient de diffusion (D) de chacun des pesticides a alors été déterminée à partir de la régression linéaire $m = f(t)$. La pente de cette régression correspond à l'expression $DAC/\Delta g$ où Δg

est l'épaisseur du gel diffusif (0,75 mm), A est l'aire de la fenêtre d'exposition (1,77 cm²) et C est la concentration en composé dans le compartiment source.

L'ensemble des valeurs de D , déterminées expérimentalement ou provenant de la littérature, ont été corrigées à la température moyenne de chacune des solutions d'exposition en utilisant la relation de Stokes-Einstein (**Équation I-6**). Les valeurs de D utilisées pour chacun des composés étudiés sont indiquées dans les chapitres correspondants.

II.3.2. Détermination du profil d'accumulation des DGT

Pour déterminer le profil d'accumulation des composés d'intérêt, soit l'évolution de la masse accumulée au cours du temps d'exposition, des DGT ont été exposées en solutions synthétiques ou en eaux naturelles pendant des durées croissantes (déploiements en « time-series »). Ces études préalables de validation du fonctionnement de la DGT ont été réalisées dans des conditions stables en laboratoire pour s'affranchir de facteurs environnementaux qui pourraient perturber la mesure telle qu'une variation de la concentration en composés et des conditions hydrodynamiques.

II.3.2.1. Préparation et contrôle des solutions d'exposition

L'ensemble des solutions d'exposition ont été préparées de manière à conserver des conditions stables (*i.e.*, force ionique, pH, température, agitation et concentration en composés étudiés) tout au long du temps d'exposition des DGT.

Les solutions synthétiques ont été préparées à partir d'EUP dopée en composés d'intérêt, dont la force ionique a été fixée par ajout de NaNO₃ à 10⁻² mol.L⁻¹ pour qu'elle n'impacte pas la diffusion des composés (cf. **section I.2.2.2**) et dont le pH a été fixé si nécessaire par ajout de HNO₃ ou de NaOH et de Na₂CO₃. La température des solutions d'exposition a été maintenue constante en réalisant l'ensemble des expérimentations dans une salle dont la température ambiante était régulée à 20 ± 1 °C ou à 6 ± 2 °C pour les eaux naturelles (température proche des conditions de terrain). Un enregistreur de température a tout de même été utilisé pour définir la température moyenne des solutions d'exposition (**Figure II.2**), nécessaire pour la correction des coefficients de diffusion (cf. **section I.2.2.2**). Par ailleurs, lors de l'exposition des DGT, les solutions ont été maintenues sous agitation (**Figure II.2**) pour limiter l'épaisseur de la CLD à la surface des DGT afin qu'elle n'impacte pas l'accumulation de façon significative (cf. **section I.2.2.2**).

Pour maintenir une concentration constante en composés d'intérêt (ajoutée par dopage dans les solutions synthétiques ou initialement présente dans les eaux naturelles), l'absence d'adsorption sur les parois du contenant des solutions d'exposition et sur les supports DGT a été préalablement vérifiée et la surface des solutions d'exposition a été recouverte pour limiter l'évaporation. De plus, les DGT ont été exposées dans un volume de solution adapté au nombre total de dispositifs déployés

et à leur temps d'exposition pour que la quantité accumulée par l'ensemble des DGT soit négligeable par rapport à la quantité en solution (< 10 %). Dans le cas des solutions synthétiques d'aluminium, pour garantir leur stabilité, les concentrations ont été fixées à la valeur la plus élevée possible tout en évitant la formation de $Al(OH)_{3(s)}$ soit 45, 17 et 85 $\mu g \cdot L^{-1}$ à pH 4,1, 5,3 et 8,6, respectivement. L'absence de précipitation a été strictement vérifiée par analyse de prélèvements filtrés et non filtrés au cours du temps d'exposition. Les valeurs de pH proches de la neutralité (*i.e.*, pH 6,0 à 7,5) n'ont pas été étudiées en laboratoire à cause du risque de précipitation de l'aluminium, empêchant d'avoir une concentration quantifiable et stable au cours du temps.

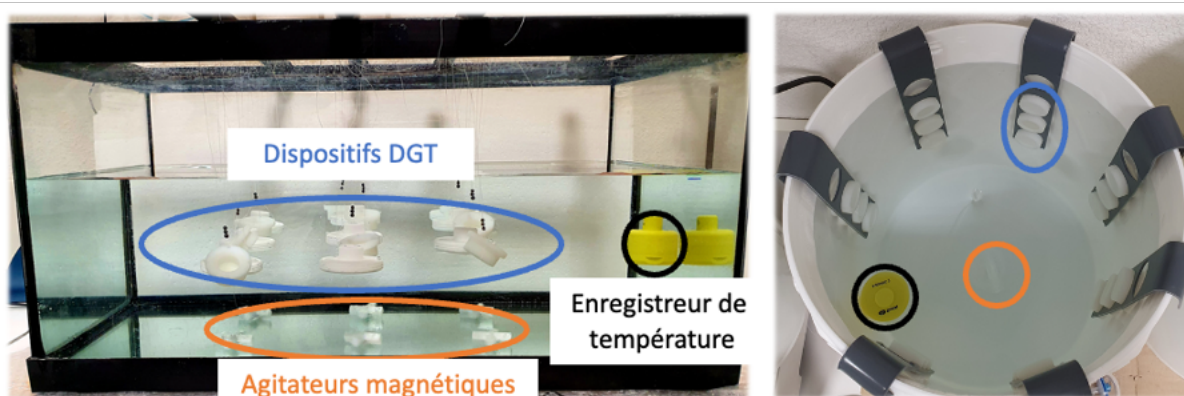


Figure II.2 : Déploiement des DGT en conditions contrôlées.

Pour assurer des conditions stables à l'équilibre au moment de l'exposition des DGT, les solutions ont été préparées et mises sous agitation au minimum 24 h (72 h dans le cas des solutions synthétiques d'aluminium) avant le début des déploiements. Les eaux naturelles ont quant à elles été étudiées en laboratoire juste après leur prélèvement pour limiter toute modification de leur composition initiale. Pour chaque solution d'exposition, les paramètres physico-chimiques et les concentrations en composés d'intérêt ont été contrôlés avant l'exposition des DGT puis quotidiennement ou à chaque déploiement ou retrait de DGT.

II.3.2.2. Vérification du respect du modèle de quantification

Les profils d'accumulation des DGT ont été déterminés pour vérifier leur cohérence avec le profil théorique attendu selon le modèle de quantification DGT (**Équation I-5**), soit une masse accumulée proportionnelle au temps d'exposition dans une solution présentant une concentration en composé d'intérêt constante. Les DGT ont été déployées en triplicats à chaque temps de déploiement pour vérifier la répétabilité de la quantification et pendant des durées suffisantes pour que la quantité accumulée soit quantifiable après élution.

Dans le cas de l'aluminium, son accumulation par les DGT-Ch, les DGT-Ti et les DGT-Zr a été étudiée en fonction du pH en solutions synthétiques à pH 4,1, 5,3 et 8,6 pour couvrir la gamme principale des espèces d'aluminium inorganiques dissous pouvant être présentes dans les eaux naturelles (**Figure I.2**). Des déploiements de DGT ont ensuite été effectués dans des eaux naturelles pour confirmer le comportement d'accumulation des différents types de DGT dans des conditions où la spéciation de l'aluminium peut être plus complexe notamment en lien avec la présence de matière organique. Pour cela, trois eaux ont été sélectionnées pour leurs concentrations naturelles importantes en aluminium dissous (entre 100 et 300 $\mu\text{g L}^{-1}$), leur large gamme de pH (entre 5 et 7) et leurs différentes teneurs en matière organique (teneur en carbone organique dissous de l'ordre de 1 à 10 mg.L^{-1}). Elles correspondent à une eau de subsurface utilisée pour l'alimentation en eau potable (eau C) et à deux rivières situées en tête de bassin versant dans le nord-ouest du Massif Central en France (eau M et R) (**Figure II.3**). Plus de détails sur leur composition physico-chimique sont indiqués dans le Chapitre IV. Les durées de déploiement ont été établies en fonction de la teneur en aluminium DGT-disponible de chaque eau (estimée lors d'expérimentations préliminaires) pour dépasser les LOQ_{DGT} . Les DGT ont ainsi été déployés pendant 40 h dans l'eau C, 3 jours dans l'eau M et 7 jours dans l'eau R. Les concentrations C_{DGT} obtenues par chaque type de DGT ont été comparées.

Le comportement d'accumulation de la Lo-DGT pour les pesticides neutres et métabolites a été déterminé et comparé à celui de la o-DGT en solutions synthétiques pour s'assurer du respect du modèle de quantification malgré la modification de la géométrie de l'outil (Chapitre V). Pour chaque composé, la proportionnalité entre les masses accumulées et l'aire d'échantillonnage ont été vérifiées. Les o-DGT et les Lo-DGT ont été déployées simultanément dans 30 L d'une solution synthétique dopée en pesticides à 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$ chacun pendant 4, 8, 12, 16, 20 et 24 h.

II.3.2.3. Détermination des capacités d'accumulation linéaire

Dans le cas de l'aluminium, les profils d'accumulation par les DGT-Ch, les DGT-Ti et les DGT-Zr ont été déterminés pour chaque pH étudié (4,1, 5,3 et 8,6) jusqu'à atteindre les capacités d'accumulation linéaire (huit temps d'exposition compris entre 4 h et 30 jours). Des déploiements de DGT ont ensuite été effectués dans une eau naturelle pour vérifier que la présence potentielle d'ions compétiteurs n'affecte pas la capacité linéaire d'accumulation des DGT déterminée en solution synthétique. Des expériences préliminaires ont été réalisées pour sélectionner une eau naturelle dont la concentration en aluminium DGT-disponible permettrait d'atteindre les limites d'accumulation linéaire déterminées dans un temps de déploiement acceptable (*i.e.*, < 2 semaines pour éviter des changements majeurs dans la composition de l'eau). Des DGT-Ch, DGT-Ti et DGT-Zr ont ainsi été déployés dans l'eau naturelle C (pH = 5,0 \pm 0,2) pendant 4 h et 40 h pour se rapprocher de la limite

d'accumulation linéaire obtenue dans la solution synthétique à pH 5,3. Les masses accumulées après ces deux temps d'exposition ont été comparées pour vérifier l'absence de saturation.

II.4. Étude des DGT en milieu naturel

Les DGT ont été déployées en milieu naturel pour évaluer leurs performances en conditions réelles d'exposition face à la variabilité des concentrations en composés d'intérêt et des facteurs environnementaux.

II.4.1. Caractéristiques des eaux étudiées

Au total, 22 eaux naturelles différentes ont été étudiées, représentatives d'une large gamme de conditions environnementales. En effet, elles présentent des caractéristiques physico-chimiques et des concentrations en micropolluants qui diffèrent en lien avec la nature du socle géologique (**Figure II.3**) et l'occupation des sols (**Figure II.4**) sur le bassin versant. Le contexte géologique peut notamment impacter la force ionique, le pH et la présence naturelle des métaux/métalloïdes *via* la nature du fond géochimique. Les activités anthropiques présentes sur le bassin versant, telles que l'agriculture ou l'activité industrielle et les rejets de stations d'épuration, peuvent quant à elles entraîner une contamination des cours d'eau en métaux/métalloïdes et/ou en micropolluants organiques par ruissellement, lessivage ou rejets. Les caractéristiques physico-chimiques des eaux étudiées ont été mesurées lors du déploiement et de la récupération des DGT, elles sont détaillées dans les chapitres concernés.

Parmi les sites étudiés, les eaux situées en tête de bassin versant présentent des caractéristiques physico-chimiques fortement dépendantes du contexte géologique granitique conduisant à des eaux naturellement peu minéralisées (conductivité globalement inférieure à $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) et plutôt acides (pH compris entre 5 et 7). *Vis-à-vis* des métaux/métalloïdes, ces eaux (C, M et R, **Figure II.3**) ont notamment la particularité de pouvoir présenter des concentrations naturellement élevées en aluminium dissous ($> 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Par ailleurs, les zones de tête de bassin versant sont davantage préservées des contaminations anthropiques en micropolluants. En effet, ce sont des zones rurales, caractérisées par une faible densité de population (10 à $20 \text{ hab}\cdot\text{km}^{-2}$), pas ou peu d'activité industrielle et dont les principales activités sont l'agriculture extensive d'élevage et l'activité forestière. Ainsi, *vis-à-vis* des pesticides, la faible présence de cultures limite notamment leur utilisation et donc leur présence dans les eaux (sites A et B, **Figure II.4**). De faibles concentrations totales en pesticides sont généralement retrouvées ($< 0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Les sites étudiés plus en aval sont situés sur différentes natures de socle géologique et sont plus ou moins soumis aux rejets anthropiques conduisant à une multitude de matrices naturelles avec notamment quelques hot spots de contamination en métaux/métalloïdes.

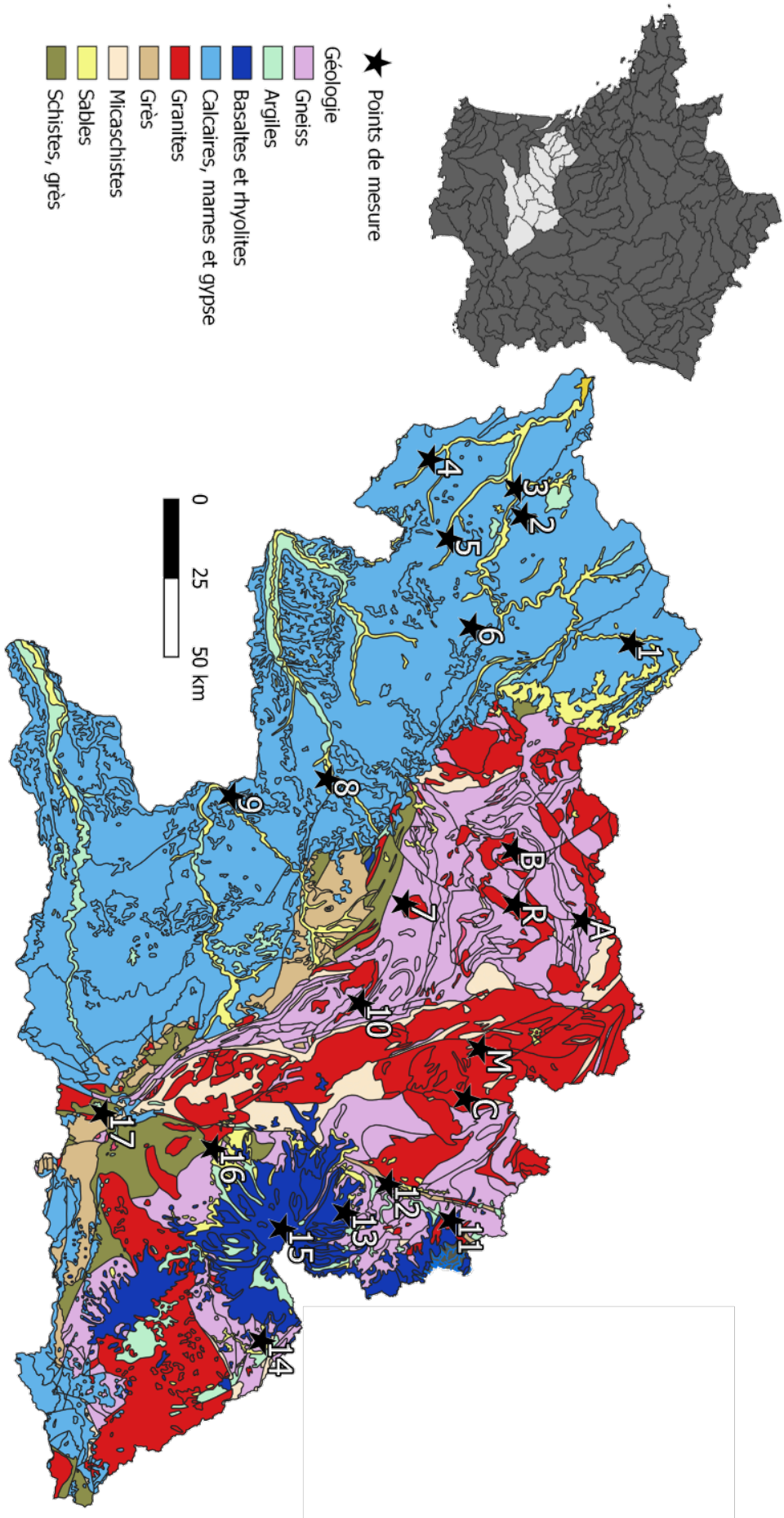


Figure 11.3 : Contexte géologique de la zone d'étude.

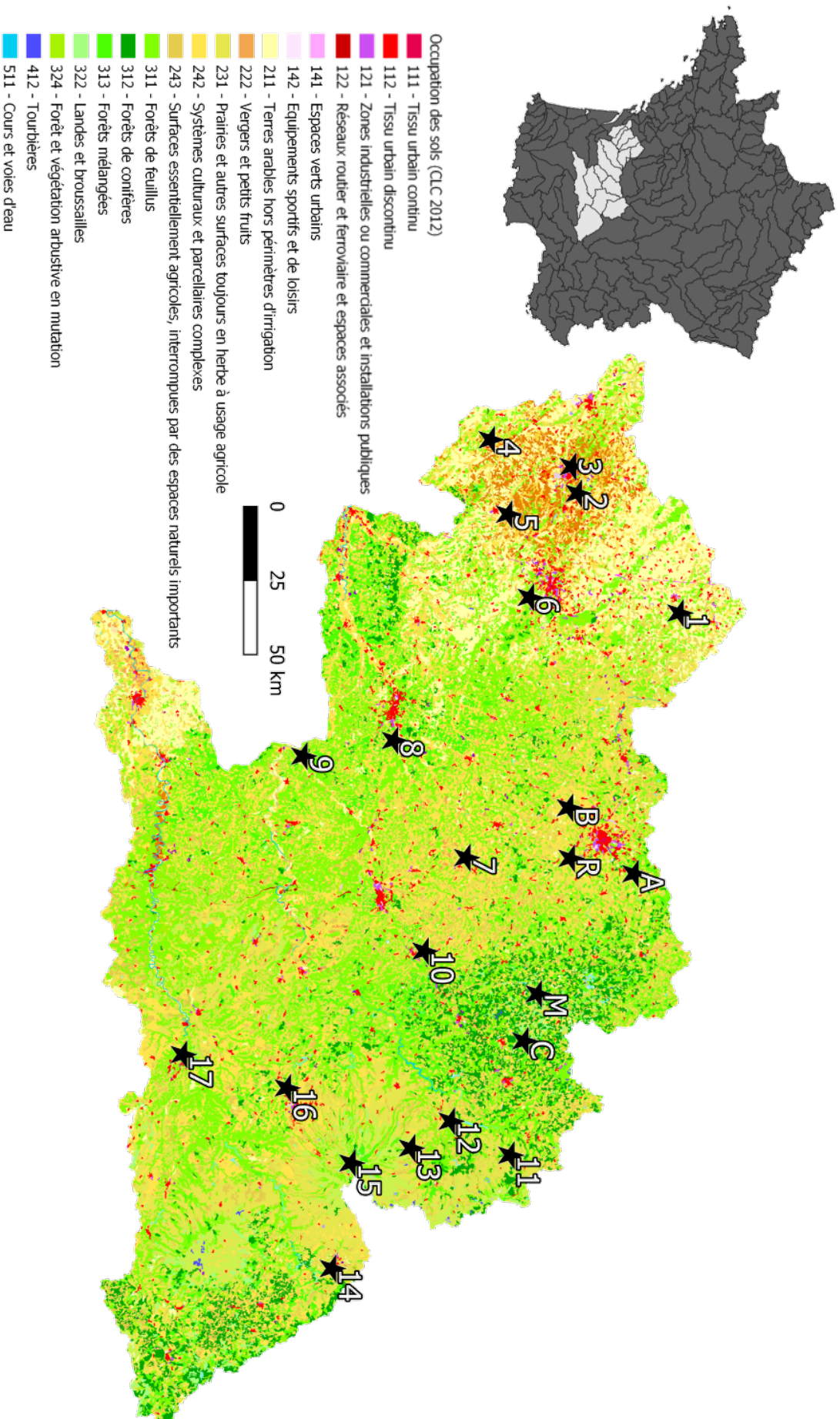


Figure 11.4 : Occupation des sols sur la zone d'étude.

II.4.2. Objectifs d'étude et sélection des sites

II.4.2.1. Suivi des métaux/métalloïdes

Pour évaluer la capacité de la DGT à être utilisée comme un outil de surveillance des métaux/métalloïdes, la répétabilité de la quantification ou encore la robustesse physique des échantillonneurs ont été étudiées dans une multitude de matrices naturelles (*i.e.*, plus ou moins chargées en composés d'intérêt, en compétiteurs, avec des conditions hydrodynamiques variables). Pour cela, un suivi par DGT-Ch et DGT-Zr des dix métaux/métalloïdes sélectionnés a été réalisé à large échelle en conditions réelles (Chapitre III) sur 17 stations de mesure (numérotées 1 à 17, **Figure II.3** et **Figure II.4**). Ces stations de surveillance, réparties sur le bassin versant Adour-Garonne dans le sud-ouest de la France, ont été choisies pour représenter une large gamme de cours d'eau en termes de taille, de fond géochimique ou encore de pressions anthropiques (ex : activités agricoles, activités industrielles, rejets de station d'épuration). Le suivi par DGT a été réalisé pendant un an à travers six campagnes de déploiement de 14 jours et un prélèvement ponctuel a été réalisé à chaque déploiement et retrait de DGT pour comparer les informations obtenues par les deux types d'échantillonnage.

II.4.2.2. Suivi des pesticides neutres et métabolites

Afin d'évaluer l'intérêt de la Lo-DGT pour l'amélioration du suivi de la qualité des eaux en milieu naturel peu contaminé, ces dispositifs ont été déployés dans deux rivières (A et B, **Figure II.3** et **Figure II.4**) sélectionnées pour leur relativement faible concentration en pesticides totaux ($< 0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (cf. **section II.4.1**). Pour comparer les performances des deux types de DGT, un déploiement simultané de o-DGT et de Lo-DGT a été réalisé dans chaque rivière pendant 14 jours (Chapitre V). Le nombre et la quantité de composés accumulés par chacun des deux types de DGT parmi les 24 pesticides neutres et métabolites étudiés ont été comparés.

II.4.3. Conditions de déploiement des DGT

Lors des déploiements en milieu naturel, les dispositifs DGT ont été installés dans les cours d'eau selon deux techniques : « en drapeau » ou « à plat » (**Figure II.5**). Lorsque la lame d'eau était suffisante et susceptible d'être constante durant la période d'exposition, l'installation « en drapeau » a été privilégiée. Les échantillonneurs DGT ont été placés à la verticale et parallèles au courant grâce à un filet accroché à un piquet métallique planté dans le lit de la rivière. En revanche, lorsque la lame d'eau n'était pas assez importante, ou que le lit de la rivière n'était pas assez meuble pour y planter un piquet (ex : socle rocheux en contexte granitique), l'installation a été faite « à plat » sur une dalle ou sur un plot en béton accroché à la rive par une chaîne. Pour éviter tout problème lié à la formation d'une CLD

significative, les DGT ont été déployées dans des zones avec une vitesse de courant minimale de $2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Gimpel et al. 2001). Elles ont été exposées au minimum en duplicales pour évaluer la répétabilité de la quantification. Une attention particulière a été portée sur la présence de biofilm ou de dégradations des gels lors de la récupération des échantillonneurs car leur présence peut impacter la fiabilité de la quantification (cf. **section I.2.2.2**).

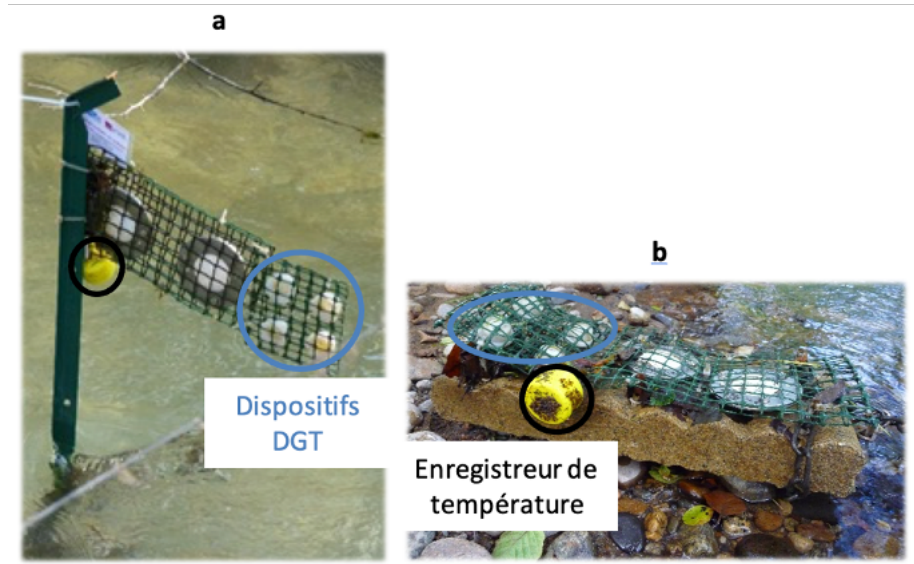


Figure II.5 : Technique de déploiement des DGT dans les cours d'eau : (a) « en drapeau » accrochées à un piquet ou (b) « à plat » fixées sur une dalle de béton posée au fond du cours d'eau.

Chapitre III. Évaluation de la DGT pour le suivi des métaux/métalloïdes en réseaux de surveillance

III.1. Avant-propos

La technique d'échantillonnage passif par DGT est développée depuis plus de 25 ans pour les métaux/métalloïdes et a montré un potentiel intéressant pour améliorer le suivi de la qualité des eaux. Son développement est notamment soutenu au niveau européen pour permettre une intégration future dans les réseaux de surveillance réglementaire. Cependant, la plupart des évaluations de la DGT sur le terrain concernent, jusqu'à présent, des études à échelle limitée, c'est-à-dire des déploiements sur deux ou trois sites et/ou au cours d'une seule campagne d'échantillonnage réalisés par des groupes de recherche experts en échantillonnage passif (cf. **section I.2.3.1**). L'importante connaissance des sites étudiés et l'expertise du personnel impliqué dans ces études ne sont pas en adéquation avec le contexte de suivi en routine et à grande échelle des réseaux de surveillance. Par conséquent, aucun recul pertinent sur les applications de routine à grande échelle n'est actuellement disponible pour la mise en œuvre de tels outils dans les réseaux de surveillance.

Pour pallier ce manque, les travaux présentés dans ce chapitre visent à étudier la contribution et les éventuelles limites de l'échantillonnage passif par DGT pour la surveillance de la qualité des eaux à l'échelle d'un réseau de mesures existant en conditions réelles de suivi de routine. Cette étude, initiée pour le compte de l'Agence de l'Eau Adour Garonne afin d'évaluer l'état chimique des cours d'eau vis-à-vis de dix métaux/métalloïdes, a consisté en un suivi de 17 sites de surveillance existants par échantillonnage ponctuel et par DGT, au travers de six campagnes d'échantillonnage sur une année complète. Plus de 400 dispositifs DGT ont été utilisés en partie par du personnel formé mais non expert pour se placer dans des conditions réelles de suivi en routine. Pour comparer les deux modes d'échantillonnage, les informations obtenues lors du suivi par DGT tels que la fréquence de quantification et les profils d'évolution des contaminations, ont été confrontées à celles obtenues par échantillonnage ponctuel. De plus, dans une optique d'utilisation opérationnelle de la DGT, la robustesse des dispositifs et le coût total d'un suivi par DGT ont également été étudiés.

Ces travaux ont fait l'objet d'un article publié en février 2021 dans la revue *Science of The Total Environment* qui constitue la **section III.2** suivante. Une partie des informations complémentaires (« Supplementary material ») ont été intégrées au corps de l'article.

III.2. Publication: “Diffusive gradients in thin films (DGT): A suitable tool for metals/metalloids monitoring in continental waterbodies at the large network scale.”

Authors: Juliette Rougerie^a, Rachel Martins de Barros^a, Rémy Buzier^{a*}, Delphine Devillers^a, Patrice Fondanèche^a, Sophie Lissalde^a, Julie Leblanc^a, Margaux Saüt^b, Jean-Pierre Rebillard^b, Nicolas Mazzella^c, Gilles Guibaud^a

^aUniversity of Limoges, PEIRENE-Equipe DIQeau - URA IRSTEA, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

^bWater Agency Adour-Garonne, 90 Rue du Feretra, 31078 Toulouse Cedex 4

^cINRAe, Ecosystèmes Aquatiques Et Changements Globaux, Equipe ECOVEA, 50 Avenue de Verdun, 33612 Cestas

*Corresponding author: remy.buzier@unilim.fr

Abstract

The contribution of Diffusive Gradients in Thin films (DGT) passive sampling to continental water quality monitoring was assessed in a real measurement network (six sampling campaigns, 17 stations). Ten metals/metalloids (Al, Zn, Ni, Cd, Cu, Pb, Cr, As, Se and Sb) were studied using the control laboratory's working conditions with grab and DGT passive sampling. The DGT field deployments were robust, with a 3 % sampler loss rate and a < 65 % average relative deviation between duplicates. Compared to grab sampling, DGT showed a similar quantification frequency for half of the targeted elements but showed a higher frequency for the other half (*e.g.*, Cd quantification at 20 % with grab sampling vs. 97 % with DGT). Similar concentration trends were established using DGT and grab sampling at most sites throughout the year. Notably, for some elements, trends were only provided by DGT sampling. A study of several DGT blanks showed that the device contamination was occasional and originated primarily from cross-contamination during the disassembly step. Considering this contamination, the operational sensitivity by DGT was at least between 1 and 5 times greater in comparison to that by grab sampling.

Estimations of the economic cost revealed that measurement networks cost 2 to 3 times more when monitored by DGT compared to standard grab monitoring. However, the information obtained based on each type of sampling method is different. Grab sampling is easy to implement and can highlight high contamination peaks. The DGT concentrations are averaged over time and are relevant to chronic exposure evaluations. Considering the good performance of the DGT sampling highlighted in this study and its complementarity with grab sampling in terms of water quality assessments, a combination of these two types of sampling, which can be affordable, should improve the water quality evaluation within monitoring networks.

III.2.1. Introduction

Continental waters can be contaminated with metals/metalloids from the geochemical background and/or industrial and agricultural activities (Chon et al. 2010; Udeigwe et al. 2011). To assess this contamination, and consequently organisms' exposure and toxicological risk, measurement networks are established. They are required at the European level by the Water Framework Directive (WFD 2000/60/CE) to define the contamination status of watercourses, but also at the national or local level within rehabilitation action programmes to monitor the water quality for its improvement. Currently, these water quality controls are mostly performed by grab sampling of the dissolved fraction, typically 4 to 12 times per year. This sampling technique is easy to implement, is quick and can sometimes detect concentration peaks. However, it provides an instantaneous measurement of target elements concentrations, which can lead to very weak temporal representativeness of an organism's exposure within the environment (Allan et al. 2006).

To overcome this partial vision of the water quality, passive sampling is a promising technique. Its development is supported at the European level (Directive 2013/39/UE: 'Novel monitoring methods such as passive sampling and other tools show promise for future application, and their development should therefore be pursued'). Standard methods are developed for ten years with guidance lines given at the international level (NF EN ISO 5667-23, 2011) but also at the national level (*e.g.*, French standard method NF FD T 90-012, 2020). For metals/metalloids, the use of DGT passive samplers is recommended in various documents as a monitoring tool to complement the information obtained by grab sampling (Allan et al. 2008; Hanke et al. 2009). The DGT, which has been under development since 1994 (Davison and Zhang 1994; Zhang and Davison 2015; Menegário et al. 2017), has many recognized advantages in the literature:

- 1) Determination of a time-weighted average concentration, ensuring better temporal representativeness of the contamination.
- 2) Accumulation of the target element in the device, increasing analytical sensitivity.
- 3) In situ speciation/fractionation leading to DGT-labile fraction measurement, considered as a more biologically relevant fraction than the dissolved fraction.

Given the advantages of DGT sampling, several studies have addressed its contribution to metals/metalloids contamination monitoring in aquatic environments. An inter-laboratory comparison exercise (24 laboratories) was performed *in situ* in surface waters by Miège et al. (2012). They showed a RSD below 100 % for the eight metals targeted (Cd, Ni, Pb, Zn, Cu, Mn, Co and Cr) which they considered as correct despite the disparity in the studied concentration levels and in the exposure and analysis procedures. Bretier et al. (2019) showed that DGT is a robust and powerful time-integrative tool for monitoring numerous trace elements in the Upper Rhône River (France). Moreover, Priadi et

al. (2011) have shown that seasonal fluctuations in several trace element (Cd, Cr, Cu, Pb, Co, Mn, Ni and Zn) concentrations in the Seine River (France) can be integrated by DGT.

Considering the potential benefits of this tool and its recommendation by the various texts mentioned above, the study of its applicability for monitoring networks is relevant. However, current studies on the measurement of several metals/metalloids are generally limited to 2 or 3 different sites (Bretier et al. 2019) or to a single measurement campaign (Dabrin et al. 2016; Montero et al. 2012; Roig et al. 2011). Considering the sensitivity of DGT response to several environmental factors and device contamination (Buzier et al. 2014), its performance when used at a larger scale (*i.e.*, monitoring networks) can be in question. Indeed, (Montero et al. 2012) found 8 % to 28 % of 'anomalous' replicates in the 13 estuaries studied due to device contamination or to concentrations under the limits of quantification.

The purposes of this work are to i) assess the DGT sampling performance when deployed in large monitoring networks (*i.e.*, 10+ sites), ii) compare the contributions and cost of DGT sampling to those of traditional grab sampling and iii) discuss the merits and current limits of DGT use in the framework of monitoring networks. To address these needs, 17 stations within a continental water measurement network (SW France) were studied during six sampling campaigns in 2016 under routine conditions (see general procedures below). The 17 stations have varying upstream watersheds in terms of size and context (natural or anthropogenic). Ten metals/metalloids (Al, Zn, Ni, Cd, Cu, Pb, Cr, As, Se and Sb) with variable environmental properties and concentrations were selected and monitored by both grab sampling and DGT passive sampling (with a Chelex or zirconium oxide binding phase).

III.2.2. Materials and methods

III.2.2.1. General procedures

The manipulations (vessels and gels preparation, DGT assembling and disassembling, gels elution, sample preparation) were performed under the standard conditions used for any analysis laboratory that performs regular quality monitoring of water bodies (*i.e.*, non-expert in passive sampling). Good laboratory practices were applied to limit the risks of contamination (all reusable materials were washed using 10 % (V/V) HNO₃ bath for 24 h, handling with clean gloves, etc.), but no work was performed in a clean room. The solutions were prepared using ultrapure water (Milli Q, resistivity > 18.2 MΩ.cm) and all the reagents used here were of analytical grade (purity > 95 %). Nitric acid for ultra-trace (Optima® grade from Fisher scientific) was used for samples acidification and gels elution.

III.2.2.2. Targeted area and metals/metalloids

For this study, 17 monitoring network stations on the Adour-Garonne watershed (area of approximately 40,000 km²) in the south-western part of France were selected (**Figure III.1**). They were chosen to display a wide range of rivers in terms of size, geology, or anthropogenic pressures (agricultural, industrial, and treated or untreated wastewater discharge, among others) (**Table III.1**). Ten metals/metalloids were investigated, with seven cations (Al, Zn, Ni, Cd, Cu, Pb, and Cr), including two trivalent elements (Al and Cr), and three anions (As, Se, and Sb), allowing to study a range of possible chemical behaviours and environmental concentrations. Most of these elements are commonly studied by French water agencies and include three priority substances of the WFD (Cd, Ni and Pb).

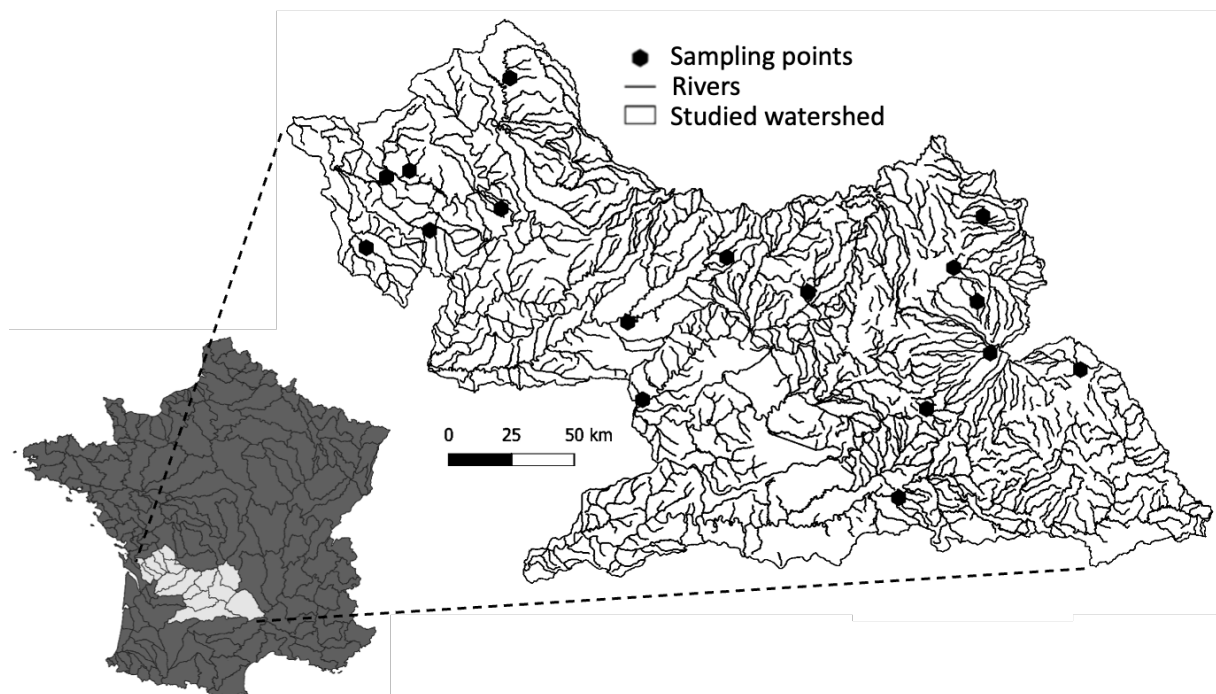


Figure III.1: Seventeen monitoring network stations selected along the Adour-Garonne watershed in the southwestern part of France.

Table III.1: Sites characteristics and sites physical and chemical parameters.
(WTP: wastewater treatment plant; TSS: total suspended solids; DOC: dissolved organic carbon).

River name	Location (Lambert 93)	Watershed size (km ²)	Watershed agricultural area	WTP	pH		Conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$)		O ₂ (%)		Current (cm s ⁻¹)		TSS (mg L ⁻¹)		DOC (mgC L ⁻¹)	
					Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD
Lizonne	X 488 324 Y 6 553 063	54	77 %	-	7.9	1.0 %	553	5.9 %	83	25 %	17	106 %	4.9	52 %	3.0	69 %
Tourtrat	X 447 895 Y 6 518 717	69	91 %	-	8.0	1.8 %	979	23 %	69	46 %	17	158 %	3.8	68 %	7.0	124 %
Antenne	X 438 867 Y 6 516 738	5 495	74 %	2	8.0	1.6 %	889	14 %	89	12 %	19	76 %	2.8	55 %	4.3	55 %
Seugne	X 429 785 Y 6 489 387	7 428	76 %	1	7.8	2.8 %	1700	49 %	81	31 %	11	121 %	9.8	65 %	5.5	54 %
Beau	X 454 905 Y 6 495 185	102	82 %	-	8.0	2.0 %	700	12 %	96	16 %	15	100 %	22	52 %	8.8	59 %
Eaux Claires	X 483 036 Y 6 502 551	39	43 %	-	7.7	0.91 %	637	1.9 %	98	2.9 %	19	26 %	4.2	59 %	2.2	48 %
Ruisseau d'Arnac	X 570 881 Y 6 481 083	455	52 %	-	7.1	4.0 %	140	17 %	95	2.5 %	23	100 %	25	84 %	4.7	34 %
Auvézère	X 531 416 Y 6 456 616	1 898	62 %	6	7.8	1.7 %	272	23 %	95	8.9 %	40	40 %	12	145 %	4.2	38 %
Vézère	X 536 410 Y 6 426 383	9 656	49 %	14	7.9	4.2 %	191	21 %	105	12 %	38	57 %	12	112 %	4.0	27 %
Solane	X 602 500 Y 6 467 004	16	73 %	-	7.6	1.5 %	158	12 %	95	2.9 %	19	67 %	28	110 %	3.4	37 %
Mortagne	X 671 491 Y 6 495 949	16	73 %	-	7.6	2.4 %	106	6.0 %	98	0.72 %	40	51 %	11	63 %	3.3	79 %
Rhue	X 661 603 Y 6 475 810	1 967	49 %	2	7.6	9.6 %	73	41 %	105	1.9 %	67	54 %	2.8	152 %	3.5	23 %

River name	Location (Lambert 93)	Watershed size (km ²)	Watershed agricultural area	WTP	pH		Conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$)		O ₂ (%)		Current (cm s ⁻¹)		TSS (mg L ⁻¹)		DOC (mgC L ⁻¹)	
					Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD
Sumène	X 669 047 Y 6 462 507	415	58 %	-	7.4	4.9 %	79	6.2 %	99	0.75 %	23	48 %	6.5	45 %	3.0	58 %
Lander	X 709 616 Y 6 435 857	1 272	57 %	3	7.9	3.7 %	265	40 %	96	7.0 %	40	77 %	7.0	71 %	5.9	36 %
Jordanne	X 674 052 Y 6 442 306	293	53 %	-	7.2	3.3 %	51	37 %	99	1.1 %	23	84 %	0.88	84 %	2.2	72 %
Cère	X 648 727 Y 6 420 557	1 059	57 %	8	7.9	5.3 %	162	40 %	107	11 %	0.38	138 %	10	77 %	3.7	44 %

III.2.2.3. DGT preparation

Two types of binding phases were used, with Chelex-100® (Na-form, 200-400 mesh, Sigma-Aldrich) for cations (Al, Zn, Ni, Cd, Cu, Pb, Cr) and zirconium oxide for anions (As, Se, Sb). The Chelex binding gels were prepared according to the procedure given by Zhang and Davison (1995) and the zirconium oxide ones according to the protocol used by Devillers et al. (2016). Polyacrylamide diffusive gels were prepared as described by Zhang et al. (1998), which had a thickness of 0.077 cm. The DGT devices were assembled using plastic holders (purchased from DGT Research Ltd.) enclosing a Chelex or a zirconium oxide binding gel, a polyacrylamide diffusive gel and a cellulose nitrate membrane (0.4 µm pore diameter, 0.012 cm thickness). In accordance with the binding gel used here, the DGTs are named DGT-Ch (Chelex binding phase) or DGT-Zr (zirconium oxide binding phase). Considering that Ernstberger et al. (2002) showed DGT-Ch selectively samples Cr(III) over Cr(VI), any further results on chromium presented here will concern Cr(III) only.

III.2.2.4. Field strategies for the two different sampling methods

The ten metals/metalloids were monitored in 2016 through six DGT passive sampling and twelve grab sampling (at each DGT deployment and removal day) spread over the year: March, May, June, July, September, and November 2016 (**Annexe III.1**).

DGT passive sampling

Duplicates of DGT-Ch and DGT-Zr were simultaneously exposed over 14 days at each sampling site for each campaign. Two sets of 204 DGTs (DGT-Ch and DGT-Zr) were deployed in rivers by two methods, depending on the water level, by hanging them on a picket or fixing them on a concrete slab that was laid at the bottom of the river (**Figure II.5**). To avoid any issue related to the formation of a significant diffusive boundary layer (DBL), the DGTs were deployed in rivers with a minimum water flow speed of 2 cm s⁻¹ (Gimpel et al. 2001) except one. Current was checked at each DGT deployment and removal day using a current meter (Cometec Flow-mate 2000). Temperature loggers (Tynitag) were also deployed to record the water temperature every 10 min during the 14 days of DGT exposure. Moreover, chemical parameters (pH, conductivity, oxygenation, suspended matter, dissolved organic carbon) were measured at each DGT deployment and removal day (**Table III.1**). After the exposure, the DGTs were brought back to the laboratory in an ice box and stored at 4 °C. No obvious biofilm was observed on DGT exposure windows in most cases. Within 48 h, the DGTs were dismantled for binding gel recovery. The Chelex or zirconium oxide binding gels were immediately eluted for 24 h with 2 mL of 1 mol L⁻¹ HNO₃ or 2 mL of 0.05 mol L⁻¹ NaOH/H₂O₂, respectively. The eluates were stored at 4 °C until analysis.

Grab sampling

Grab samples were taken by immersion of polyethylene bottles at each DGT deployment and removal day. To quantify the dissolved fraction of metal/metalloids, 20 mL were immediately filtered *in situ* with a syringe filter in cellulose acetate (pore diameter 0.45 μm) and then acidified with 2 % (V/V) HNO_3 . The samples were brought back to the laboratory in an ice box and then stored at 4 °C until analysis.

III.2.2.5. Sample analysis and limits of quantification

Calculation of C_{DGT}

The metals/metalloids accumulated by the binding gel were determined by eluate analysis with an elution factor. The elution factors used for the Chelex and zirconium binding gels are indicated in **Table III.2**. The time-weighted average concentration of the DGT-labile element, C_{DGT} , was determined using **Equation III-1** (Davison and Zhang 1994):

$$C_{DGT} = \frac{m \Delta g}{DA t} \quad \text{Equation III-1}$$

where m is the mass of the metal/metalloid in the binding gel (μg), Δg is the thickness of the material diffusion layer (diffusive gel + membrane; $8.9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$), A is the exposure area (3.14 cm^2) and t is the exposure time (s). The values of D at 25 °C (in $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) used in this study are listed in **Table III.2**. They were corrected according to the average temperature of the river during the exposure time using the Stokes-Einstein relationship (cf. **Équation I-6**) (the water viscosity was taken from the NIST chemistry WebBook). Relative deviation of duplicates was calculated as the ratio between the absolute difference of duplicate and their mean value.

Table III.2: Diffusion coefficients and elution factors used in this study.

	Diffusion coefficient ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) adjusted to 25 °C	Elution factor
Al	4.75 (1)	0.84 (3)
Zn	6.08 (1)	1.00
Ni	4.59	1.00
Cu	4.32	1.00
Cd	4.47	1.00
Pb	5.15	1.00
Cr	4.99 (2)	0.60
As	4.80	0.75
Se	6.28	0.92
Sb	2.52	0.66

The data were previously determined in the lab or taken from the literature ((1): DGT Research; (2): Devillers et al. 2016; (3): Panther et al. 2012).

Analysis by ICP-MS, quality control and limits of quantification

All the samples were adjusted to 2 % (V/V) HNO₃ by dilution or spiking before the analysis by ICP-MS (Agilent 7700X). The following internal standards were used: ²⁰⁹Bi, ¹¹⁸Sn, ¹¹⁵In, and ⁴⁵Sc. The SLRS-5 river water standard from the National Research Council Canada was analysed at the beginning and the end of each analysis sequence to ensure accuracy. Deviations below 15 % were obtained for all quantifiable elements except Pb (< 40 %) and Ni (< 55 %). The limits of quantification were determined at each campaign according to the IUPAC recommendations (IUPAC Compendium on Analytical Nomenclature) using the mean + 10 standard deviations (SD) of the blanks (2 % acidified ultrapure water). A LOQ_{DGT} for each element was determined from the LOQ_{instrumental} and by using **Equation III-1**, considering the average exposure time of the DGTs (*i.e.*, 14 days) and the diffusion coefficient when corrected to the average temperature of the six sampling campaigns. The mean values are displayed in **Table III.3**.

Table III.3: Mean (n = 6) limits of quantification determined for grab (LOQ_{instrumental}) and DGT sampling (LOQ_{DGT} and LOQ_{DGT field}).

	LOQ _{instrumental} (µg L ⁻¹)	LOQ _{DGT} (µg L ⁻¹)	LOQ _{DGT field} (µg L ⁻¹)
Al	5	0.3	1.2
Zn	2	0.08	1.3
Ni	0.2	0.01	0.2
Cd	0.02	0.001	0.01
Cu	0.2	0.01	0.5
Pb	0.04	0.002	0.03
Cr	0.04	0.003	0.03
As	0.02	0.003	0.02
Se	0.6	0.03	0.04
Sb	0.08	0.01	0.23

III.2.2.6. DGT blanks

The DGT blanks were used to control the different steps related to the use of the DGT samplers, *i.e.*, manufacturing, transport and storage, assembly/disassembly, and analysis. Different types of blanks (**Figure III.2**) were prepared in triplicate for each type of binding gel (Chelex and zirconium oxide) and for each deployment campaign. A total of 108 DGT blanks were prepared and distributed as follows:

- Thirty-six blanks related to manufacturing: 3 Chelex and 3 zirconium oxide binding gels for the batch intended for each field campaign were taken. They were individually packaged in a 5 mL polypropylene tube immediately after their production and were kept in the refrigerator until their elution and analysis with the corresponding field campaign.

- Thirty-six blanks (18 DGT-Ch and 18 DGT-Zr) related to the assembly/disassembly steps (including cross-contaminations): at each campaign, 3 DGT-Ch and 3 DGT-Zr that were already assembled were taken from a series intended for field deployment. They were stored separately at 4 °C according to their binding gel type during the field exposure period of the corresponding series. These blanks were then dismantled with the corresponding field campaign in a random position among the field DGTs to consider potential cross-contaminations.
- Thirty-six blanks (18 DGT-Ch and 18 DGT-Zr) related to transport and storage steps (called “field blanks”): at each campaign, 3 DGT-Ch and 3 DGT-Zr conditioned for field deployment were taken on the deployment day and were exposed to the open air at one of the measurement sites but not deployed in the river. They were then brought back to the laboratory and stored in the refrigerator for the rest of the field exposure period (14 days). They were dismantled in the laboratory with all the DGTs from the campaign at a random position during the series.

The metal/metalloid concentrations measured in the different blanks were used to determine a contamination enrichment factor (CEF) during a specific step of the DGT use. Each one is defined as the ratio of contamination from one step to the previous step (**Figure III.2**).

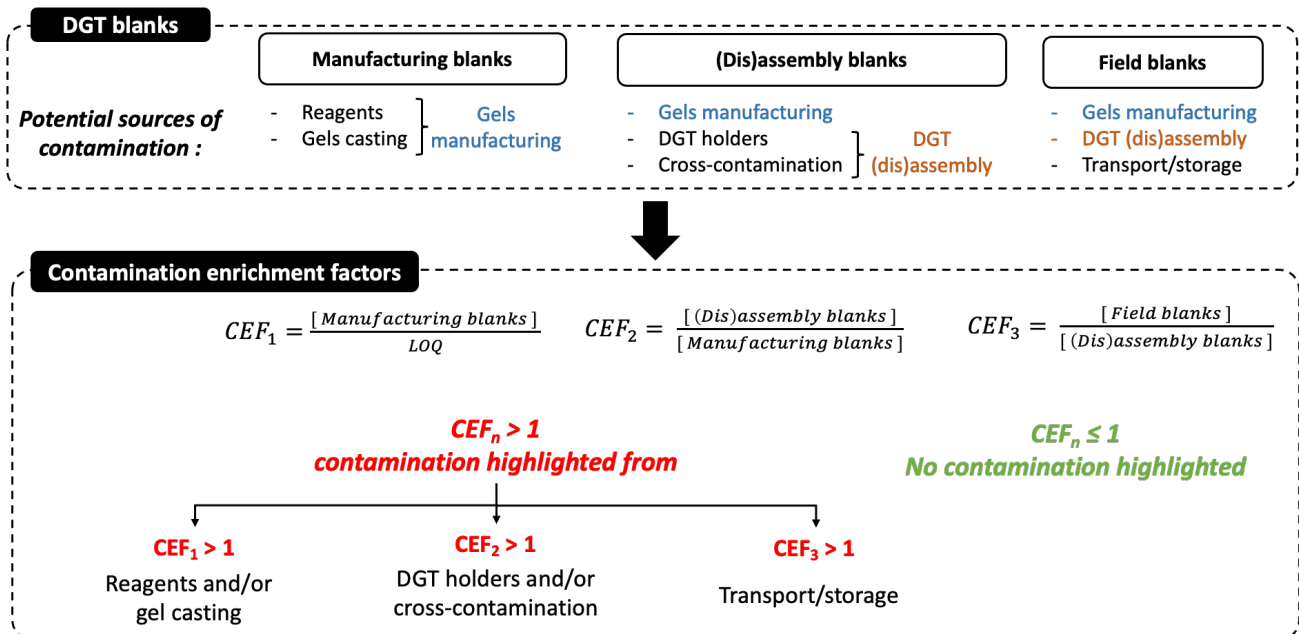


Figure III.2: Interpretation of contamination enrichment factors (CEF) determined from different types of DGT blanks.

III.2.2.7. Economic study

To assess the measurement costs of the ten metals/metalloids studied by grab sampling or DGT passive sampling, the following financial simulations were performed:

- A three-station measurement network requiring 50 km of travel during one working day.
- A ten-station measurement network (large scale) requiring 800 km of travel during two working days.

It was considered for each network one grab sampling or one two-weeks DGT sampling (2 DGT-Ch and 2 DGT-Zr per site) every two months (six sampling campaigns). The costs were grouped into four categories:

- Materials: devices, sampling equipment.
- Field operations: installation/removal of equipment, travel, catering, and overnight stays.
- Analysis: treatment of DGT samples, analysis, ICP-MS depreciation.
- Data processing: quality control, C_{DGT} calculation, result analysis.

Depending on the tasks, the staff qualification was adapted for either a higher-level technician (€ 24/h) or engineer (€ 37/h). The duration of each task was estimated for the staff cost estimation. The supervision of an engineer is involved for 5 % of the total time (data processing). Field operations require two agents for safety. The 2016 French administration packages are used for the travel prices (€ 0.47/km; € 15.25/meal; and € 70/hotel night). The DGT cost is € 15 when buying from DGT Research Ltd (Lancaster, UK). All the reagents and disposable material costs were taken from the UGAP supplier (the French organization for public purchase) catalogue prices. Reusable materials such as temperature loggers are considered according to a fixed cost per campaign (€ 1). More details of the costs can be found in **Table III.4**.

Table III.4: Details of the cost per item used in the economic study.

Category	Item	Cost
Materials	Syringe	€ 0.25 per unit
	Filter	€ 0.75 per unit
	Tube	€ 0.05 per unit
	DGT sampler	€ 15 per sampler
Field operations	Gasoline	€ 0.47 per km
	Staff (technician)	€ 173.75 per day
	Hotel	€ 70 per night
	Meal	€ 15.25 per unit
Analysis	Sample preparation (grab)	€ 1.8 per sample
	Sample preparation (DGT)	€ 3.6 per sample
	ICP-MS measurement	€ 50 per sample
Data processing	Staff (engineer)	€ 3.7 per sample

III.2.3. Results

III.2.3.1. DGT reliability

DGT blanks and contamination

The overall contamination of the passive samplers is considered first. For this purpose, the ratio between the field blanks concentration and the LOQ_{DGT} is calculated for each campaign. These ratios show very low DGT contamination for some metals/metalloids such as Se, Sb, Cr and Al (**Table III.5**). For these elements, only small and sporadic quantifiable contaminations (2 to 4 times the LOQ_{DGT}) are observed for one or two campaigns. For the others, higher contamination can be observed. It is generally limited (less than 5 times the LOQ_{DGT}), but occasional contamination peaks can appear. For example, Cu presents quantifiable contamination with high frequency (5 campaigns over 6). It is usually of limited intensity (2 to 4 times the LOQ_{DGT}), but it can be significant at specific times (19 times the LOQ_{DGT}).

Table III.5: Mean \pm standard deviation ($n = 3$ or $*n = 2$) ratios of the overall contamination in DGT field blanks on the LOQ_{DGT} for metals/metalloids during the six campaigns.

Orange: $2 \leq$ mean ratios < 5 ; Red: mean ratios ≥ 5 .

	Campaign 1	Campaign 2	Campaign 3	Campaign 4	Campaign 5	Campaign 6
Al	3 \pm 1	1.0 \pm 0.1	1.0 \pm 0.1	1.0 \pm 0.1	1.0 \pm 0.1	1.0 \pm 0.1
Zn	1.0 \pm 0.1	1.0 \pm 0.1	1.1 \pm 0.2	2.4 \pm 0.5	5 \pm 4	1.8 \pm 0.8
Ni	4.3 \pm 0.5	1.0 \pm 0.1	8 \pm 3	5 \pm 3	2 \pm 1	1.8 \pm 0.2
Cd	3 \pm 1	1.0 \pm 0.1	1.0 \pm 0.1	1.1 \pm 0.2	3 \pm 4	1.0 \pm 0.1
Cu	19 \pm 1	1.0 \pm 0.1	4 \pm 2	2.1 \pm 0.9	3.8 \pm 0.8	4 \pm 3
Pb	10 \pm 3	1.0 \pm 0.1	1.2 \pm 0.4	1.9 \pm 0.6	3.7 \pm 0.9	3.3 \pm 0.1
Cr	1.6 \pm 0.3	2.3 \pm 0.1	2.2 \pm 0.1	1.0 \pm 0.1	1.8 \pm 0.3	1.6 \pm 0.3
As	3.5 \pm 0.4*	1.0 \pm 0.1	1.0 \pm 0.1	5 \pm 6	5 \pm 2	1.1 \pm 0.2
Se	1.0 \pm 0.1*	1.0 \pm 0.1	1.0 \pm 0.1	1.0 \pm 0.1	1.0 \pm 0.1	1.1 \pm 0.2
Sb	1.8 \pm 0.1*	1.0 \pm 0.1	1.0 \pm 0.1	1.0 \pm 0.1	1.2 \pm 0.2	1.8 \pm 0.2

In a context where an accurate element concentration in the river is needed, these contaminations need to be considered relative to the targeted concentrations at the study sites. For this purpose, the average contamination in the field blanks for each campaign is compared to the average amounts accumulated in DGTs exposed in the river for each site (**Table III.6**). The average contaminations represent 2 % to 74 % of a given metal/metalloid accumulated for a 14-day deployment. This magnitude of contamination is consistent with the ones reported by Bretier et al. (2019) and Dabrin et al. (2016) for natural systems (river and coastal lagoon). The DGT contamination is marginal for As and Se but can be significant for the other elements. The relative contamination is the highest for Cd (74 %) and Zn (53 %). An interlaboratory trial has also shown previously significant contamination issues for Zn with DGT deployment (Miège et al. 2012; Dabrin et

al. 2016). In fact, this element is usually recognized for its ubiquity and propensity for contamination. For Cd, this high relative contamination can be explained by the small concentrations found in the study rivers. Consequently, the slightest contamination during DGT handling has a strong impact on the amount found in the binding layer and therefore on the C_{DGT} .

Table III.6: DGT performances: Relative contamination magnitude (average amounts accumulated in field blanks compared to the amounts accumulated in river-exposed DGTs) and field repeatability (relative deviation obtained between each DGT duplicate exposed to the river).

Low values indicate minimal contamination and good repeatability, respectively.

	Al	Zn	Ni	Cd	Cu	Pb	Cr	As	Se	Sb
DGT contamination: Relative contamination magnitude (% , n = 100 to 102 exposures)										
Average	16	53	19	74	39	44	48	2	9	30
SD	4	41	11	64	20	29	12	1	3	7
Field repeatability: DGT duplicate relative deviation (% , n = 100 to 102 exposures)										
Average	65	19	18	23	23	51	41	20	3	16
Maximum	194	150	177	200	174	189	166	190	88	133

The analysis of the three different types of blanks allows us to deepen our knowledge of the contamination origin that occurred during the DGT handling. Thus, the determination of contamination enrichment factors throughout the DGT procedure (ratio between contamination types found in two successive steps) reveals the step at which a possible contamination has occurred (**Figure III.2**). The contamination enrichment factors are displayed in **Figure III.3**. A factor equal to 1 indicates the absence of additional contamination between the two steps used to calculate it. The manufacturing and field deployment steps do not cause contamination, except for in a few given cases (Ni, Cd, Cu, Pb, Cr and As). These contaminations may be due to uncontrolled contact between DGTs during their transportation or handling by staff. The most noticeable contamination enrichment factors are found during the (dis)assembly step, especially for Zn, Ni, Cu, Pb and As. This finding indicates contamination is coming from poorly decontaminated DGT holders or cross-contamination during binding gel handling (**Figure III.2**). Generally, the contamination enrichment factors' standard deviations include the value of 1, which indicates that the contamination does not take place systematically but rather occasionally. Considering the random nature of the contamination among campaigns, it can be hypothesized that this contamination is primarily due to cross-contaminations occurring during DGT dismantling. Due to the development of (bio)fouling on DGT devices during field exposure, a binding phase cross-contamination from the metals/metalloids adsorbed onto the fouling can occur during the DGT disassembly. Particular attention must be paid to the cleanliness of the disassembly equipment while handling the binding phases to limit cross-contamination (*e.g.*, avoid contact between tweezers used for removing diffusive gel and binding gels). In addition, between each

DGT support reuse, thorough cleaning must be performed (e.g., several acid baths washing if necessary).

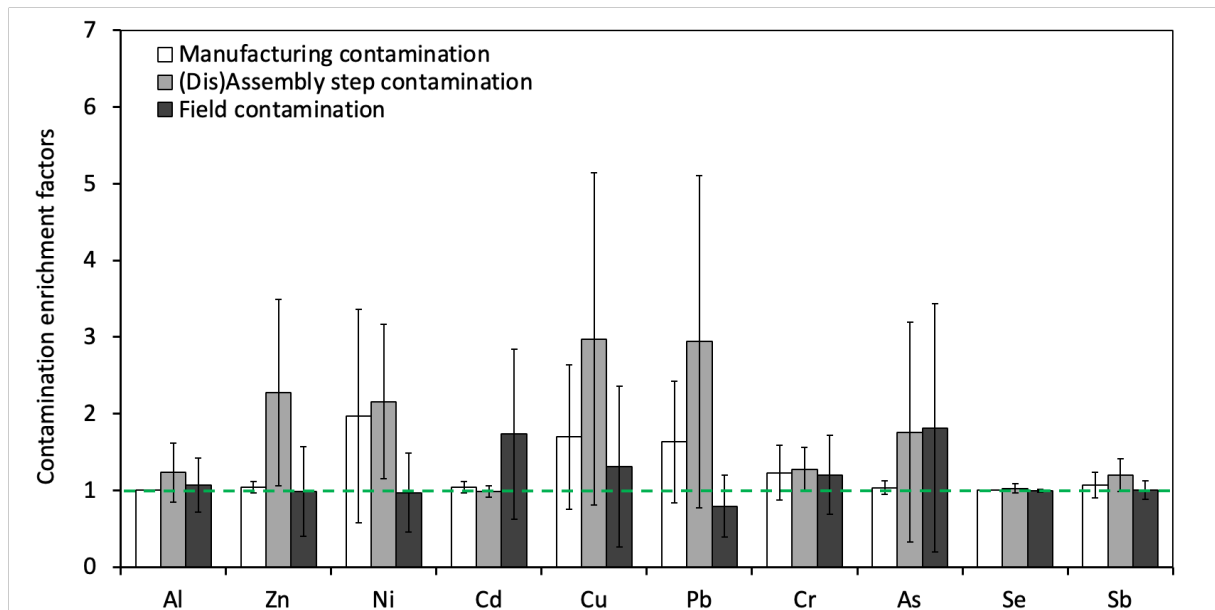


Figure III.3: Contamination enrichment factors between manufacturing, (dis)assembly and field steps for each metal/metalloid and campaign (average \pm SD; n = 6 campaigns).

Metal/metalloid preconcentration by DGT

The preconcentration ability of DGTs allows to improve sensitivity during analysis, and it is an important advantage of non-equilibrium passive sampling techniques (Zhang and Davison 1995). However, sensitivity improvement will simultaneously be limited by any contamination during the sampling procedure. Consequently, two sensitivity improvements are discussed here: intrinsic and operational improvements. An intrinsic sensitivity improvement describes the ability of DGTs to improve sensitivity in the absence of any sampler contamination and is solely related to the intrinsic preconcentration ability of the DGTs. The operational sensitivity improvement describes the ability of DGTs to improve the sensitivity despite the contamination suffered during the entire sampling procedure (i.e., field blanks).

Intrinsic sensitivity improvement

The LOQ_{DGT} values represent the lowest quantified concentration in the absence of DGT device contamination (see **section III.2.2.5**). The ratio between the $LOQ_{instrumental}$ and LOQ_{DGT} (**Figure III.4**) allows us to quantify the sensitivity increase due to the DGT preconcentration abilities. Thus, the LOQ_{DGT} values are greatly decreased compared to the $LOQ_{instrumental}$, and the DGT intrinsic preconcentration factors range from 5 to 35 depending on the metals/metalloids (**Figure III.4**). These differences between the elements come directly from their different sampling rates because of their

different diffusive abilities in the DGTs (as illustrated by their diffusion coefficient value, see **Table III.2**).

It should be noted that, for specific purposes, sensitivity can be adapted for both grab (*e.g.*, using a pre-concentration method) and DGT (*e.g.*, using a longer deployment time or a thinner diffusive gel) sampling.

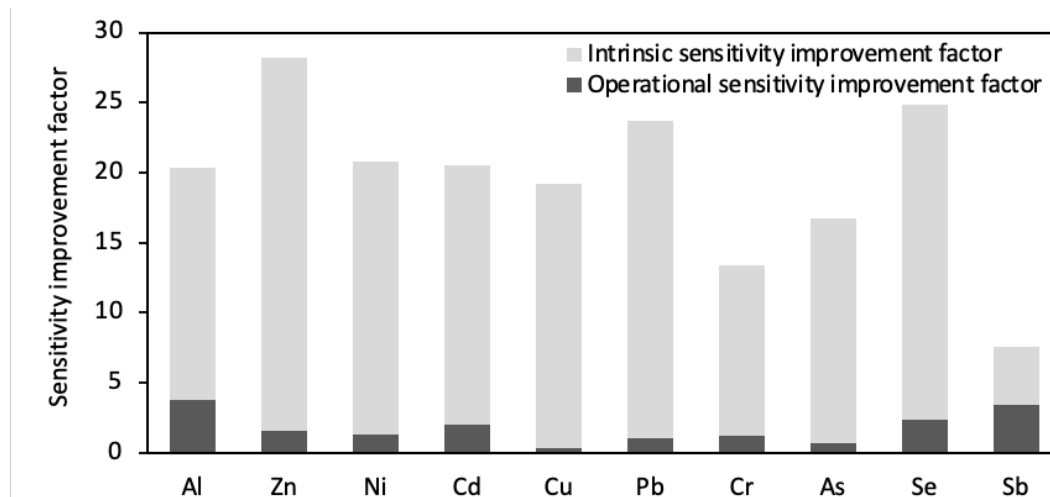


Figure III.4: Intrinsic and operational sensitivity improvement factors for each metal/metalloid.

Operational sensitivity improvement

To discuss the operational sensitivity improvement by DGT that will be obtained after field deployments, it is necessary to consider the contamination from the sampler. Thus, a $LOQ_{DGT\ field}$ is determined from the average field blank contamination + 10 times the standard deviations (following IUPAC recommendations). The mean values are displayed in **Table III.3**. The sensitivity improvement including the sampler contamination is quantified using the ratio of the $LOQ_{DGT\ field}$ to the $LOQ_{instrumental}$ (**Figure III.4**). The operational sensitivity improvement in DGTs is greatly decreased compared to the intrinsic sensitivity improvement because of the sampler contamination (**Figure III.4**). The sensitivity increase is null or marginal (< 1.5) for Cu, As, Cr, Zn, and Pb and Ni. However, for the other elements (Al, Cd, Se, and Sb), the sensitivity increase is still noticeable and falls between 2 and 5. Nevertheless, when compared to those of standard grab sampling, these factors are the minimum sensitivity improvements, because they were determined under the assumption of an absence of quantifiable contamination during the grab sampling procedure. However, grab sampling can also suffer from contamination if sampling bottles are loosely decontaminated and if consumable material (*e.g.*, syringe and filters) not suitable for trace metal quantification is used. Consequently, DGT passive sampling should still be more sensitive than grab sampling for several elements.

Field loss rate

Among the 408 DGTs exposed to the field, only three DGTs were damaged (with damaged protective membranes), and ten were found out of the water after the 14 days of river exposure, primarily during the first field campaign, due to a large decrease in the water level linked to the end of a flood event. After their analysis, the three damaged DGTs were consistent with their undamaged duplicate and were consequently considered workable. On this basis, a 3 % loss rate can be established (10 out of 408 DGTs).

It is noticeable that, for six out of the ten DGTs recovered out of water, an exposure concentration (C_{DGT}) can still be calculated. Thanks to the temperature data recorded every 10 minutes, their exposure time is obtained (typically one week *versus* two for the other DGTs), enabling calculation of C_{DGT} . These values, although altered, are still relevant. Therefore, the loss rate during this large-scale study is between 1 % and 3 % (considering or not considering the workable DGTs found out of water), which can be considered very low.

Field repeatability

The relative deviations obtained between DGT duplicates are presented in **Table III.6**. The average relative deviations vary from 2 % to 47 % depending on the metal/metalloid, and they can reach a maximum of 200 %. On average, most elements (Zn, Ni, Cd, Cu, As, Se, and Sb) displayed a duplicates relative deviation < 25 %. Compared to the typical 10 % repeatability expected for deployments performed in laboratory, this field repeatability can be considered very satisfactory. Considering that the average repeatability was good (< 25 %) for most elements and acceptable for the others (≤ 65 %), the use of duplicates is conceivable in a large monitoring network context in which the data are used to determine global concentrations trend. In fact, performing the DGT deployment in duplicate allows for repeatability similar to the triplicate deployments reported by Miège et al. (2012), Dabrin et al. (2016) and Bretier et al. (2019). However, high deviations (up to 200 %) were sometimes observed, and only the use of triplicates should guarantee the exclusion of sporadically doubtful data.

III.2.3.2. Comparison between grab and DGT passive sampling

Metal/metalloid quantification frequency

The quantification frequencies of metals/metalloids by both DGT and grab sampling are displayed in **Table III.7**. Using grab sampling, Cd and Se are rarely quantified (≤ 20 %), whereas Cu and As are quantified at a very high frequency (> 90 %). The other elements are quantified with frequencies between 60 % and 90 %. Using DGT passive sampling, all the elements are quantified at a high frequency (> 90 %) except Zn (74 %) and Se (20 %). The generally better quantification frequency of

DGT passive sampling found here is consistent with the operational sensitivity improvement found in this study (**Figure III.4**).

Table III.7: Comparison between grab and passive sampling: Quantification frequency and site concentration trend estimation according to the metals/metalloids.

	Al	Zn	Ni	Cd	Cu	Pb	Cr	As	Se	Sb
Quantification frequency (% , n = 200 to 204 grab and DGT samplers)										
Grab sampling	76	69	88	20	94	75	89	99	19	62
DGT passive sampling	93	74	99	97	99	100	100	100	20	95
Site concentration trend using grab or DGT sampling (n = 17 sites)										
Trends obtained with both grab and DGT sampling	13	17	17	1	17	12	15	17	2	9
Similar trends obtained with both sampling technique	10	17	15	1	16	9	11	13	2	8
Trends obtained only with DGT sampling	4	-	-	16	-	5	1	-	-	7

Nevertheless, the benefit of using DGTs in addition to grab sampling in terms of quantification frequency differs according to the metals/metalloids. For example, a strong quantification frequency increase is found in our study for Cd, which is often sought in water quality monitoring networks because of its toxicity and its mobility. This increase is linked to the respective sensitivity associated with the grab and DGT sampling methods ($LOQ_{\text{instrumental}} = 0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ vs. $LOQ_{\text{DGT}} = 0.001 \mu\text{g L}^{-1}$) with respect to the concentration of Cd found in the study rivers. Roig et al. (2011) have showed a systematic detection of this element by DGT sampling. For other elements such as Pb, Al, Cr and Sb, sampling by DGT also shows a more frequent quantification than grab sampling, but the difference between the two methods is moderate (between 10 % and 30 %).

For other elements such as As, Cu, and Zn, quantification frequencies with the two sampling methods do not differ (≤ 5 %) because the concentration found in the watercourses was above the quantification capacities of both sampling methods in most cases (detection at 100 % except for Zn, at 70 %).

Lastly, for Se, the quantification frequency is low (around 20 %) for both methods. The accumulating capacities (operational sensitivity improvement around 2, **Figure III.4**) for a field deployment of 14 days are not sufficient to lower the LOQ_{DGT} below the water concentration of this element. This finding can be explained by the very low concentrations of Se in the environment. The concentrations reported in the literature for unpolluted waters are in the sub- $\mu\text{g L}^{-1}$ (Fernández-Martínez and Charlet 2009).

Site concentration trend evaluation

The concentration evolution profiles obtained by grab and DGT sampling for each metal/metalloid at the 17 sites during the six campaigns are compared (**Annexe III.1**). The **Table III.7** lists the number of sites in which a concentration trend is obtained (*i.e.*, quantifiable concentrations at least for four campaigns) with grab and/or DGT sampling. Trends obtained by the two sampling methods are considered similar for a given element in a given site when their concentrations show the same variations for at least 80 % of the data. Among the ten studied elements, similar trends are observed for Zn, Cu, Ni and As at almost all the sites. Good adequacy between concentration trends obtained with grab and DGT sampling have been already reported (Bretier et al. 2019; Cindrić et al. 2020, 2017). However, some differences are also found for these elements. The metals/metalloids concentrations of the grab samples show greater variability over time than those obtained by DGT (**Figure III.5**).

For the other elements, the two sampling methods are not always consistent. For the least contaminated sites, trends cannot be obtained by grab sampling because the concentrations in the water are too low to be quantifiable. Thus, thanks to its preconcentration capabilities, only DGT can be used to monitor the concentration evolution for these sites. This is especially the case for Cd (16/17 sites), Sb (7/17 sites) and more occasionally for Pb, Al and Cr. However, in the case of Se, none of the two sampling methods make it possible to quantify the concentration for 15/17 sites.

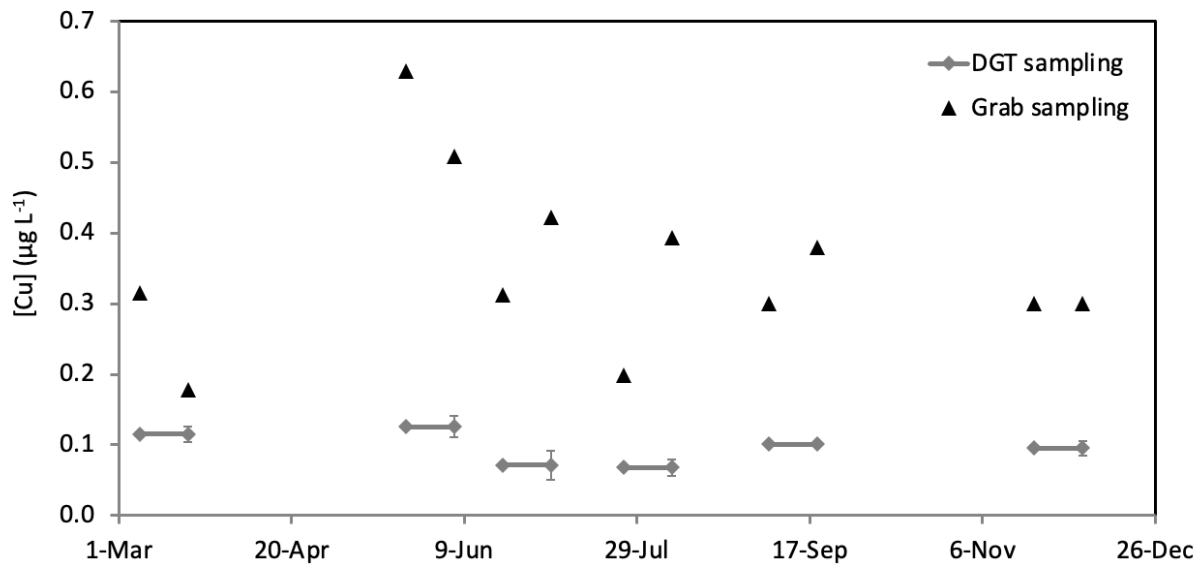


Figure III.5: Example of Cu trend established in Lizonne river with the grab and DGT sampling highlighting the greater variability obtained with grab sampling. DGT concentrations presented are mean of the duplicates.

III.2.3.3. Economic study

For measurement networks studied using grab sampling, a major part of the overall cost is related to field operations (70 % and 90 % for three and ten stations respectively), primarily because of the travel time. Concerning the measurement networks addressed by DGT passive sampling, field operations remain the primary expenses, but parts of the other costs increase compared to those of grab sampling and represent between *c.a.* 2/3 (three-station networks) and *c.a.* 1/3 (ten-station network) of the total expense. In fact, the purchase of DGT in duplicate for each type of metal/metalloid (cations and oxyanions) represents an additional cost compared to the materials necessary for grab samples (vials, filters and syringes). Moreover, the analysis time is increased due to the dismantling and elution of DGTs, and the data processing time is considered to be double that of grab sampling.

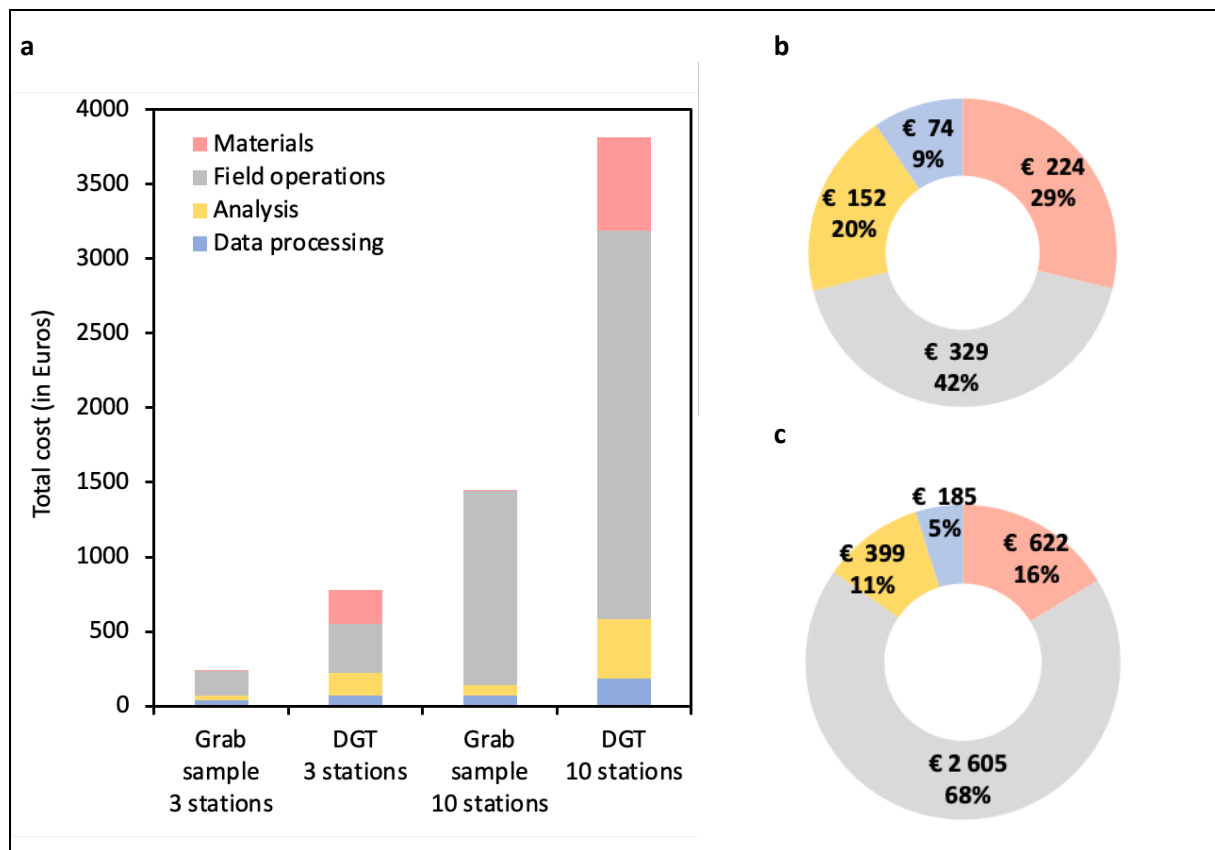


Figure III.6: Cost per monitoring campaign for ten metals/metalloids (Al, Zn, Ni, Cd, Cu, Pb, Cr, As, Se and Sb) using grab or passive sampling (2 DGT-Ch and 2 DGT-Zr): (a) Total cost for a network with three or ten stations; (b) cost distribution for a three-station network using DGT monitoring; and c) cost distribution for a ten-station network using DGT monitoring.

Compared to the cost of grab sampling (Figure III.6), the cost of each campaign for a measurement network studied with DGT passive sampling is multiplied by 3.3 and 2.6 for a three-station or a ten-station network, respectively. The cost increase between these two types of sampling is primarily due to the doubling in travel time (installation and removal of DGTs), which

doubles the field operation costs. By adding the DGT purchase, these two elements account for 71 % and 84 % for three- and ten-station networks, respectively, of the global cost for a network studied using passive sampling.

III.2.4. Implementation of DGT sampling in monitoring networks

III.2.4.1. Recommendations for field deployment

Field deployment of DGT passive sampling is simple but requires precautions. Several recommendations are given in **Figure III.7**. The following recommendations are directly drawn from the feedback of this study:

- Place DGT devices as far as possible away from the usual passageways (limit their visibility and accessibility) to avoid vandalism. Thus, it is necessary to consider leisure activities such as fishing, bathing, canoeing, etc.
- Record the temperature using a logger to correct the diffusion coefficient for the exposure temperature and eventually determine the exposure time for the DGT devices recovered out of the water.
- Perform DGT field blanks for each sampling campaign (and for each DGT production batch) to check the contamination issues (see **section III.2.5.1**). These field blanks must be assembled and disassembled randomly among the field DGTs set to account for cross-contamination.
- Perform, if possible, deployments with triplicate DGT devices. DGT deployment in duplicate ensures a result in case of the loss of a device while obtaining correct repeatability (less than 65 % on average in this study). However, occasionally, poorer repeatability is obtained (up to 88 % to 200 % depending on the metals/metalloids for this study). To limit sporadic inaccuracies due to poor repeatability and/or to possible sampler contamination, the use of triplicates should be considered if the additional costs can be financed.

To ensure a low loss rate, the following recommendation should be considered:

- Favour practical, easy, and safe access to the watercourses throughout the year.
- Anticipate fluctuations in the river levels (flood/recession) depending on the weather conditions and snowmelt as well as developments or activities (e.g., the release of dams, presence of water sills or lakes).
- Anticipate activities upstream of the measurement station that can impact the water quality during the deployment time; for example, cattle grazing with direct watering in the river or fording induce sporadic high increases in total suspended solid in the water.
- Place DGT devices as far as possible away from the usual passageways (limit their visibility and accessibility) to avoid vandalism. Thus, it is necessary to consider leisure activities such as fishing, bathing, canoeing, etc.
- Record the temperature using a logger to correct the diffusion coefficient for the exposure temperature and eventually determine the exposure time for the DGT devices recovered out of the water.

Moreover, the data accuracy will be guaranteed only under the following defined environmental conditions:

- Ensure that the current speed is greater than $2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ during DGT exposure to limit the influence of the DBL on C_{DGT} (Gimpel et al. 2011).
- Ensure that the targeted water pH ranges from 5 to 9. The pH can impact the adsorption capacities of the selected binding phases. Proton competition at $\text{pH} < 5$ limits the Chelex phase capacity (Zhang and Davison, 1995). The zirconium oxide binding phases can be used between pH values of 5 and 9 (Wang et al. 2017; Gorny et al. 2019).
- Ensure that the ionic strength is equal to or greater than 0.001 mol/L (electrical conductivity *c.a.* $120 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). At a low ionic strength (0.0001 mol/L), an alteration in element sampling is reported (Warnken et al. 2005; Scally et al. 2006). When the ionic strength is under this limit, Sangi et al. 2002 and Buzier et al. 2014 recommend determining the diffusion coefficients in synthetic waters with the same composition.
- Ensure that biofilm is not found on DGT exposure window. If biofilm is found for a given site, it is safer to discard the data for cationic elements (Devillers et al. 2017) and to shorten the DGT deployment time in future sampling at this site.

In the frame on the implementation of an already existing monitoring network, some of the above-mentioned recommendations might not be fulfilled. Considering both current speed and ionic strength issue, results obtained out of the recommended ranges without adaptation of the procedures can still be used, but a factor 2 error margin must be considered (Buzier et al. 2014).

Last, the data accuracy will also be conditioned by the study design as follows:

- Perform DGT field blanks for each sampling campaign (and for each DGT production batch) to check the contamination issues. These field blanks must be assembled and disassembled randomly among the field DGTs set to account for cross-contamination.
- Adapt the binding phase as well as diffusion coefficient applied to the water pH. Depending on its value, different species of a single element can be present in the water. However, depending on the selected binding gel, some chemical species cannot be sampled. For example, the anionic species of aluminium $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (appearing for $\text{pH} > 7.5$) does not bind to Chelex gels but rather to metal oxide binding gels (Panther et al. 2012). Furthermore, these species can have different diffusion coefficients in DGT's diffusive gel. For example, Al shows a 30 % difference in its diffusion coefficient between pH 4 and 8 (Shiva et al. 2015).
- Perform, if possible, deployments with triplicate DGT devices. DGT deployment in duplicate ensures a result in case of the loss of a device while obtaining correct repeatability (less than 65 % on average in this study). However, occasionally, poorer repeatability is obtained (up to 88 to 200 % depending on the metals/metalloids for this study). To limit sporadic inaccuracies due to poor repeatability and/or to possible sampler contamination, the use of triplicates should be considered if the additional costs can be financed.

Figure III.7: Recommendations for DGT field deployment.

III.2.4.2. Contribution of DGT to water quality evaluations

Contamination, even when identified and considered during data treatment, will limit the sensitivity gains of the DGT method (**Figure III.4**). Therefore, limiting the potential contamination of DGTs is mandatory to benefit from the preconcentration ability of DGTs. In most cases in this study, the integrative capacity of the DGTs allows for a higher quantification frequency for elements deemed to be very toxic, such as Cd (**Table III.7**). For the least contaminated sites, the DGTs can allow for the quantification and therefore the monitoring of metal/metalloid concentrations over time in situations in which grab sampling cannot because of its excessively high LOQ.

It should be noted, however, that the fractions sampled by the two techniques are different. The filtered grab samples concern the dissolved fraction of metals/metalloids while the DGT samples only address part of the dissolved fraction, *i.e.*, the labile fraction. The DGT-labile fraction of metals/metalloids, which is often considered as a biologically relevant fraction by many authors (Diviš et al. 2007; Zhang and Davison 2015; Menegário et al. 2017), has a real added value for the assessment of their impact on aquatic organisms. In fact, the concentrations of elements measured in aquatic environments by the DGTs can be compared to toxicological data in a more relevant way since it is the most active fraction of metals/metalloids for organisms. In addition, in reference to the approach used in the WFD to assess the water quality, the time integrative measurement by DGT is another advantage for the chronic toxicity evaluation of metals/metalloids. In the study case, the average concentration calculated over six periods of 14 days of DGT exposure is much more representative of organismal chronic exposure compared to the average concentration calculated from six grab samples measured at individual times (*i.e.*, six times 1 second). Thus, this approach could lead to a better assessment of the chronic toxicity risk in an aquatic environment. By contrast, DGT passive sampling is not suitable for assessing the acute toxicity risk since the measured data are an average concentration that “hides” the concentration peaks responsible for the irreversible effects on aquatic organisms.

III.2.5. Current limits on DGT implementation

III.2.5.1. Consideration of DGT contamination

There is a risk of DGT contamination depending on the working environment (Miège et al. 2012; Dabrin et al. 2016). In this study, the contamination was found to vary over time and according to the elements. We hypothesized that the contamination came primarily from cross-contamination during DGT disassembly.

Although it can be hypothesized that contamination level should decrease with laboratory experience increase, a determination of the device contamination is required to assess its impact on the accuracy of the results and, if necessary, undertake corrections. The production of field blanks to

assess the whole contamination is, from our point of view, mandatory in the context of large-scale deployments such as monitoring networks. For this purpose, we propose to prepare ten DGT field blanks (ideally, or three at worst) for each campaign by the type of binding gel. These field blanks must be assembled and disassembled randomly among the field DGTs set to account for cross-contamination. When a significant (compared to the amount accumulated from the river; > 10 %, Bretier et al. 2019) but repeatable contamination of the blanks is detected, a correction of the results by blank subtraction (as obtained by the average campaign's blank contamination) can be performed (Dabrin et al. 2016). However, when the dispersion of the blanks reflects randomly occurring contamination (such as what we observed in this study), correcting by blank subtraction with an average contamination will lead to the misestimation of the concentrations measured by some DGT. In this case, it is more relevant to establish a safety zone through the determination of an $LOQ_{DGT \text{ field}}$, which allows for the exclusion of doubtful results (*i.e.*, lower than $LOQ_{DGT \text{ field}}$) linked to potentially significant contamination (Buzier et al. 2014).

III.2.5.2. Limitations linked to water composition

The oxidation state of the elements is also a parameter to consider when the different red-ox species of a single element with different behaviour in DGT (*e.g.*, binding and/or diffusive properties) can be simultaneously present in an aquatic environment. Among the studied elements, As and Sb can be present in two redox species (+III) and (+V) with different diffusion coefficients (Bennett et al. 2010; Fontanella and Beone 2016). The absence of a specific DGT device leads to the sampling of the two species. Because their relative distribution is unknown, the diffusion coefficient value to be used for C_{DGT} calculation will become an issue. For example, As(III) has a diffusion coefficient *c.a.* 40 % higher than that of As(V) (Bennett et al. 2010). Because it is not possible to anticipate the distribution of the two species, it is only possible to determine two C_{DGT} with the two diffusion coefficient values by considering the 100 % presence of one or the other redox form. If there is no evidence that a single redox species predominates, only a range for C_{DGT} would thus be announced.

By contrast, some elements present under different oxidation states are selectively sampled or excluded by DGT. Among the studied elements, chromium is present as cationic Cr(III) and anionic Cr(VI). Although both species can be sampled by DGT-Zr, the robustness of chromium sampling at varying pH and ionic strength values is limited (Devillers et al. 2016). Using DGT-Ch, only Cr(III) is sampled (Ernstberger et al. 2002). Therefore, using these standard DGTs, only partial information on Cr contamination is obtained. More complete information can be obtained by adding DGTs that are able to sample Cr(VI) selectively (Pan et al. 2015), but it will significantly increase the cost of the monitoring network. Therefore, a choice between the network cost and data representativeness must be made for these elements.

During the DGT exposure, the sampler surface may be fouled by the possible development of biofilm. This fouling is highly suspected of inducing a bias into the quantification (Pichette et al. 2007) by modifying the element accumulation by interaction with them (Uher et al. 2017; 2012). Devillers et al. (2017) highlight the intervention of the sorption phenomenon, which affects metal cations (Pb in particular) but not anions (As(V), Cr(VI), Sb(V) and Se(VI)). They show that fouling limits the quantity of cations accumulated by the binding phase and can induce an underestimation of the C_{DGT} of 40 % to 90 % in the worst cases. Since the impact of DGT fouling is poorly understood, no correction of this bias is currently available. In a large-scale monitoring network context, feedback on the first deployments should be very useful to adapt sampling procedure to each targeted site. If biofilm on samplers is found for a given site, it is safer to discard the data for cationic elements. Then, shorter exposures should be considered to limit its development. However, because a shorter exposure duration leads to poorer sensitivity, this strategy will probably not be relevant for poorly contaminated systems.

III.2.5.3. Network monitoring cost increase

Contrary to some opinions (*e.g.*, discussions heard during conferences such as IPSW), the cost of a passive sampling network is not similar to that of a grab sampling network for metals/metalloids (see **section III.2.3.3**). However, the additional cost should be acceptable (factor *c.a.* 3) considering the benefit of implementing DGT passive sampling in monitoring networks (see **section III.2.4.2**). As suggested by Guibal et al. (2018) for neutral pesticide pollution, the practice of the two sampling techniques (grab and passive) allows for a complementary vision of the water quality with respect to the target pollutants. Beyond the necessary budgets, the type of sampling and the number of campaigns should be chosen according to the objectives of the networks.

To limit the network cost increase to implement two sampling types, there are two primary strategies:

- 1) Optimizing the working time during the field operations and the material purchase, which mostly underlie the additional cost. Optimizing the working time is possible by having well-trained technicians, but also by keeping the travel times to a minimum, since it is the staff cost per hour that is the primary factor influencing the field operation cost. However, care must be taken to comply with road regulations and the safety of drivers and passengers. For the material cost, the manufacture and assembly of DGTs by purchasing the components from DGT Research Ltd. instead of the complete devices can divide their cost by 2 (€ 7.4 vs. € 15). Therefore, the cost differences between the two types of sampling drops from 3.3 to 2.9 and from 2.6 to 2.4 for three- and ten-station networks, respectively. Moreover, depending on the targeted elements, the use of DGT equipped with mixed

binding gels (Wang et al. 2017) can be considered to use a single device instead of the two (DGT-Ch and DGT-Zr) used in this study.

2) Reducing the number of measurement campaigns. Depending on the targeted information, a reduced measurement frequency may be acceptable given the multiple gains in using the DGT passive sampling technique. For example, if the costs of the field operations and materials are optimized, then the cost difference is a factor of 2 between networks monitored using grab or passive sampling. Under this condition, a network of ten measurement stations with three campaigns by DGT passive sampling will have a similar cost to that of the same network with six campaigns by grab sampling.

In addition, the number of replicates can be optimized in certain cases with a reasonable additional cost for better data reliability. This study shows that the deployment of duplicates is sufficient to ensure knowledge of the trends in variations in the metals/metalloids in the measurement network. However, triplicate deployments allow for the determination of more reliable average concentrations (see **section III.2.3.1**). For a large measurement network (*i.e.*, with ten stations), the deployment of DGTs in triplicate instead of duplicate represents an additional cost of 7 %, while for a smaller network (*i.e.*, with three stations), the increase is 11 %.

III.2.6. Conclusion

This study has shown that the use of DGT passive sampling for monitoring metals/metalloids in watercourses at a network scale is feasible both financially, for an aquatic environment manager, and technically, for an analysis laboratory trained in this special technique. The passive sampling of metals/metalloids by DGT provides different but complementary information than grab sampling (*e.g.*, longer time-integrated period and biologically relevant labile fraction targeted). Efforts to develop this tool within the framework of measurement networks should therefore be pursued. In fact, the recent development (May 2020) of a standard method (NF FD T 90-012, 2020) for DGT-Ch and cation measurements in water is an important step in the development of DGT sampling. Mixed monitoring strategies using passive and grab sampling methods in parallel or alternately, depending on the studied sites, could be envisaged to couple their advantages. Nevertheless, feedback on DGT deployments at a larger scale must increase to continue adapting/defining their use for the monitoring of watercourses quality as well as possible and extend their advantages to other environments, such as marine or estuarine waters.

Acknowledgements

This work was funded by the French Water Agency “Adour-Garonne”. The technical assistance of Karine Cleries, Emmanuelle Ducloux, Thierry Hak, Jessica Partaud and Lomig Leborgne is greatly appreciated.

III.3. Conclusion intermédiaire

D'un point de vue technique, cette étude de suivi en routine à large échelle a permis de valider la robustesse des dispositifs DGT lors des déploiements en milieu naturel (taux de perte de 3 % et répétabilité moyenne sur l'ensemble des éléments étudiés < 65 %) en appliquant des recommandations adaptées à chacun des sites de surveillance. Par ailleurs, l'étude économique a démontré que le coût d'un suivi par DGT est environ trois fois supérieur à celui d'un suivi standard réalisé par échantillonnage ponctuel. Malgré cette élévation du coût, le suivi par DGT présente toutefois un intérêt étant donné les compléments d'information obtenus sur la qualité des eaux. En effet, l'échantillonnage passif par DGT s'est avéré présenter une meilleure sensibilité et a permis une meilleure intégration temporelle de la contamination des cours d'eau. En cas de faibles contaminations comme pour le cadmium, seule la DGT a permis d'établir des profils d'évolution. Par conséquent, la DGT apparaît comme un outil complémentaire à l'échantillonnage ponctuel pour la surveillance de la qualité des eaux.

Cette étude soulève néanmoins des points d'attention quant à l'exploitation des résultats obtenus par DGT. Un travail spécifique sur la contamination intrinsèque des dispositifs a notamment démontré qu'une contamination croisée lors du démontage (principale source de contamination) peut avoir lieu et son importance peut considérablement altérer la sensibilité de la technique. L'étude et la limitation de cette contamination apparaissent alors comme une étape primordiale à l'utilisation de la DGT en réseaux de surveillance.

Chapitre IV. Utilisation de la DGT pour le suivi de l'aluminium

IV.1. Avant-propos

L'aluminium a fait l'objet d'un travail spécifique dans le cadre du financement de cette thèse. En effet, l'Agence de l'Eau Adour Garonne qui finance en partie cette thèse, s'intéresse particulièrement à la problématique de cet élément potentiellement toxique et présent naturellement en quantité importante dans les eaux de surface et de subsurface de l'ex-région Limousin du fait de son contexte géologique granitique. Ce travail avait pour objectif, d'une part d'évaluer la qualité des ressources en eaux destinées à la production d'eau potable vis-à-vis de cet élément et d'autre part de proposer d'éventuelles solutions de traitement de ces eaux. Une partie de ces travaux a permis la publication d'un article technique en juillet 2020 dans le journal *Techniques Sciences Méthodes* intitulé « Reminéralisation des petits captages d'eau potable : contribution à l'élimination de l'aluminium d'origine naturelle » et présenté en **Annexe IV.1**. Un second article est en cours de rédaction vis-à-vis des paramètres environnementaux (*i.e.*, contexte géologique, nature des sols, climat) et/ou anthropiques (*i.e.*, activité forestière, agriculture) pouvant impacter la qualité des eaux de ces petits captages. Dans un souci d'homogénéité, seuls les travaux effectués en lien avec l'échantillonnage de l'aluminium par DGT seront présentés dans le corps de ce manuscrit.

L'aluminium présente une spéciation particulièrement complexe dans les eaux naturelles : il peut être présent sous forme cationique et sous forme anionique selon le pH du milieu (cf. **section I.1.1.1**). Un seul type de DGT ne peut alors a priori pas être adapté pour échantillonner l'ensemble de ses formes. De plus, il peut parfois être présent à de fortes concentrations, ce qui peut conduire à un biais d'estimation. En effet, lorsque la capacité d'accumulation linéaire des DGT n'est pas connue, aucun déploiement à long terme (plusieurs semaines) ne peut être envisagé sans un risque important de saturation, conduisant à une sous-estimation de la contamination. Dans une telle situation, seul un déploiement à court terme, c'est-à-dire de quelques heures, peut être effectué et la capacité d'intégration temporelle de la technique DGT est alors mal utilisée. Les caractéristiques de l'aluminium nécessitent donc l'utilisation d'un gel récepteur capable d'accumuler les différentes espèces de cet élément présentes en solution mais également possédant une capacité d'accumulation linéaire suffisante et connue pour ne pas risquer d'atteindre la saturation de l'échantillonneur au cours du temps d'exposition. Pour pallier le manque de connaissance quant à la mise en place d'un suivi de cet élément par DGT, une étude approfondie des capacités d'accumulation linéaire de trois types de DGT (DGT-Ch, DGT-Ti et DGT-Zr) en fonction du pH a été conduite dans ce chapitre.

Ces travaux ont fait l'objet d'un article publié en novembre 2021 dans la revue *Environmental Technology and Innovation* qui constitue la **section IV.2** suivante. Une partie des informations complémentaires (« Supplementary material ») ont été intégrées au corps de l'article.

IV.2. Publication: “Aluminum sampling by Chelex, titanium dioxide and zirconium oxide DGT: Influence of pH on accumulation behaviors”

Authors: Juliette Rougerie, Rémy Buzier*, Stéphane Simon, Gilles Guibaud.

Université de Limoges, PEIRENE-Equipe DIQeau - URA IRSTEA, 123 Avenue Albert Thomas, Limoges Cedex, 87060, France

*Corresponding author: remy.buzier@unilim.fr

Abstract

Diffusive gradient in thin film (DGT) is used for aluminum monitoring in waters, where content can reach more than 1 mg L^{-1} , but no information is available concerning its limit of linear accumulation, leading to a risk of an underestimation of the water concentration. Furthermore, this capacity can be strongly affected by the pH due to changes of the aluminum speciation and global charge of the binding phase. The linear accumulation capacities of three types of DGT, based on Chelex-100® (DGT-Ch), titanium dioxide (DGT-Ti) and zirconium oxide (DGT-Zr), were determined as a function of pH by time-series accumulation over 30 days. As expected, the capacities were strongly pH-dependent. For DGT-Ch, it decreased with increasing pH in the studied range: around $16 \text{ }\mu\text{g}$ at pH 4.1, $5 \text{ }\mu\text{g}$ at pH 5.3 and null at pH 8.6. The DGT-Ti and DGT-Zr had similar performances and could accumulate aluminum over the whole tested pH range, but with a significantly higher capacity at pH 8.6 ($\approx 15 \text{ }\mu\text{g}$) compared to pH 4.1 ($\approx 1 \text{ }\mu\text{g}$). The evolution of the accumulated mass over time agreed with the predicted values except for DGT-Zr at pH 4.1 and 5.3, where a *ca.* 30 % higher accumulation was observed. Application in natural freshwaters containing various aluminum species and potential competitors confirmed the binding capacities for the three types of DGT and also the DGT-Zr tendency to over-estimate aluminum (up to 200 % in some freshwater samples compared to DGT-Ch and DGT-Ti). This phenomenon of higher accumulation observed for DGT-Zr cannot be explained yet. Currently, DGT-Zr is not recommended for aluminum monitoring.

IV.2.1. Introduction

The presence of aluminum (Al) in freshwaters, varying from a few $\mu\text{g L}^{-1}$ to several mg L^{-1} (Habs et al. 1997), is a major concern regarding its potential toxicity. Many studies have shown that it can have detrimental effects on aquatic organisms (Chassard-Bouchaud et al. 1992; Roy and Campbell 1997). If freshwaters are used as drinking water resources without removal treatment, this element can also impact human health as it is considered as a risk factor for degenerative diseases (Exley, 2013). The environmental effects of Al are governed by its speciation rather than its total concentration. The speciation of Al mostly depends on pH (Harris et al. 1996). Acidic conditions lead to the presence of cationic species such as Al^{3+} , AlOH^{2+} and $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ which, along with weak complexes (mainly inorganic), are generally recognized as the most reactive, and therefore the most bioavailable forms (Gensemer and Playle 1999). In the pH range 6.0 – 7.5, Al is commonly precipitated as $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ (Sposito, 1995). The anionic $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ form found in alkaline freshwaters is considered less toxic than cationic species but its toxicity mechanism is not clearly known (Wilson, 2011). It should be noted that the presence of ligands, such as dissolved organic matter, decreases the toxicity of Al (Roy and Campbell 1997) by limiting its bioavailability. Therefore, the toxicity of Al in freshwaters varies with both pH and the presence of ligands such as organic matter (Sposito, 1995). A quantitative determination of the most reactive forms of Al is thus required for a relevant toxicity risk assessment.

The passive sampling by diffusive gradients in thin films (DGT), developed by Davison and Zhang (1994), is a suitable tool for speciation studies (Zhang and Davison 2015; Menegário et al. 2017). The DGT samples only the labile fraction (*i.e.*, free element and fast-dissociating complexes), which is considered to be the most bioavailable, thus allowing a better assessment of the impacts on organisms (Eismann et al. 2020; Røyset et al. 2005). In addition, as an *in-situ* sampling technique, the DGT eliminates the issues associated to the sample storage by reducing the risk of speciation change or contamination. Furthermore, this technique allows the determination of time-weighted average concentrations and is thus more representative of organism's exposure than concentrations determined from grab sampling (Allan et al. 2006), especially in dynamic systems where the concentration and the speciation can vary over several hours.

When considering the different DGT configurations already available, various behaviors can be expected for Al sampling. Several studies have shown that a conventional DGT device based on a Chelex binding phase is able to sample Al, but only under acidic conditions (Panther et al. 2012; Shiva et al. 2017). Another DGT, based on a titanium dioxide binding phase has also been used for Al and allows its sampling under both acidic and alkaline conditions (Panther et al. 2012). It should be noted that no information is yet available concerning the linear accumulation capacity of these two binding phases for Al. However, this parameter is essential to ensure that there is no saturation, even partial,

of the binding phase which would induce an underestimation of the contamination. Such a situation is particularly of concern in the case of waters with high labile Al content. It has been shown that a DGT device based on a zirconium oxide binding phase has better binding capacities for several oxyanions (Ding et al. 2016), but it has not been evaluated yet for Al sampling.

Furthermore, pH may strongly affect both the speciation of Al and the ionization state of binding phase functions, consequently modifying the binding capacity. Indeed, according to pH, Al can be positively charged (varying from +1 to +3), neutral or negatively charged (-1) (**Figure IV.1**). Concerning the binding phase, depending on the pH and its pH of zero-point charge (pH_{ZPC}), it can have a negative, neutral, or positive global charge (**Figure IV.1**)¹. These changes can lead to different binding capacities: the amount of binding sites and/or the interactions between the Al species and the binding phase can vary. The linear accumulation capacity of a binding phase shall thus be determined considering the effect of pH.

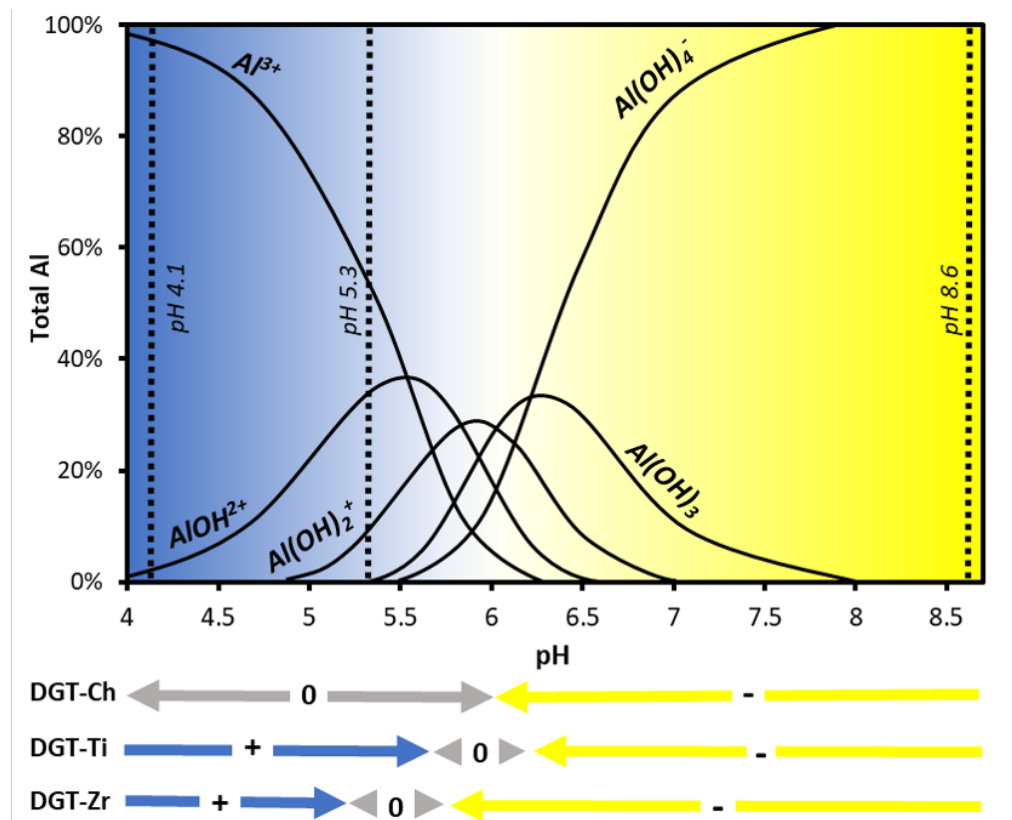


Figure IV.1: Charge of Al species and global charge of each binding phase according to pH. The positive charges are represented in blue and the negative ones in yellow.

¹ The distribution of Al as a function of pH was adapted from Harris et al. (1996). The global charges of Chelex binding phase were determined from the speciation of its iminodiacetic functions (information available on the supplier's website: <https://www.bio-rad.com/fr-fr/product/chelex-100-resin?ID=6448ab3e-b96a-4162-9124-7b7d2330288e>). The global charge of the two other binding phases were determined according to their pH_{ZPC} (titanium dioxide: 5.9, according to Kosmulski (2002a) and zirconium oxide: 5.5, determined in this study).

In this paper, we propose an in-depth study of the accumulation capacities of DGT for Al to take full advantage of its time integrative capacities in natural waters. The objectives of this work are to determine the limits of linear accumulation of three binding phases (Chelex, titanium dioxide or zirconium oxide) considering the effect of pH and to evaluate the DGT based on a zirconium oxide binding phase as an alternative for Al sampling in freshwaters.

IV.2.2. Materials and methods

IV.2.2.1. Materials, reagents and solutions

All reagents were analytical grade or higher. Ultrapure water (Milli-Q system, water resistivity > 18.2 MΩ.cm) was used to prepare all the solutions. All the reusable materials, including the DGT devices, were cleaned by immersion in a 10 % (V/V) HNO₃ bath for 24 h then rinsed with ultrapure water prior to use. A 1000 mg L⁻¹ Al stock solution was prepared from Al(NO₃)₃.9H₂O (Honeywell Fluka, ACS quality).

IV.2.2.2. DGT procedures

DGT samplers

Three DGT binding gels were studied: Chelex-100[®] (iminodiacetic functions), Metsorb[®] (titanium dioxide) and zirconium oxide. The Chelex and titanium dioxide binding gels were purchased from DGT Research Ltd. The zirconium oxide binding gels were prepared according to the protocol used by Devillers et al. (2016). The DGT devices were assembled using plastic holders (DGT Research Ltd.) enclosing a binding gel, a polyacrylamide diffusive gel (0.78 mm thick, DGT Research Ltd.) and a polycarbonate filter membrane (0.4 μm pore diameter, 0.01 mm thick, Whatman). The corresponding DGT devices were labelled DGT-Ch, DGT-Ti and DGT-Zr.

Elution

After exposition, the DGT were dismantled and the binding gels were eluted during 24 h at 21 ± 1 °C in a temperature controlled room. The elution step was performed using 1 mL of 1 mol L⁻¹ HNO₃ for the Chelex binding gels (Warnken et al. 2007), 1 mL of 0.1 mol. L⁻¹ NaOH for the titanium dioxide binding gels and 2 mL of 0.2 mol L⁻¹ NaOH for the zirconium oxide binding gels. The protocol for the titanium dioxide binding gels was adapted from Bennett et al. (2010) by decreasing the NaOH concentration by ten times to avoid matrix effect caused by sodium during Al analysis by atomic absorption spectrometry. The protocol for the zirconium oxide binding gels was adapted from Ding et al. (2016) by removing H₂O₂ to avoid apparition of zirconium oxide precipitates in the eluate over time, as highlighted in their publication.

An elution factor of 0.84 was used for the Chelex binding gels according to Panther et al. (2012) and Devillers et al. (2017). The elution factor for the titanium and zirconium oxide binding gels were determined since the protocols were adapted from Bennett et al. (2010) and Ding et al. (2016), respectively. For this purpose, binding gels were directly immersed in 9 mL of 10^{-2} mol L⁻¹ NaNO₃ solution containing 50 µg L⁻¹ of Al at pH 4.0 or 8.5 (triplicates for titanium dioxide and six replicates for zirconium oxide). The pH was adjusted using 1 mol L⁻¹ HNO₃ and NaOH, with addition of $5 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ Na₂CO₃ for pH 8.5. After 24 h, the gels were recovered and eluted prior analysis. Samples of each exposure solution were taken before and after gel immersion to determine the accumulated mass of Al in each binding gel. The elution factor was calculated as the ratio between the eluted mass and the accumulated mass.

DGT blanks

As Al is a ubiquitous element, the device contamination level was measured for each type of DGT. For this purpose, triplicates of unexposed DGT devices were assembled, dismantled, and eluted with the same procedure than applied to the exposed DGT.

IV.2.2.3. pH influence on time-series accumulation

To study the influence of pH only on the linear accumulation capacities, time-series accumulation were performed in NaNO₃ solutions in absence of competitors. pH values close to the neutrality (pH 6.0 to 7.5) could not be studied in laboratory because of the precipitation of Al, impeding having a quantifiable and stable concentration. The time-series accumulation of Al by DGT were consequently studied at pH 4.1, 5.3 and 8.6. These three pH allowed covering the main range of dissolved inorganic Al species present in aquatic systems (**Figure IV.1**). To guarantee the Al concentrations in the exposure solutions, they were set to the highest possible value preventing the formation of insoluble Al(OH)_{3(s)}, for each studied pH. The corresponding concentrations were 45, 17 and 85 µg L⁻¹ for pH 4.1, 5.3 and 8.6, respectively. The ionic strength of these solutions was imposed using 10^{-2} mol L⁻¹ NaNO₃ and the pH was adjusted using 1 mol L⁻¹ HNO₃ and NaOH, with addition of $5 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ Na₂CO₃ for pH 8.6. Before starting the experiments, the solutions were left to equilibrate for at least 72 h.

For each pH, DGT-Ch, DGT-Ti and DGT-Zr were deployed in a well-stirred solution at 20 ± 1 °C using 20 L polyethylene containers (up to 24 DGT per container). The accumulation of Al was evaluated over eight deployment times between 4 h and 30 days, with triplicates for each duration. The pH was monitored daily and the solutions were sampled at each DGT deployment and removal (or daily if no device was added/retrieved) to monitor Al concentration.

IV.2.2.4. DGT deployment in natural waters

DGT deployments were performed in natural waters to confirm both the linear accumulation capacity and the accumulation behavior of the three studied binding phases obtained in NaNO₃ solutions. For this purpose, three natural waters were selected for their significant dissolved Al concentrations (between 100 and 300 µg L⁻¹) and their pH (between 5 and 7) covering a large part of the environmental range (**Table IV.1**). They correspond to a subsurface runoff used for drinking water purpose (water C) and two rivers from headwaters located in the North-West of the Massif Central in France (water M and R).

Table IV.1: Characteristics of the natural waters studied. (Mean ± SD, n ≥ 3, DOC: Dissolved Organic Carbon).

	Water C	Water M	Water R
pH	5.0 ± 0.2	6.0 ± 0.1	7.1 ± 0.1
Conductivity (µS cm ⁻¹)	26 ± 2	27 ± 2	163 ± 3
Dissolved Al (µg L ⁻¹)	290 ± 40	97 ± 5	260 ± 50
Fe (µg L ⁻¹)	< 15	130 ± 60	290 ± 90
Mn (µg L ⁻¹)	33 ± 8	8 ± 1	17 ± 2
Ca (mg L ⁻¹)	0.7 ± 0.2	1.1 ± 0.1	11.6 ± 0.5
Mg (mg L ⁻¹)	0.20 ± 0.04	0.42 ± 0.01	5.0 ± 0.2
Na (mg L ⁻¹)	1.4 ± 0.2	2.4 ± 0.1	10.9 ± 0.2
K (mg L ⁻¹)	0.4 ± 0.1	0.6 ± 0.1	2.2 ± 0.3
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	5.3 ± 0.9	2.6 ± 0.6	5 ± 1
PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	< 0.05	< 0.05	< 0.05
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	2.0 ± 0.7	1.4 ± 0.2	6.8 ± 0.1
F (mg L ⁻¹)	0.04 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.12 ± 0.01
Cl (mg L ⁻¹)	2.6 ± 0.4	2.7 ± 0.2	11.2 ± 0.2
DOC (mg L ⁻¹)	1.0 ± 0.7	8 ± 1	9 ± 4

Preliminary experiments showed that only DGT deployments in water C would allow to get close to the limits of linear accumulation of the studied DGT in an acceptable deployment time (*i.e.*, < two weeks to avoid major changes in water composition). Only this natural water was therefore used to verify that the linear accumulation capacities determined in synthetic solutions are still valid in natural waters. DGT-Ch, DGT-Ti and DGT-Zr were thus deployed in triplicates in water C for two durations (4 h and 40 h) to guarantee the absence of saturation by comparing the results of short and long deployments. The longer deployment time was estimated according to **Equation IV-1** from the dissolved Al concentration to get close to the limit of linear accumulation obtained in the NaNO₃ solution at pH 5.3.

In addition to the water C, the natural waters M and R were used to compare the behavior of each type of DGT in a non-saturating condition. The duration of deployment, set to stay far below the

beginning of saturation of the binding gels, was chosen based on the results obtained in NaNO_3 solutions and according to the DGT-available Al content of each water (estimated during preliminary experiments). DGT were thus deployed during three days in water M and seven days in water R.

To control as much as possible the conditions during DGT deployment, the experiments were performed in the lab directly after sampling the natural waters. DGT-Ch, DGT-Ti and DGT-Zr were deployed in 5 L (for water C and M) or 20 L (for water R) of well-stirred solution in polyethylene containers. The exposition temperature was set to 6 ± 1 °C (controlled by Tinytag temperature loggers) to remain close to the field conditions (waters were sampled in winter 2021). During DGT exposure, the pH and Al concentration were monitored daily. The dissolved Al concentration was determined after filtration at 0.2 μm (cellulose acetate, Sartorius). In addition, ultrafiltration with a low cutoff membrane (3 kDa, Vivaspin) was performed to separate large complexes from “free” Al and/or small complexes. The ultrafiltration was carried out by centrifugation of 5 mL of natural waters at 6000 g for 10 min at 6 ± 1 °C. Filters and ultrafilters were systematically pre-conditioned with 5 mL of the solution to be filtered to avoid Al sorption or release.

IV.2.2.5. Aluminum measurements

Analysis

The eluates and exposure solutions were analyzed by atomic absorption spectrometry with electrothermic atomization (ET-AAS, Agilent 240 Z) using a platform graphite tube. A modifier consisting in 0.64 mg L^{-1} (final concentration) of NH_4NO_3 and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ was used. All samples and standards were acidified at 1 % (V/V) with HNO_3 . The standard addition method was applied to eluates of DGT exposed in natural waters to detect any potential matrix effects. For quality assurance, blanks (HNO_3 1 % V/V) and a control solution (20 $\mu\text{g L}^{-1}$, prepared daily) were analyzed every ten samples. In addition, a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ laboratory certified solution was analyzed at the beginning and the end of each sequence (recovery > 95 %). The limit of quantification of the method (according to IUPAC) was estimated at 5 $\mu\text{g L}^{-1}$.

C_{DGT} determination

The concentration estimated by DGT, C_{DGT} ($\mu\text{g L}^{-1}$), was calculated using **Equation IV-1** (Davison and Zhang 1994):

$$C_{DGT} = \frac{m \Delta g}{DA t} \quad \text{Equation IV-1}$$

where m (ng) is the mass of Al accumulated in the binding phase, Δg is the thickness of the diffusive layer (0.079 cm), t (s) is the exposure duration, A is the exposure area to solution (3.14 cm^2) and

D (cm² s⁻¹) is the diffusion coefficient of Al. The values of D were taken from the literature according to the pH of the solution and corrected according to the average temperature during the deployment using the Stokes-Einstein relationship (values are listed in **Table IV.2**).

Table IV.2: Diffusion coefficients of aluminum from the literature (D, adjusted to 25 °C) selected for each studied water.

	pH	D (x 10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹)
NaNO₃ solutions	4.1 ± 0.1	4.2 (Shiva et al. 2017)
	5.3 ± 0.1	4.5 (Panther et al. 2012)
	8.6 ± 0.1	5.0 (Panther et al. 2012)
Water C	5.0 ± 0.1	4.2 (Panther et al. 2012)
Water M	6.0 ± 0.1	4.5 (Panther et al. 2012)
Water R	7.1 ± 0.1	5.0*

* As no value was available at pH 7.1, the value at pH 8.6 was used.

Speciation calculation and statistics

Visual MINTEQ 3.1 software was used with the default database constants to determine the speciation of Al according to pH, considering Al(OH)_{3(s)} as the dominant solid phase (log K = 10.8) and equilibrium with atmospheric CO₂. The Stockholm Humic Model (SHM) was used to simulate Al interactions with organic matter in natural waters.

For experiments in natural waters, statistical analyses were performed to compare the results obtained by each type of DGT. ANOVA tests were used to verify the equality of the means and completed, if necessary, by a Student LSD (least significant difference) test to identify the different means. All tests were conducted with a statistical significance level of p = 0.05. In addition, for experiments in water C, the uncertainty of the ratios between the C_{DGT} obtained for 40 h and 4 h deployment was calculated by propagation of uncertainty.

IV.2.3. Results and Discussion

IV.2.3.1. Elution

Blank contamination

The eluates of unexposed DGT revealed a rather low and constant contamination (0.024 ± 0.004 µg, 0.032 ± 0.001 µg and 0.040 ± 0.004 µg per binding gel for DGT-Ch, DGT-Ti and DGT-Zr, respectively). The mean DGT blank value was consequently systematically subtracted to the results of each exposed DGT.

Elution factors

There was no difference between the elution factors determined at pH 4.0 and 8.6. Values of 0.66 ± 0.03 ($n = 12$) and 0.65 ± 0.02 ($n = 6$) were obtained for the zirconium oxide and titanium dioxide binding gels respectively. For the titanium dioxide binding gels, the elution factor obtained with 0.1 mol L^{-1} NaOH was 17 % lower than with 1 mol L^{-1} NaOH (Panther et al. 2012). However, this adapted elution protocol allows analyzing undiluted eluates without suffering any matrix effect from NaOH. In the end, it allows decreasing the quantification limit to around an accumulated mass of 10 ng, by avoiding the systematic ten times dilution of the original procedure.

IV.2.3.2. DGT linear accumulation capacities

Time-series accumulation in NaNO_3 solutions

To determine the linear accumulation capacities of each type of DGT according to pH only, the accumulation of Al species by DGT-Ch, DGT-Ti and DGT-Zr was investigated in controlled NaNO_3 solutions at $\text{pH } 4.1 \pm 0.1$, 5.3 ± 0.1 and 8.6 ± 0.1 . Note that to avoid Al precipitation and thus control the concentration of “DGT available Al”, the pH range 6.0 to 7.5 was not considered. The Al speciation as a function of pH, determined using Visual MINTEQ, is given in **Table IV.3**. The studied range of pH allowed investigating the accumulation of both cationic and anionic species.

The Al concentration remained stable throughout the DGT deployment, with variations lower than 5 %. Consequently, the DGT exposure concentration (C) used for the calculation was the mean concentration of samples taken over time. The accumulated mass m (μg) was plotted as a function of the deployment duration, t (day) (**Figure IV.2**). According to **Equation IV-1**, the plot of m versus t should be linear, with $\text{CDA}/\Delta g$ as slope, up to the beginning of the saturation of the binding phase. Therefore, for each type of DGT, the linear accumulation capacity can be determined as the m value associated to the linearity disruption. Given the uncertainty between the DGT triplicates (RSD generally lower than 10 %), the accumulation linearity was considered lost when a difference higher than 10 % was observed between the measured and the extrapolated linear value. In addition, the predicted accumulation was determined using **Equation IV-1** (diffusion coefficients were taken from literature according to the pH, **Table IV.2**) to assess the compliance of the linear accumulation with the DGT theory.

Table IV.3: Aluminum speciation according to pH in NaNO_3 solutions, determined by Visual MINTEQ.

pH	[Al] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% of Al species				
		Al^{3+}	AlOH^{2+}	Al(OH)_2^+	$\text{Al(OH)}_{3(\text{aq})}$	Al(OH)_4^-
4.1 ± 0.1	45	94.7	5.2	0.1	-	-
5.3 ± 0.1	17	44.0	38.1	16.9	0.9	0.1
8.6 ± 0.1	85	-	-	-	0.5	99.5

At pH 4.1 (**Figure IV.2, a**), a linear and theoretically predictable accumulation was obtained with DGT-Ch up to 30 days. The mean accumulated mass of 15.9 μg obtained is 10 % lower than the predicted one, suggesting a beginning of saturation, but staying in the limit of the accepted deviation. The limit of linear accumulation of the DGT-Ch is thus probably around 16 μg . With DGT-Ti and DGT-Zr, a linear accumulation was observed for two days only, up to a mass of $1.11 \pm 0.07 \mu\text{g}$ and $1.3 \pm 0.1 \mu\text{g}$ respectively. The experimental accumulation on DGT-Ti followed the predicted trend, but a surprisingly higher accumulated mass was observed with the DGT-Zr (33 % slope offset compared to prediction).

At pH 5.3 (**Figure IV.2, b**), the DGT-Ch and DGT-Ti had the same behavior, with a linear and theoretically predictable accumulation up to 20 days (accumulated mass of $4.0 \pm 0.2 \mu\text{g}$ and $4.6 \pm 0.3 \mu\text{g}$ respectively). The mean accumulated mass for 30 days of exposition was 10 % lower than the linear part, suggesting a potential beginning of saturation of both binding phases. The linear accumulation capacity of DGT-Ch and DGT-Ti can thus be estimated around 5 μg . DGT-Zr showed a slightly different behavior. Its accumulation was also linear, but the saturation did not seem to be reached over the 30 days of exposition (linear accumulation up to $8.1 \pm 0.8 \mu\text{g}$). However, it should be noted that the accumulation was slightly higher than the prediction (23 % deviation between experimental and predicted slope).

At pH 8.6 (**Figure IV.2, c**), the DGT-Ch showed a very low accumulation. These results are in agreement with Panther et al. (2012) who have already observed an under-accumulation above pH 7.5 with this setup. The DGT-Ti and DGT-Zr presented the same behavior with a linear accumulation, consistent with the theory, up to ten days, corresponding to an accumulated mass of 11.6 μg . The mass of 17 μg obtained after 17 days of exposition being 15 % lower than the linear part, the limit of linear accumulation of DGT-Ti and DGT-Zr is thus between 11 and 17 μg . At this pH, no higher accumulation compared to the prediction was observed for DGT-Zr.

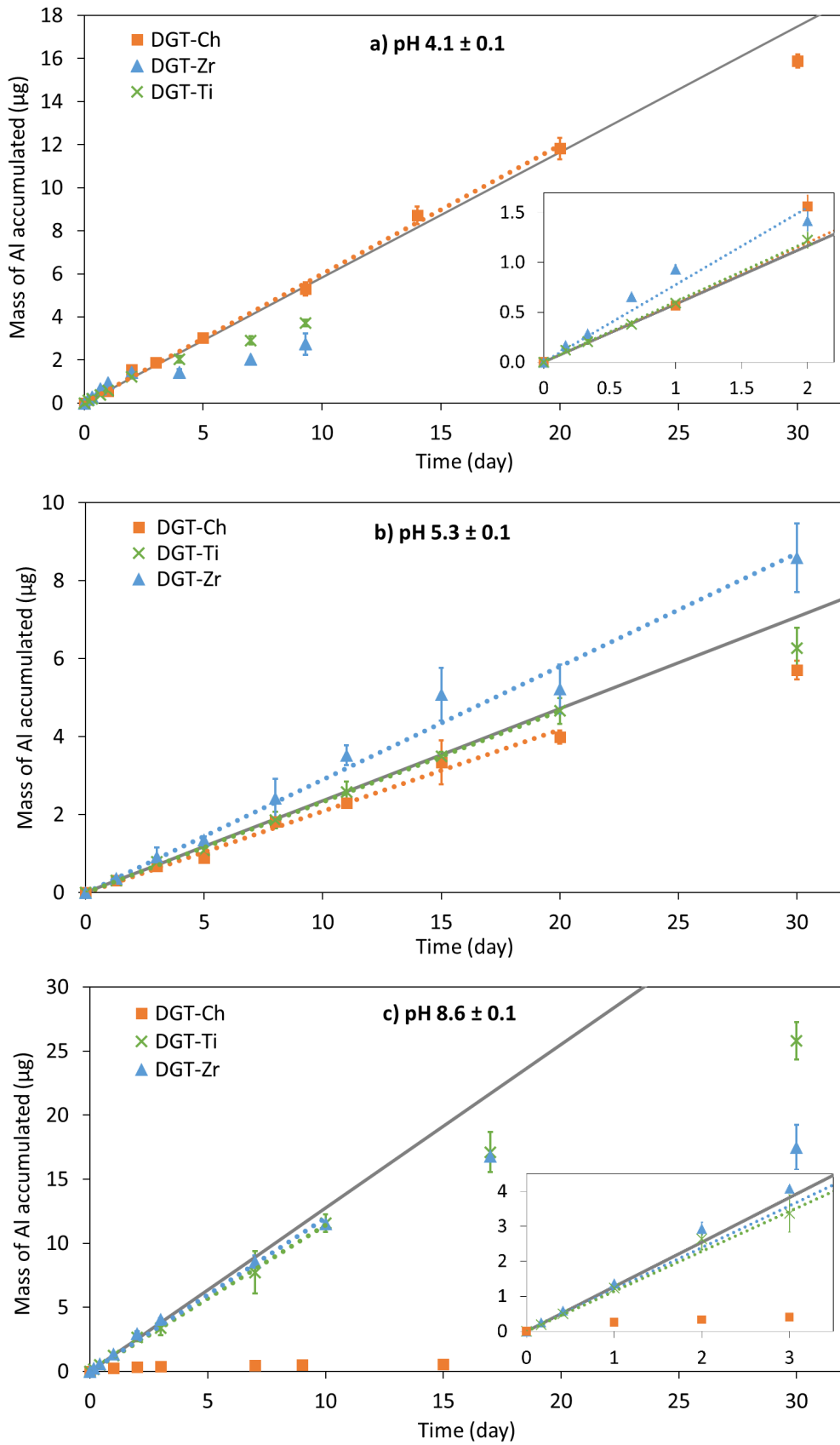


Figure IV.2: Accumulated mass of Al as a function of time at pH 4.1 ± 0.1 (a); 5.3 ± 0.1 (b) and 8.6 ± 0.1 (c) (mean \pm SD, n = 3, grey line: predicted accumulation using Equation IV-1, dotted lines: linear accumulation).

These results show that the DGT-Ch cannot be used at pH 8.6 but offers the highest linear accumulation capacity at pH 4.1. The DGT-Ti and DGT-Zr can accumulate Al over the whole tested pH range, with a higher linear accumulation capacity at pH 8.6. The effect of pH on both Al speciation and binding phase's charge could explain the differences in accumulation capacities (**Figure IV.1**). Indeed, Al species and the binding phase having charges of the same sign would generate electrostatic repulsions, potentially resulting in a decreased accumulation capacity. In the case of the Chelex binding gel, the speciation of the chelating iminodiacetic functions leads to an overall negative charge above pH 6. At pH 4.1, Al is almost totally under the most positively charged species: Al^{3+} (**Table IV.3**). It has already been demonstrated that Chelex-100 is the binding phase of choice for accumulating trivalent cations (Zhang and Davison 1995; Warnken et al. 2009). However, at pH 8.6, the dissolved Al is almost totally present as the anionic form $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (**Table IV.3**) and the DGT-Ch is negatively charged. Thus, Al is hardly accumulated probably due to electrostatic repulsions.

The charge of the titanium dioxide and zirconium oxide binding gel can be determined from their pH_{ZPC} (**Figure IV.1**). With a pH_{ZPC} of 5.9 (Kosmulski 2002a), the titanium dioxide is overall positively charged below pH 5.9 and negatively charged above. In the literature, the pH_{ZPC} of zirconium (hydr)oxide is given from 4 to 8.6, with an average and median values at 6.5 (Kosmulski 2002b). Due to the different structures of the zirconium oxides, the concept of one recommended pH_{ZPC} does not work particularly well (Kosmulski 2002b). Thus, to estimate the charge of the zirconium oxide phase used in our study, measurements of the zeta potential as a function of pH have been performed and a pH_{ZPC} of 5.5 was determined (the procedure and values are detailed in **Figure IV.3**) This value is in a close range of the median value proposed by Kosmulski (2002b). According to our results, at pH 4.1, the DGT-Ti and DGT-Zr have a linear accumulation capacity at least eight times lower than the DGT-Ch. At this pH, these two sorbents are positively charged, like Al. Thus, the lowered capacity could be due to electrostatic repulsions. At pH 5.3, it clearly appears that DGT-Ti and DGT-Zr have a higher linear accumulation capacity (at least four times higher) compared to pH 4.1. At this pH, the dissolved Al species are still mostly positively charged (**Table IV.3**) but the two sorbents are nearly neutral, therefore strongly reducing the electrostatic repulsions and thus resulting in an increased accumulation capacity. However, at pH 8.6, whereas DGT-Ti, DGT-Zr and Al are negatively charged, significantly higher linear accumulation capacities were determined. This observation is consistent with reports of oxyanions sorption by these phases in the literature (Ding et al. 2016), meaning that the potential electrostatic repulsions do not seem to significantly reduce the accumulation capacity compared to pH 5.3. It should be noted that DGT-Zr was shown to accumulate a higher mass of Al compared to the prediction at pH 4.1 and 5.3 but at this stage, there is no clear explanation.

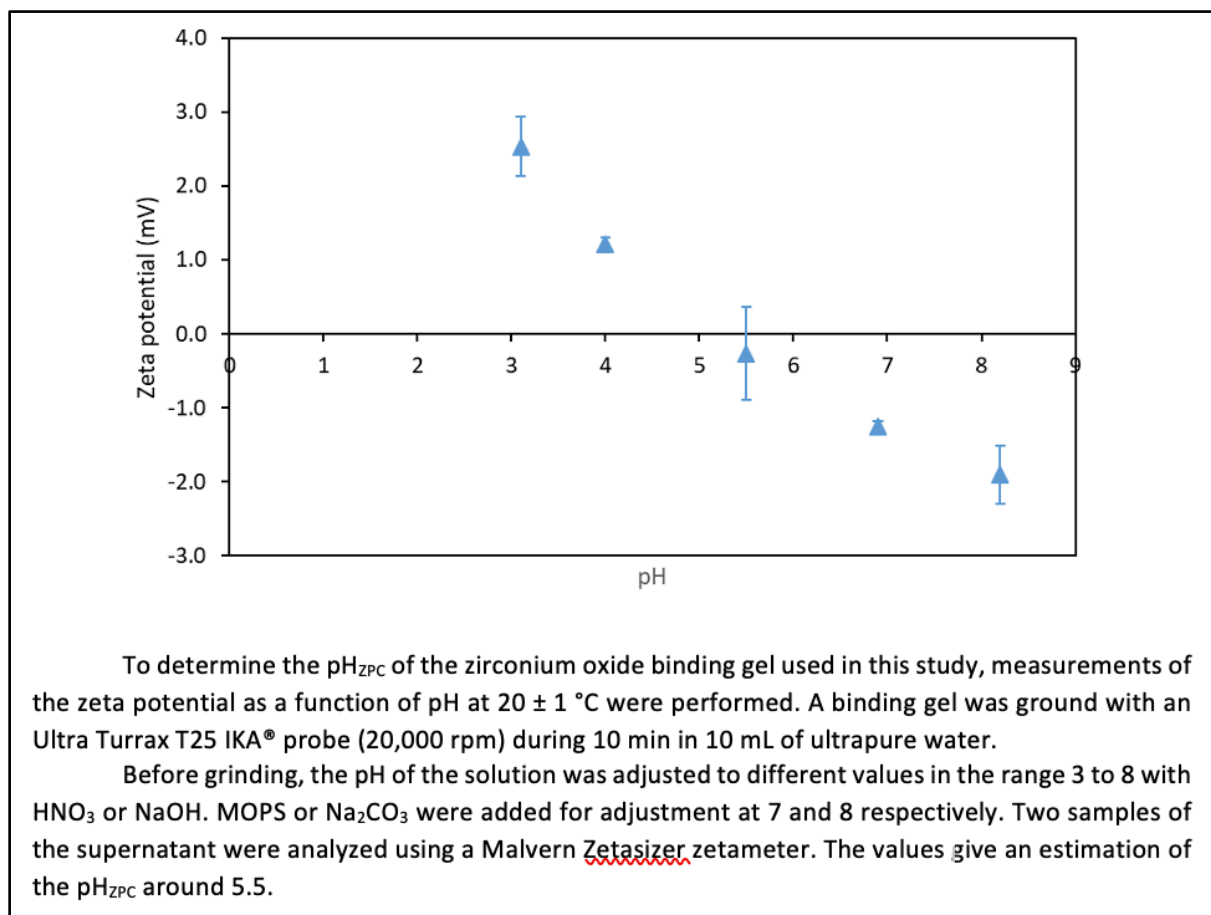


Figure IV.3: Zeta potential variation with pH for a zirconium oxide binding gel.
(Error bars are based on the uncertainty of the measuring device and the two replicates).

Experiments in a natural water

DGT deployments were performed in the natural water C to check that the limits of linear accumulation determined in NaNO_3 solutions are also valid in environmental conditions. Indeed, compared to the NaNO_3 solutions used, a freshwater represents a complex matrix, with a more complex speciation of Al and the presence of competitors (*e.g.*, Fe, Mn, Ca, see **Table IV.1**) for sites onto DGT binding phase. The selected freshwater has a high DGT available Al concentration that allows reaching a potential saturation of the binding phases in a short duration. Two deployment durations (4 h and 40 h) were compared to verify the absence of saturation.

For the short deployment time (4 h), the accumulated masses were lower than $1 \mu\text{g}$, ensuring no risk of saturation. After 40 h exposition, as expected, the accumulated masses (3.2 ± 0.8 , 4.5 ± 0.3 and $4.1 \pm 0.8 \mu\text{g}$ for DGT-Ch, DGT-Ti and DGT-Zr respectively) were close to the linear accumulation capacity previously determined in NaNO_3 at a similar pH ($\approx 5 \mu\text{g}$ at pH 5.3). The corresponding C_{DGT} value were then calculated for each deployment duration according to **Equation IV-1**. In case of saturation, even partial, the C_{DGT} values obtained from the 40-h exposed DGT should be significantly

lower than the one obtained for 4 h. The ratios between C_{DGT} obtained with 40 h deployment and 4 h deployment were 1.19 ± 0.24 , 1.02 ± 0.08 and 0.95 ± 0.20 for DGT-Ch, DGT-Ti and DGT-Zr, respectively. These ratios are not statistically different from 1, which means that no significant difference can be found between the short and long deployment duration. It can thus be concluded that none of the three binding phases was saturated when accumulating $\approx 4 \mu\text{g}$ of Al. Consequently, the linear accumulation capacities determined in the NaNO_3 solution appear to remain valid in this type of natural water, with a more complex Al speciation and potential competitors.

This application in water C also highlights the importance of knowing the limit of linear accumulation of DGT to properly set the deployment duration. Indeed, in this case of highly contaminated water by Al, it can be nearly reached within two days of deployment, considerably reducing the duration of the monitoring and the DGT time integrative capacity (which is typically one or two weeks).

IV.2.3.3. Comparison of binding phases behaviors in natural waters

To confirm the accumulation behaviors observed in NaNO_3 solutions, additional experiments were performed using natural waters (waters C, M and R) with high dissolved Al concentrations, and presence of organic matter (**Table IV.1**). To correctly compare the accumulation by each type of DGT, these experiments needed to be performed in non-saturating conditions. This condition has already been confirmed for experiments in the water C. For the waters M and R, the accumulated Al masses were all lower than $1.2 \mu\text{g}$ (**Table IV.4**) and thus far below the estimated linear accumulation capacities as expected. These accumulated masses were used to calculate C_{DGT} according to **Equation IV-1** and using diffusion coefficients selected from literature (**Table IV.2**). The corresponding results are presented in **Figure IV.4** with the Al concentrations determined in the natural waters after filtration (“dissolved” Al) and ultrafiltration (“truly dissolved” Al).

Table IV.4: Accumulated masses of Al (μg) by each type of DGT during exposition in the natural waters M and R (mean \pm SD, $n = 3$).

	Water M pH 6.0 ± 0.1	Water R pH 7.1 ± 0.1
DGT-Ch	0.35 ± 0.04	0.20 ± 0.07
DGT-Ti	0.41 ± 0.08	0.25 ± 0.14
DGT-Zr	1.13 ± 0.18	0.70 ± 0.32

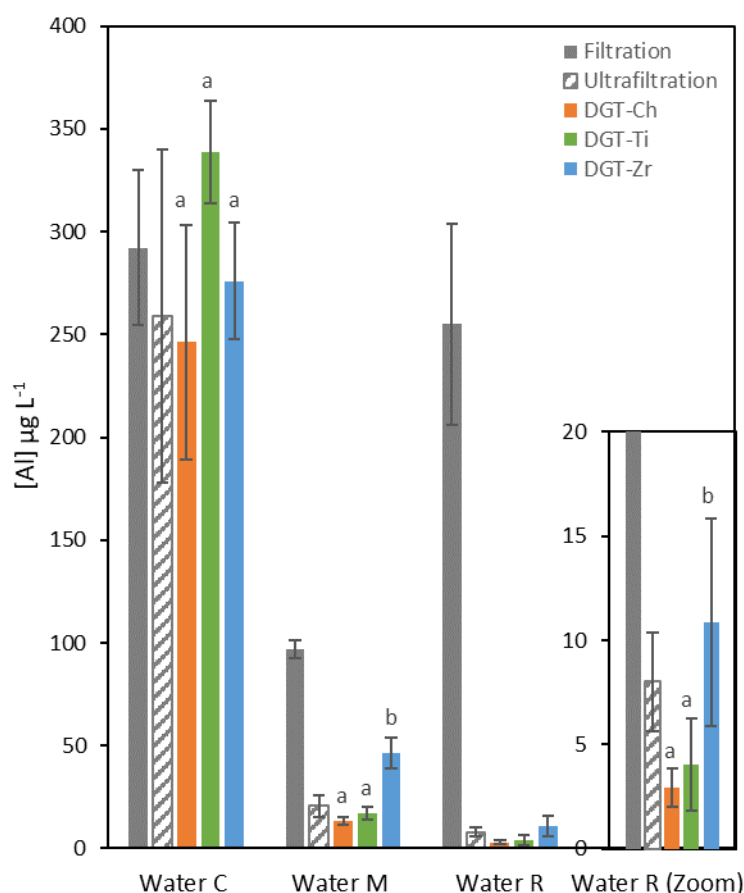


Figure IV.4: Concentration of Al obtained by filtration, ultrafiltration and DGT in natural waters (mean \pm SD, $n \geq 2$). For each water, the means obtained by DGT with the same letter are statistically not different.

In each water, the C_{DGT} obtained with DGT-Ch and DGT-Ti were in agreement, as previously observed in $NaNO_3$ solutions at pH 4.1 and 5.3. This seems to confirm their similar accumulation behavior of Al species between pH 4.1 and 7.1, even in the presence of organic matter. The DGT-Zr had the same accumulation behavior than DGT-Ch and DGT-Ti in the water C but led to significantly higher (about two times) accumulations in the waters M and R. After exposure in these two waters, a systematic orange coloration of the zirconium oxide binding gels was observed (**Figure IV.5**), indicating a potential accumulation of other compounds. The hypothesis that these compounds may induce matrix effects during the analysis was tested and discarded by performing standard addition quantifications. The significant presence of iron in waters M and R compared to water C (**Table IV.1**) where this phenomenon was not observed, was also suspected to induce the coloration. The zirconium oxide binding gels could have accumulated iron oxyhydroxides, known to be brown-orange. After elution, the gels became colorless (**Figure IV.5**), suggesting the potential transfer of iron into the eluate. However, analysis of the eluates did not reveal any significant presence of iron. This hypothesis was thus discarded. Another hypothesis could be the accumulation of other Al species by the zirconium

oxide binding gel (*e.g.*, complexes with organic matter). For the waters M and R, the ultra-filtered concentration was considerably lower than the filtered concentration (**Figure IV.4**), indicating that most part of the dissolved Al was probably present as large-size complexes. This observation can be consistent with the presence of significant organic matter in these waters (**Table IV.1**). In the water C with a low content of organic matter (**Table IV.1**), there was no significant difference between the filtered and ultrafiltered concentrations (**Figure IV.4**), suggesting that all the aluminum was “truly dissolved”. Thus, the Al complexes with organic matter are probably more present in the waters M and R than in the water C. These observations are consistent with the Al speciation predicted by Visual MINTEQ which shows that more than 90 % of Al would be bound to organic matter in waters M and R against only 25 % in water C. The Al complexes with organic matter could perhaps be partly accumulated by the DGT-Zr, resulting in a higher accumulation compared to DGT-Ch and DGT-Ti in waters M and R.

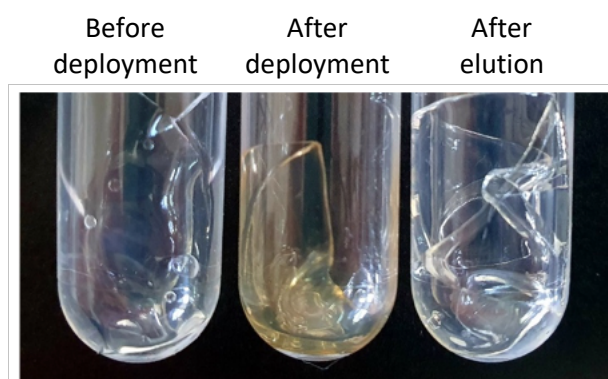


Figure IV.5: Coloration of the zirconium oxide binding gel at different stages of the deployment in the natural waters M and R.

IV.2.3.4. General evaluation of DGT-Zr

This work evaluates for the first time the DGT-Zr as an alternative for the sampling of Al. The experiments revealed that the DGT-Zr could sample both cationic and anionic Al species from pH 4.1 to 8.6. However, in contrast to the higher capacities reported in the literature for other oxyanions (Ding et al. 2016), no higher linear accumulation capacity has been observed for Al in the tested conditions. In addition, compared to DGT-Ch and DGT-Ti, the use of DGT-Zr induces an over-estimation of Al concentration in both NaNO₃ solutions and natural waters. Indeed, a $\approx 30\%$ higher accumulation compared to the predicted value was observed in NaNO₃ solutions at pH 4.1 and 5.3. DGT-Zr had a similarly behavior to DGT-Ch and DGT-Ti in one of the studied natural waters, but it accumulated up to 200 % more Al in the others. The potential accumulation of some organic Al species by only the DGT-Zr could be assumed in the natural waters but would not explain the higher accumulation observed in NaNO₃ solutions. This phenomenon observed in both synthetic and natural waters for

DGT-Zr cannot be explained yet. Consequently, this setup is not recommended for Al monitoring without further investigations.

IV.2.4. Conclusion

By impacting both the Al speciation and the global charge of the binding phase, the pH strongly affects the binding capacities of DGT. The linear accumulation capacities of DGT-Ch, DGT-Ti and DGT-Zr vary up to a factor ten (from $\approx 1 \mu\text{g}$ to $\approx 15 \mu\text{g}$) between pH 4.1 and 8.6. These capacities can easily be reached within few tens of hours field deployment in freshwaters with high Al concentrations. This parameter must therefore be cautiously considered to avoid DGT saturation. In contrast to what could be expected, DGT-Zr did not offer higher capacity compared to DGT-Ti and, surprisingly, induces an over-estimation of Al concentration in water. Consequently, the DGT-Zr is not currently recommended for Al sampling.

Based on our results, it appears that DGT-Ti should be used for $\text{pH} > 7$ since DGT-Ch shows poor accumulation. DGT-Ch and DGT-Ti can both be used for Al sampling at $\text{pH} \leq 7$ as they present relative similar accumulation behaviors in this pH range. However, the DGT-Ch should be preferred for $\text{pH} \leq 5.3$ and the DGT-Ti seems more suitable for $\text{pH} > 5.3$ because of their respective higher linear accumulation capacity. The higher capacity will allow longer deployments and consequently a better temporal integration of the Al contamination without the risk of DGT saturation.

Acknowledgments

The authors acknowledge Patrice Fondanèche, Karine Cleries and Emmanuelle Ducloux for their contribution to the physico-chemical characterization of the natural waters.

Funding

This work was supported by the Agence de l'Eau Adour Garonne (currently, Eau Grand Sud-Ouest) and the Région Nouvelle-Aquitaine.

IV.3. Conclusion intermédiaire

Du fait des différentes espèces majoritaires de l'aluminium pouvant être présentes dans les eaux naturelles et de sa présence potentielle à de fortes concentrations, la stratégie de déploiement des DGT pour le suivi de cet élément doit être optimisée. Des DGT adaptées à l'échantillonnage des espèces présentes et possédant une capacité d'accumulation linéaire suffisante pour limiter tout risque de saturation doivent être utilisées. La spéciation de l'aluminium évoluant principalement en fonction du pH, ce paramètre doit être connu et pris en compte pour choisir le type de DGT le plus adapté au site d'étude. Ainsi, la DGT-Ch est recommandée pour des milieux où l'aluminium est majoritairement présent sous forme cationique, soient des milieux présentant un pH inférieur 5,5 et pouvant atteindre 7,5. La DGT-Ti est quant à elle recommandée pour des milieux présentant un pH supérieur à 5,5 et doit être utilisée lorsque l'aluminium est majoritairement sous forme anionique ($\text{pH} > 7,5$). De plus, la connaissance des capacités d'accumulation linéaire des DGT-Ch et des DGT-Ti permet désormais d'estimer le temps de déploiement à ne pas dépasser en fonction du pH et du niveau de contamination des eaux étudiées pour éviter la saturation des échantillonneurs. Pour cela, le domaine de fonctionnement des DGT-Ch et des DGT-Ti a été estimé (**Figure IV.6**) à partir d'une interpolation linéaire de leurs capacités d'accumulation déterminées dans l'étude précédente à pH 4,1, 5,3, et 8,6. Le temps de déploiement compatible avec une absence de saturation du type de DGT, préalablement choisi en fonction du pH, peut alors être estimé à partir de la valeur maximale de $C_{\text{DGT}.t}$. Par exemple :

- Dans le cas d'une eau à pH 4,5 avec une valeur de C_{DGT} de $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ (ex : une eau acide et fortement contaminée), la DGT-Ch est recommandée et, selon la **Figure IV.6** (point A), le $C_{\text{DGT}.t}$ maximum acceptable est de $1000 \mu\text{g.L}^{-1}.\text{jour}$. La DGT-Ch pourrait donc être exposée jusqu'à cinq jours avec un risque limité de saturation.
- Dans le cas d'une eau à pH 7,3 présentant une valeur de C_{DGT} de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ (ex : une eau neutre et modérément contaminée), la DGT-Ti est recommandée et un $C_{\text{DGT}.t}$ maximum de $600 \mu\text{g.L}^{-1}.\text{jour}$ peut être atteint (**Figure IV.6**, point B), correspondant à un déploiement jusqu'à 12 jours sans risque significatif de saturation.

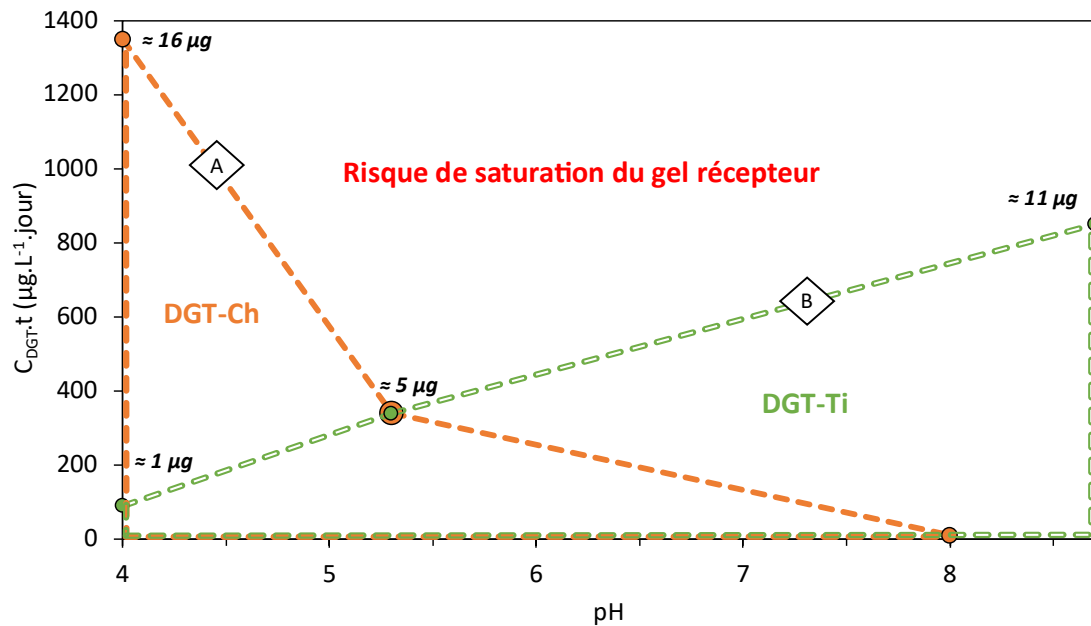


Figure IV.6 : Domaine de fonctionnement des DGT-Ch (orange) et des DGT-Ti (vert) pour l'aluminium en fonction du pH du milieu d'exposition, du produit $C_{DGT.t}$ (à 20 °C) et des capacités linéaires d'accumulation des DGT (μg). Les points A et B représentent les $C_{DGT.t}$ maximum acceptables pour une eau à pH 4,5 et 7,3 respectivement.

Pour déduire un temps de déploiement convenable à partir de la **Figure IV.6**, une estimation approximative de la concentration en aluminium labile ciblée (C_{DGT}) est nécessaire. Les déploiements réalisés dans les eaux naturelles (**Figure IV.4**) ont montré que la concentration en aluminium dissous n'est pas toujours un bon estimateur de C_{DGT} . Elle peut être largement supérieure notamment dans les eaux riches en carbone organique dissous, du fait de la prise en compte d'espèces dissoutes non disponibles pour la DGT (*i.e.*, complexes avec la matière organique). Dans ce cas, d'après les résultats obtenus, la concentration après ultrafiltration, qui permet de discriminer les complexes de plus grosse taille, peut être une meilleure estimation de C_{DGT} . Il convient toutefois de noter que la gamme d'accumulation linéaire des DGT a été obtenue dans des solutions simples (excepté à pH 5), sans effets de compétition significatifs et pourrait donc être surestimée en présence de compétiteurs. Par conséquent, il est conseillé de prendre une marge de sécurité pour le temps de déploiement ou de déterminer les capacités d'accumulation linéaires dans les matrices ciblées.

Ainsi, la nécessité d'une très bonne connaissance des sites étudiés (pH et estimation de la concentration labile en aluminium) complexifie l'utilisation de la DGT à l'échelle d'un réseau de surveillance. Le suivi de l'aluminium par DGT peut être mis en place de manière pertinente sur des sites connus mais nécessitera des études préalables pour adapter la stratégie d'échantillonnage sur de nouveaux sites.

Chapitre V. Amélioration de la sensibilité de la o-DGT pour le suivi des micropolluants organiques

V.1. Avant-propos

Au cours des dernières années, l'utilisation des DGT pour l'échantillonnage passif des micropolluants organiques (o-DGT) dans les eaux a considérablement augmenté. Cependant, le principal inconvénient de la o-DGT par rapport aux autres types d'échantillonneurs classiquement utilisés (POCIS, Chemcatcher®) réside dans son plus faible taux d'échantillonnage, ce qui limite sa sensibilité et donc sa capacité de surveillance des composés organiques dans les eaux naturelles en contexte peu contaminé.

Un moyen simple d'augmenter le taux d'échantillonnage de la o-DGT serait d'augmenter la surface d'échantillonnage (3,14 cm² pour les dispositifs conventionnels). Cependant, l'utilisation d'une DGT élargie, appelée Lo-DGT, nécessite une vérification préalable de la validité du modèle de quantification. En effet, le modèle de quantification DGT simplifié **Équation I-5** ne considère ni la CLD ni la contribution de la diffusion latérale au flux de diffusion. Il est établi que pour la configuration conventionnelle de la DGT la contribution de la diffusion latérale est compensée par la contribution de la CLD, ce qui permet de conserver un modèle de quantification simplifié (cf. **section I.2.2.2**). Cependant, comme seule la contribution de la diffusion latérale devrait dépendre de l'aire d'échantillonnage, cette compensation pourrait être affectée par un changement du design du dispositif. Ainsi, le modèle de quantification simplifié pourrait ne plus être applicable à la suite d'un changement de l'aire d'échantillonnage. Ces deux points clés, soient le gain de sensibilité et le respect du modèle de quantification lors de l'augmentation de la surface d'échantillonnage, ont été étudiés dans la **section V.2** suivante. Ces travaux ont fait l'objet d'un article qui sera publié en décembre 2022 dans la revue *Talanta Open*. Une partie des informations complémentaires (« Supplementary material ») ont été intégrées au corps de l'article.

V.2. Publication «Sensitivity improvement of o-DGT for organic micropollutants monitoring in waters: First application to neutral pesticides»

Authors: Rachel MARTINS de BARROS¹, Juliette ROUGERIE¹, Thomas BALLION, Rémy BUZIER*, Stéphane SIMON, Robin GUIBAL, Sophie LISSALDE, Gilles GUIBAUD

Université de Limoges, E2Lim, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France.

¹Dual first authorship

*Corresponding author: remy.buzier@unilim.fr

Abstract

In this study, a larger configuration of the o-DGT, labelled “Large o-DGT” (Lo-DGT), was evaluated to increase its sensitivity. The Lo-DGT presents the same configuration as the conventional o-DGT except for a 4.8-fold increased sampling area (15.2 cm²) due to the use of a larger, commercially available, holder (Chemcatcher). The Lo-DGT was evaluated both in laboratory and on the field for the sampling of 24 model neutral pesticides and metabolites that have a large range of log K_{ow} (from 0.43 to 3.95) and chemical groups. The elution procedure was adapted to the larger binding gels and gave similar yields than those of the o-DGT (elution factors between 0.74 and 0.96). The compounds accumulation behavior in the o-DGT and the Lo-DGT devices were compared at laboratory-scale through simultaneous deployments in a synthetic solution over different durations (4 h to 24 h). The accumulation in the Lo-DGT was consistent with the DGT theory, *i.e.*, linear over time, and the accumulated masses were systematically 4.8-times higher than in the conventional o-DGT. Finally, both devices were compared under field conditions during a conventional 14-days deployment in two rivers with a context of low contamination by pesticides (total neutral pesticides < 0.1 µg L⁻¹). In both rivers, the Lo-DGT allowed a higher quantification frequency than the conventional o-DGT, due to its lower LOQ (0.2 to 1.3 ng L⁻¹ *versus* 0.8 to 8.1 ng L⁻¹). For compounds quantified with both devices, the time-weighted average concentrations were similar. The Lo-DGT therefore appears as reliable as the o-DGT for the monitoring of the tested compounds in waters but with lower LOQ, consequently allowing a better assessment of the water quality.

V.2.1. Introduction

Over the last years, the use of the Diffusive Gradients in Thin films for monitoring organic micropollutants (o-DGT) in water has considerably grown (Guibal et al. 2019). Since 2012, the o-DGT devices have been used to sample an extensive range of organic compounds including pesticides, pharmaceuticals, hormones, household and personal care products (Ji et al. 2022). Compared to other passive samplers, such as the Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) (Alvarez et al. 2004) and the Chemcatcher (Kingston et al. 2000), the advantage of the o-DGT is to be less influenced by the hydrodynamic fluctuations in the water (Buzier et al. 2019). This results from the addition of a diffusive gel in the o-DGT device that constrains the mass transfer mostly to the diffusion flux within the gel (Davison and Zhang, 2012). Indeed, due to its significant thickness (typical 0.8 mm), the diffusive gel limits the contribution of the diffusive boundary layer (DBL) present at the surface of the o-DGT to the total diffusion path. Thus, even if the thickness of the DBL evolves with every fluctuation of the hydrodynamic conditions, its impact on the mass transfer of a compound in the o-DGT is minor, allowing a more reliable conversion of the accumulated mass into exposure concentration. The value of the diffusion coefficient in the gel and the thickness of the gel are thus the only required parameters to accurately calculate the time weighted average water concentration (TWAC) of a compound. The diffusion coefficient of a given compound through the diffusive gel is only temperature-dependent, which can be easily corrected (Zhang and Davison, 1995). As a result, compared to other passive samplers, the o-DGT does not require a calibration that matches the targeted deployment conditions, limiting inaccuracies under variable flow conditions.

However, the main drawback of the o-DGT is its lower sensitivity, in particular for environmental concentrations ranging from ng L^{-1} (or less) to $\mu\text{g L}^{-1}$, as already demonstrated for several antibiotics (Chen et al. 2013) and anionic pesticides (Guibal et al. 2017). The longer diffusion path, induced by the diffusive gel, and the lower sampling area (only 3.14 cm^2 versus 15.2 cm^2 for Chemcatcher and 46 cm^2 for POCIS) both contribute to lower sampling rates and consequently to a lower sensitivity. This can represent an issue for water quality monitoring, considering the generally low concentrations of organic compounds. This is even more significant in headwaters (Guibal et al. 2018) that are considered important for natural biodiversity preservation but may be vulnerable to low pesticide contaminations. To increase the analyte concentration in the sampler and therefore improve its sensitivity, the o-DGT could be deployed for longer times (several weeks) but this strategy can favor the development of biofilm on the surface of the sampler and potentially alter the accumulation behavior (Harman et al. 2009; Uher et al. 2012) or lead to a degradation of the diffusive gel. According to the DGT model (described by Davison and Zhang, 1994), the accumulated mass being directly proportional to the

sampling area, an alternative strategy could consist in developing larger o-DGT devices (Buzier et al. 2019).

New designs with increased sampling area have thus been recently proposed, based on a Petri dish (Belles et al. 2017) or a two-sided device (Urík and Vrana, 2019) (78 cm² and 22.7 cm², respectively). These samplers were calibrated and tested under field conditions but their compliance with DGT theory has not been verified and no comparison to the conventional DGT design is available. Therefore, the impact of modifying the sampling area on the accuracy of the TWAC modelling by the common DGT theory (*i.e.*, simplified diffusion-based equation) is currently unknown. The DGT model usually applied for quantification does not take into consideration the contribution of the DBL nor the lateral diffusion to the diffusion flux, two phenomena that systematically occur during a DGT deployment. Such simplification has been validated for the conventional design of the DGT (3.14 cm² sampling area) since it has been demonstrated that both phenomena compensate each other (Davison and Zhang, 2012; Warnken et al. 2006). However, this simplification is not necessarily valid for other DGT designs. Although increasing the sampling area will not modify the DBL effect (hydrodynamic issue), the lateral diffusion contribution is likely to be modified. Using a larger area, the lateral flux (proportional to the perimeter) will increase but to a lesser extent than the front flux (proportional to the surface). The resulting lateral diffusion contribution to the global flux should therefore be lower than with a conventional DGT design. Consequently, the compensation between DBL and lateral diffusion contribution could not be valid in larger DGT design, leading to a potential bias in the quantification.

In this study, we propose to evaluate a larger configuration, labelled “Large o-DGT” (Lo-DGT), based on the exact same configuration than the conventional o-DGT but using the commercially available support of the Chemcatcher device. This holder has a sampling area that is 4.8 times higher than the conventional DGT holder (15.2 cm² *versus* 3.14 cm²) and is thus expected to improve the sensitivity by a 4.8-factor. The aim of this study was to evaluate the reliability of the enlarged design of the Lo-DGT and its interest for improving water monitoring, particularly in low contamination contexts. The Lo-DGT was evaluated for the sampling of 24 model neutral pesticides and metabolites that cover a wide range of hydrophobicity (log K_{ow} from 0.43 to 3.95) and chemical groups. In a first step, the diffusion coefficients were determined and the elution step of the Lo-DGT binding gels was optimized. In a second step, the consistency of the DGT quantification model with the new design was checked. For this purpose, the accumulation behaviors in the Lo-DGT and in the conventional o-DGT devices were simultaneously compared in laboratory. Finally, both devices were compared under field conditions during a deployment in two low-contaminated rivers.

V.2.2. Experimental section

V.2.2.1. Chemicals

The suppliers of each chemical and material used are indicated in **Tableau II.2**. The ultrapure water (UPW) (resistivity > 18.2 M Ω) was produced by a MilliQ system. The methanol (MeOH) was of LC-MS grade. The 24 studied pesticides and metabolites (high purity > 95 %) were the following: Atrazine, Atrazine-deisopropyl (DIA), Atrazine-desethyl (DEA), Carbendazim, Chlortoluron, Cybutryne, Dimethachlor, Dimethenamid, Dimethoate, Diuron, Epoxiconazole, Ethidimuron, Flurochloridone, Flurtamone, Hexazinone, Imidacloprid, Isoproturon, Metazachlor, S-Metolachlor, Propiconazole, Simazine, Tebuconazole, Terbutylazine and Terbutylazine-2-hydroxy. They cover a wide range of hydrophobicity, with log K_{ow} between 0.43 and 3.95, and of chemical groups (**Tableau II.1**). Individual pesticide stock solutions at a concentration of 100 mg L⁻¹ were prepared in MeOH and stored at -18 °C. Diluted solutions were prepared daily for each experiment.

V.2.2.2. o-DGT and Lo-DGT assembly

The DGT samplers were prepared by enclosing a binding gel, a diffusive gel, and a protective membrane in a piston-type holder. The gels were prepared according to Challis et al. (2016). Binding gels were composed of Oasis® HLB binding phase (7 % m/V) embedded in agarose gel (1.5 % m/V) whereas diffusive gels were composed of agarose only. The thickness of the diffusive and the binding gel was 0.75 and 0.50 mm respectively. A polyether sulfone (PES) protective membrane with a 0.15 mm thickness was used. As suggested by Guibal et al. (2015a), the PES membranes were washed with MeOH/UPW before use to avoid the release of polyethylene glycol.

The o-DGT and Lo-DGT devices had exactly the same configuration except their holder, inducing a 4.8-fold increased sampling area (15.2 cm² *versus* 3.14 cm²). The o-DGT were prepared using standard DGT holders whereas the Lo-DGT were prepared using Chemcatcher holders (**Figure V.1** and picture in **Annexe V.1**). Thus, only the diameter of the gels differed between the two types of DGT (45 mm for Lo-DGT *versus* 24 mm for o-DGT).

After exposure, the DGT devices were dismantled, and the binding gels were recovered for elution. In case of low accumulated masses, an evaporation step of the eluates was performed before analysis to lower the limits of quantification.

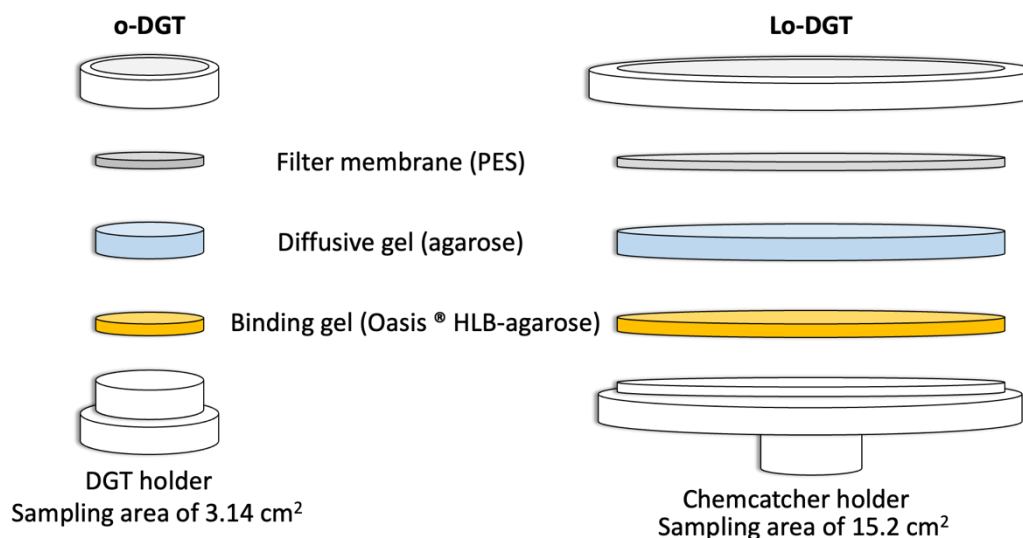


Figure V.1: o-DGT and Lo-DGT configuration.

V.2.2.3. DGT concentration determination

The solution concentration estimated by o-DGT and Lo-DGT, C_w , was calculated using **Equation V-1** (Davison and Zhang, 1994):

$$C_{DGT} = \frac{m \Delta g}{DA t} \quad \text{Equation V-1}$$

where m is the accumulated mass of the compound in the sampler, Δg is the thickness of the diffusive layer (0.090 cm considering the thickness of the diffusive gel plus the filter membrane), D is the diffusion coefficient of the compound in the diffusive gel, A is the sampling area (3.14 cm² and 15.2 cm² for o-DGT and Lo-DGT respectively), and t is the deployment time. D values were corrected for temperature (T) using the Stokes-Einstein equation (**Equation V-2**) where η is the water viscosity (taken from NIST chemistry WebBook: Lemmon et al. 2007).

$$\frac{D_1 \times \eta_1}{T_1} = \frac{D_2 \times \eta_2}{T_2} \quad \text{Equation V-2}$$

V.2.2.4. Calibration parameters

Diffusion coefficients

The diffusion coefficients of the 24 studied pesticides and metabolites in agarose diffusive gel were determined in triplicate at 20 ± 1 °C by the method of the diffusion cell described by Zhang and Davison (1999). The diffusion was studied from a source compartment containing 1 mg L⁻¹ of each pesticide to a pesticide-free receptor compartment, both containing a 10⁻² mol L⁻¹ NaNO₃ solution (pH = 5.6 ± 0.2) to set the ionic strength. Samples were taken from both compartments every 30 min

during 4 h to determine the mass of compounds that diffused to the receptor compartment over time. The diffusion coefficients (D) were calculated according to **Equation V-3**:

$$D = \frac{q_m \Delta g}{C_s A} \quad \text{Equation V-3}$$

where q_m is the pesticide flux between the two compartments (estimated from the slope of the linear regression of the diffused mass over time), Δg the diffusive gel thickness (0.75 mm), C_s the pesticide concentration in the source compartment (mean value over the deployment time) and A the sampling area (1.77 cm²).

Binding gels elution

The o-DGT binding gels were eluted according to Challis et al. (2016) using 3 x 3 mL of MeOH with sonication (210 W for 2 minutes) after each addition. After pooling, the eluate was filtered through a polytetrafluoroethylene (PTFE) filter. The protocol for the Lo-DGT binding gels was adapted by increasing the volume of methanol to 5 mL for each addition to allow a correct immersion of the larger binding gel. To determine the optimal number of MeOH additions (minimum number leading to the maximal elution factor), five consecutive additions were individually collected and analyzed instead of being pooled.

The elution factors of o-DGT and Lo-DGT were determined by elution of pre-loaded binding gels. The binding gel pre-loading was performed by individual immersion for 16 h in a solution containing 20 µg L⁻¹ of each compound. Five replicates were pre-loaded with 0.2 µg and 1 µg of each pesticide for o-DGT and Lo-DGT respectively, to obtain a similar pesticide density (64 and 65 ng cm⁻² respectively). Samples of each exposure solution were taken before and after immersion to determine the accumulated mass of compounds in each binding gel. For each compound, the elution factor was calculated as the mean of the ratios between the eluted mass and the accumulated mass.

In the case of deployments at very low concentrations (ng L⁻¹ level), the eluates need to be evaporated before analysis due to a sensitivity issue. A recovery factor was thus also determined to correct any loss of compounds during the whole procedure, including both elution and evaporation steps. For this purpose, the same approach with pre-loaded binding gels was applied but with an evaporation step before analysis. This evaporation step consisted in an evaporation to dryness under nitrogen flow followed by a redissolution with 1.5 mL of a UPW/MeOH mixture (90:10 V/V). The recovery factor was calculated as the ratio between the recovered mass after evaporation and the initial accumulated mass.

V.2.2.5. Time-series accumulation

To study the accumulation behavior of o-DGT and Lo-DGT over time, 18 devices of each configuration were exposed in 30 L of a continuously stirred 10^{-2} mol L⁻¹ NaNO₃ solution spiked with 30 µg L⁻¹ of each pesticide and metabolite. The Lo-DGT and o-DGT were exposed in triplicate for 4 h, 8 h, 12 h, 16 h, 20 h and 24 h, then dismantled for elution. The eluates were directly analyzed to determine the accumulated mass.

V.2.2.6. Field deployment

To highlight the expected higher sensitivity of the Lo-DGT compared to the o-DGT, a field deployment has been performed in two French headwaters (River A and B) identified as having low concentrations of pesticides (total neutral pesticides < 0.1 µg L⁻¹) mainly resulting from cultivation of maize and cereals (*c.a.*, 15% of agricultural lands used for agriculture) (Guibal et al. 2018). The physicochemical characteristics of the waters are presented in **Table V.1**. The flow velocity water was well above 2 cm s⁻¹, avoiding any issue linked to the presence of a significant DBL (Gimpel et al. 2001). Four Lo-DGT and four o-DGT were simultaneously deployed in each river for 14 days in June 2021. After elution of the binding gels, a preconcentration of the eluates was performed by evaporation. The eluates, 9 mL for the o-DGT and 15 mL for the Lo-DGT, were evaporated as described in **section V.2.2.4**, allowing a 6 and 10-fold concentration factors respectively.

Table V.1: Physicochemical characteristics of the studied rivers A and B measured by grab sampling at the deployment and removal of the DGT devices (mean ±SD, n = 2).

	River A	River B
Water temperature (°C)	19 ± 1	18 ± 1
pH	7.0 ± 0.1	7.5 ± 0.1
Conductivity at 20°C (µS cm ⁻¹)	70 ± 4	140 ± 3
Water flow (cm s ⁻¹)	24 ± 2	40 ± 6
Dissolved organic carbon (mg L ⁻¹)	5 ± 1	5 ± 2
Suspended matter (mg L ⁻¹)	17 ± 4	27 ± 4
Phosphates (mg L ⁻¹)	0.4 ± 0.3	0.6 ± 0.2
Nitrate (mg L ⁻¹)	2.9 ± 0.4	4.2 ± 0.7
Nitrite (mg L ⁻¹)	0.04 ± 0.01	0.08 ± 0.01
Ammonium (mg L ⁻¹)	0.03 ± 0.01	0.08 ± 0.01

V.2.2.7. Analysis

The 24 pesticides and metabolites were determined by ultra-high performance liquid chromatography (UHPLC 1290 Infinity Agilent, California, USA) coupled to a quadrupole time-of-flight (Q-TOF, 6540 Agilent) as described by Guibal et al. (2015b). Briefly, a Zorbax Eclipse Plus C18 Rapid Resolution High-Definition column (2.1 mm x 150 mm, 1.8 µm) was used with a gradient of UPW and MeOH with 5 mmol L⁻¹ of ammonium and 0.1 % (V/V) formic acid as eluent. The Q-TOF was equipped

with an electrospray ionization source operating in the positive ionization mode. Daily calibration solutions were prepared at 1, 2, 5, 10, 25, 50 and 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. Six internal standards were added at 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ in each standard solution and sample. The instrumental limits of quantification ($\text{LOQ}_{\text{instrumental}}$), representing the lowest concentration in the injected solution required to generate a quantifiable signal ($\text{RSD} < 30 \%$, NF T90-210, 2018), were estimated between 0.1 and 0.5 $\mu\text{g L}^{-1}$. More details on the analysis conditions are presented in **section II.1.3.3**.

V.2.2.8. Quality assurance

Analysis control

During all pesticide analysis by UHPLC-Q-TOF, a blank (UPW) and a control solution (25 or 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, prepared daily) were analyzed every 15 injections.

Deployment solutions monitoring

All laboratory experiments were performed at $20 \pm 1^\circ\text{C}$ in a temperature-controlled room. For each exposure solution, the ionic strength was fixed with $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$. During DGT exposition, the pH was monitored and remained stable over time (5.6 ± 0.2). The water temperature was measured by a Tinytag temperature logger every 10 min to determine the average temperature used for the diffusion coefficient correction. To control the stability of pesticides concentrations in solution over time, sampling was performed every hour or at each deployment and removal of DGT devices.

For the deployment in river, the temperature of the water was recorded every 10 min by a Tinytag temperature logger, and the physicochemical parameters (detailed in **Table V.1**) were measured at the deployment and removal of the DGT devices.

o-DGT and Lo-DGT blanks

The absence of contamination during the DGT laboratory study and the field deployment was verified by performing o-DGT and Lo-DGT blanks. During the time-series accumulation in laboratory, three devices of each type were stored at 4°C during the whole deployment duration and dismantled in a random position with the exposed o-DGT and Lo-DGT. During the field deployment, one DGT of each type was taken on the field and exposed to the air but not deployed in the river. They were then brought back to the laboratory and stored at 4°C for the rest of the field exposure period (14 days). They were dismantled with the exposed DGT devices in a random position.

Sorption onto materials

The absence of pesticides sorption on the Lo-DGT holder was verified by individually soaking three holders in a stirred solution containing $20 \mu\text{g L}^{-1}$ of each studied pesticide for 16 h (Figure V.2). In addition, the absence of pesticides sorption or release by the PTFE syringe filters was investigated by filtering a methanol solution with or without pesticides at $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (Figure V.2).

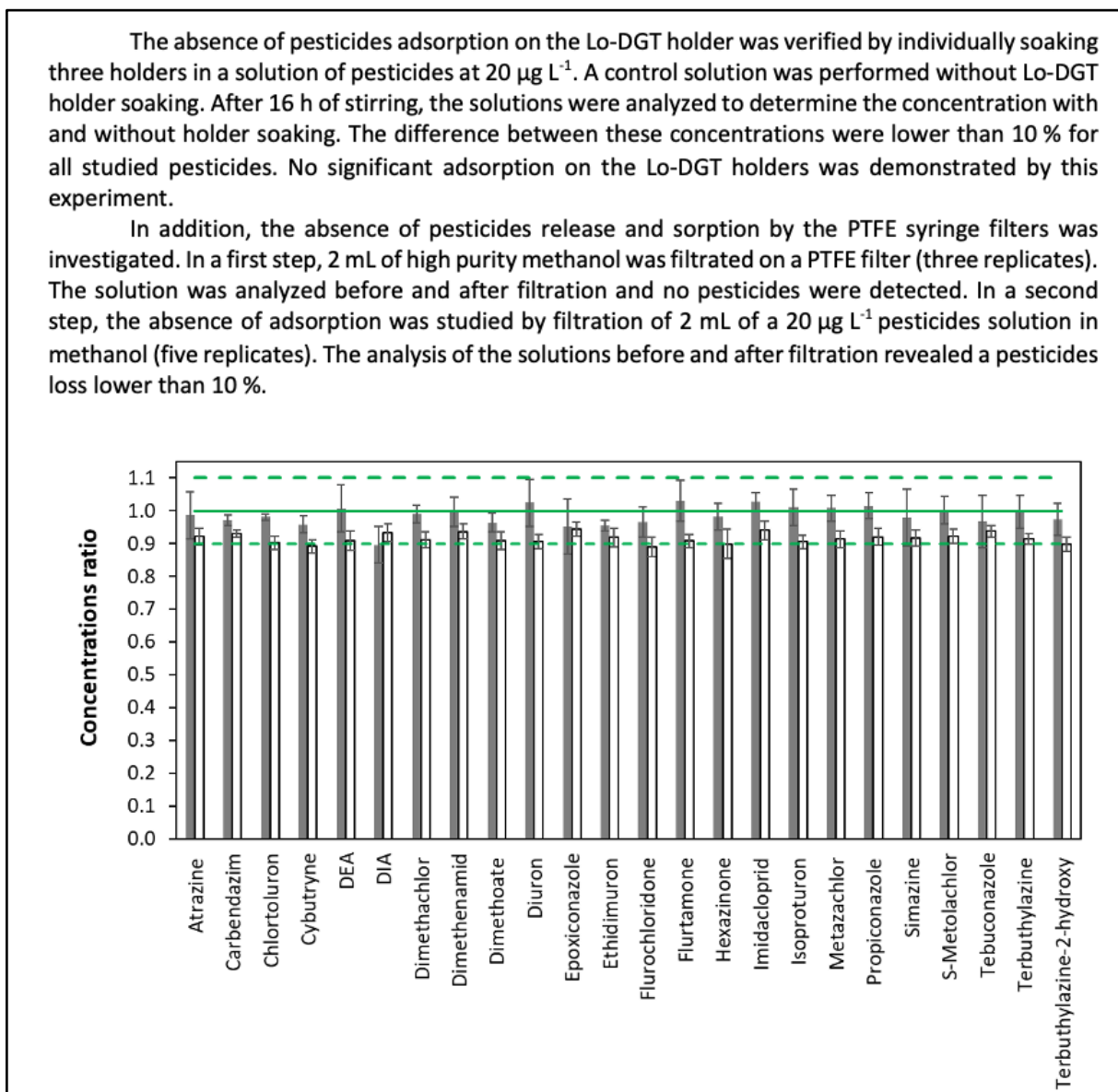


Figure V.2: Ratio of concentrations after and before soaking with a Lo-DGT holder (solid bars, $n = 3$) or after and before filtration through a PTFE syringe filter (empty bars, $n = 5$).

Statistical tests

The statistical tests were based on the assumption that the data were normally distributed. Student tests were performed to compare the elution and recovery factors obtained for the two types

of DGT and to compare the accumulation of pesticides by o-DGT and Lo-DGT during lab and field deployments. Significant differences were defined as $p < 0.01$.

For every graph, uncertainty bars represent the standard deviation of the mean.

V.2.3. Results and discussion

V.2.3.1. Diffusion coefficients

The diffusion coefficients of the studied pesticides and metabolites in agarose diffusive gel were determined by the diffusion cell method. For each compound, the evolution of the mass that diffused in the receptive compartment over time can be fitted using a linear regression (**Annexe V.2**). The diffusion coefficient values, indicated in **Table V.2**, ranged from 4.0 to $5.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ with relative standard deviations (RSD) lower than 8 % except for Ethidimuron (11 %) and Flurochloridone (15 %). They were in the same order of magnitude than the diffusion coefficients available in literature (Belles et al. 2017; Challis et al. 2016; Urík et al. 2020) considering the given uncertainties, regardless of the method used (diffusion cell or slice stacking).

Table V.2: Diffusion coefficients ($\times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 20 °C) in agarose diffusive gel determined in this study by the diffusion cell method ($n = 3$) compared to the literature data. (a and c: Challis et al. 2016 and Urík et al. 2020, diffusion cell method; b: Belles et al. 2017, slice stacking method).

	This study	Literature data
Atrazine	4.49 ± 0.25	3.53 ± 0.14^a ; 4.0 ± 0.8^b ; 5.41 ± 0.28^c
Carbendazim	5.05 ± 0.18	5.82 ± 0.27^c
Chlortoluron	4.80 ± 0.23	-
Cybutryne	4.38 ± 0.29	-
DEA	5.10 ± 0.30	4.0 ± 0.8^b
DIA	5.45 ± 0.40	-
Dimethachlor	4.72 ± 0.25	6.4 ± 1.2^c
Dimethenamid	4.62 ± 0.31	-
Dimethoate	5.35 ± 0.21	5.83 ± 0.22^c
Diuron	4.78 ± 0.21	4.97 ± 0.34^c
Epoxiconazole	4.62 ± 0.21	-
Ethidimuron	4.53 ± 0.48	-
Flurochloridone	4.31 ± 0.63	-
Flurtamone	4.10 ± 0.20	-
Hexazinone	4.35 ± 0.23	-
Imidacloprid	4.94 ± 0.25	4.35 ± 0.48^a
Isoproturon	4.74 ± 0.18	5.03 ± 0.23^c
Metazachlor	4.58 ± 0.20	4.0 ± 0.8^b ; 6.12 ± 0.61^c
S-Metolachlor	4.65 ± 0.26	4.0 ± 0.8^b ; 4.82 ± 0.31^c
Propiconazole	4.51 ± 0.30	5.22 ± 0.21^c
Simazine	4.79 ± 0.21	5.0 ± 0.8^b ; 5.3 ± 1.6^c
Tebuconazole	4.38 ± 0.24	3.56 ± 0.71^c
Terbuthylazine	4.54 ± 0.20	5.01 ± 0.13^c
Terbuthylazine-2-hydroxy	3.99 ± 0.18	-

V.2.3.2. Elution procedure

Optimization of the Lo-DGT binding gels elution

The higher area of the Lo-DGT binding gel requires the addition of a higher volume of MeOH, at least to allow a full immersion. It has been found that 5 mL of MeOH were sufficient for a total immersion of the binding gel. This 1.7-times increase of volume is however lower than the 4.8-times increase of the area. The liquid/solid ratio for the elution of the Lo-DGT binding gels is consequently lowered, which can lead to a potential partial solvent saturation, resulting in lower elution factors. Consequently, five successive additions of 5 mL of MeOH were performed, and the eluted mass was determined for each individual addition. The **Figure V.3** shows the cumulative elution factors of Carbendazim as an example, all compounds displaying a similar trend.

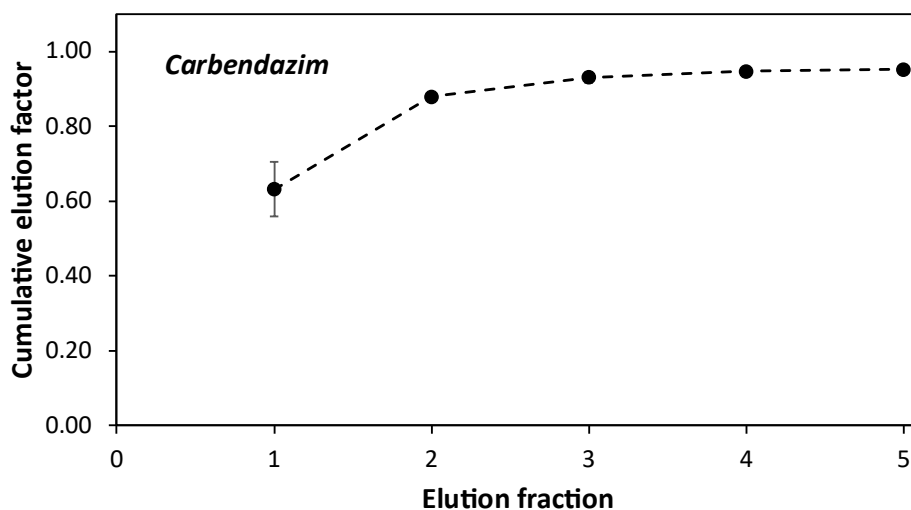


Figure V.3: Typical example of cumulative elution yield from Lo DGT depending on the number of MeOH additions (one addition corresponding to 5 mL of MeOH under 210 W sonication for 2 minutes).

An increase of the cumulative elution factor was observed for all the studied compounds from one addition (average elution factor of the 24 compounds: 0.63 ± 0.05) to three (0.91 ± 0.06 on average). In contrast, the two last additions did not improve the elution factor (0.93 ± 0.06 on average). Consequently, the optimal elution conditions for the Lo-DGT binding gels were set to three consecutive additions of 5 mL of MeOH with 210 W sonication for 2 minutes that were recovered and pooled.

Elution factors

The elution factors were determined for each of the 24 studied compounds by applying the optimized elution procedure for the Lo-DGT and the conventional elution procedure for o-DGT. The corresponding results are presented in **Figure V.4** (detailed in **Annexe V.3**). Depending on the compound, the elution factor ranged from 0.74 to 0.96 and from 0.80 to 1.11 for Lo-DGT and o-DGT

respectively, with a high repeatability (RSD < 5 %) for both devices. No significant difference ($p < 0.01$, $n = 3$ to 5) was observed between the elution from o-DGT and Lo-DGT, except for six compounds (DEA, DIA, Dimethoate, Ethidimuron, Hexazinone and Imidacloprid) for which the elution factors were 5 % to 15 % lower for the Lo-DGT. For DEA, an elution factor higher than 1 was obtained for the o-DGT. Considering the analytical uncertainties, this value (1.11) cannot be considered as effectively higher than 1. As a result, the elution factor was set to 1.0 for this compound.

These results reveal that the elution procedure applied for the o-DGT can be effectively transposed to the Lo-DGT by only increasing the volume of MeOH for a total gel immersion (*i.e.*, 5 mL). Despite the lower MeOH to gel volume ratio, the elution procedure optimized for the Lo-DGT offers the same efficiency than the conventional o-DGT elution for most of the studied compounds, without increasing the number of extraction cycles.

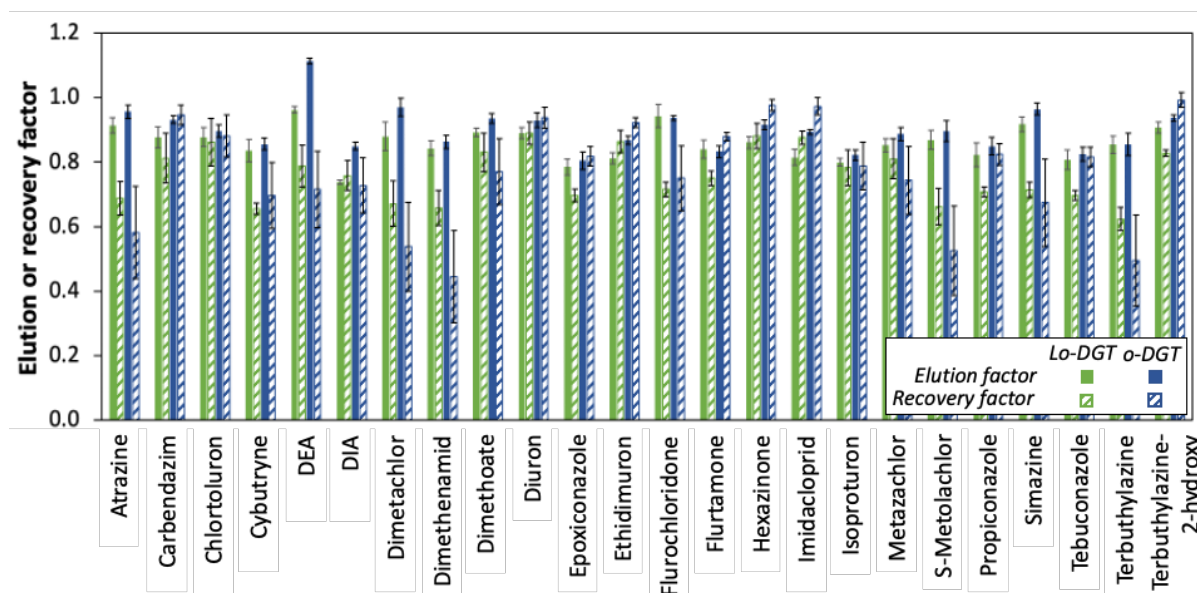


Figure V.4: Elution factors and recovery factors including the evaporation step obtained by Lo-DGT and o-DGT ($n = 3$ to 5).

Impact of evaporation

In case of low accumulated masses, an evaporation step is needed to perform a preconcentration of the eluates before analysis. However, this step can induce losses of analytes, leading to reduced recovery factors. Except for ten compounds (Carbendazim, Chlortoluron, DEA, DIA, Diuron, Ethidimuron, Hexazinone, Imidacloprid, Isoproturon and Metazachlor), the recovery factors including the evaporation step were significantly lower ($p > 0.01$, $n = 3$ to 5) than the elution factors (ranging between 0.62 and 0.89 for the Lo-DGT and between 0.44 and 0.99 for the o-DGT, **Figure V.4**), independently of the design of the sampler.

Despite the lower recoveries (up to 27 % and 49 % decrease for the Lo-DGT and the o-DGT respectively), the evaporation step still offers an analytical benefit considering that 6 or 10-fold concentration factors are obtained. However, in most cases, the addition of the evaporation step also induced a lower repeatability, with RSD increasing up to 11 % and 32 % for the Lo-DGT and the o-DGT respectively (compared to < 5 % without the evaporation step). As a result, it appears preferable to perform the evaporation step only when the accumulated mass is supposed to be too low to be directly quantified (*i.e.*, in the sub 10 ng range). In this study, the evaporation step was therefore only performed for the field study.

V.2.3.3. Time-series accumulation

To check the applicability of the DGT theory to the Lo-DGT, a time-series accumulation was performed in identical lab-controlled conditions for both o-DGT and Lo-DGT. According to the DGT quantification model (**Equation V-1**), when deployed in a solution with a constant concentration, a linear mass accumulation must be observed over time (providing steady state establishment fulfilled and being below saturating conditions for the binding gel). In the absence of pesticides contamination in the DGT devices, the linear regression of the accumulated mass according to time should have a zero-intercept. Furthermore, the accumulation being expected to be proportional to the sampling area, a 4.8-fold higher accumulation should be obtained for the Lo-DGT compared to the o-DGT.

The monitoring of the exposure solution shown that the concentrations were stable over the 24 h deployment (variation lower than 8 %). Moreover, the study of the DGT blanks revealed an absence of contamination. Therefore, the accumulation profile of each compound should behave linearly and with a zero-intercept as explained above. A predicted accumulation profile over time was calculated for the o-DGT and the Lo-DGT according to **Equation V-1**, based on the average concentration of each pesticide or metabolite and the diffusion coefficients values determined in this study.

Accumulation profiles

Typical examples of the experimental accumulation profiles obtained by Lo-DGT and o-DGT are provided in **Figure V.5** (profiles for all compounds are given in **Annexe V.4**). The accumulation by o-DGT and Lo-DGT appeared linear for most pesticides and metabolites with a zero-intercept, which is consistent with the DGT theory. For every tested compound, no difference was observed between the accumulation profiles of the o-DGT and the Lo-DGT. The accumulation slopes, representing the accumulation flux within the sampler, were determined for each device and each compound, and compared for both designs using the ratio Lo-DGT to o-DGT slope values (**Figure V.6**). A constant value of 4.8 ± 0.3 was obtained, which was expected based on the increase of the sampling area (predicted

value from **Equation V-1**). Consequently, for the 24 studied compounds, the Lo-DGT leads to a higher accumulation flux that is strictly proportional to the increase of sampling area. These results show that, in the tested conditions, the Lo-DGT behavior can be perfectly predicted by the model used for conventional o-DGT. This indicates that enlarging the device by a factor of 4.8 did not significantly change the lateral diffusion contribution or, at least, that the hypothesis of a compensation between the impacts of the lateral diffusion and the DBL is still valid for the Lo-DGT. As a result, when applying the DGT model to quantify the time-averaged concentration, both designs are expected to give the same results.

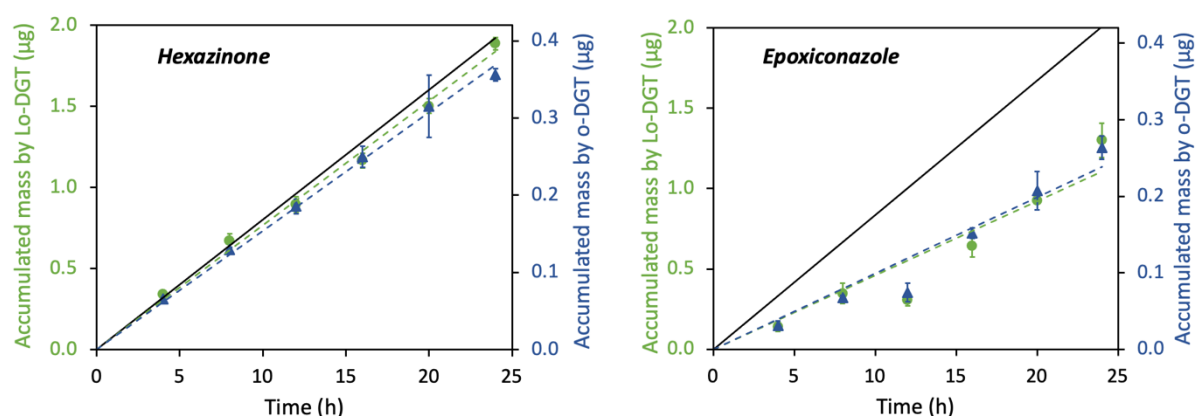


Figure V.5: Typical examples of time-series accumulation by Lo-DGT (green circles) and o-DGT (blue triangles). The dotted lines represent the experimental linear accumulation by DGT ($n = 3$), and the solid line represents the predicted accumulation. For each graph, the y-axis differ by a factor of 4.8.

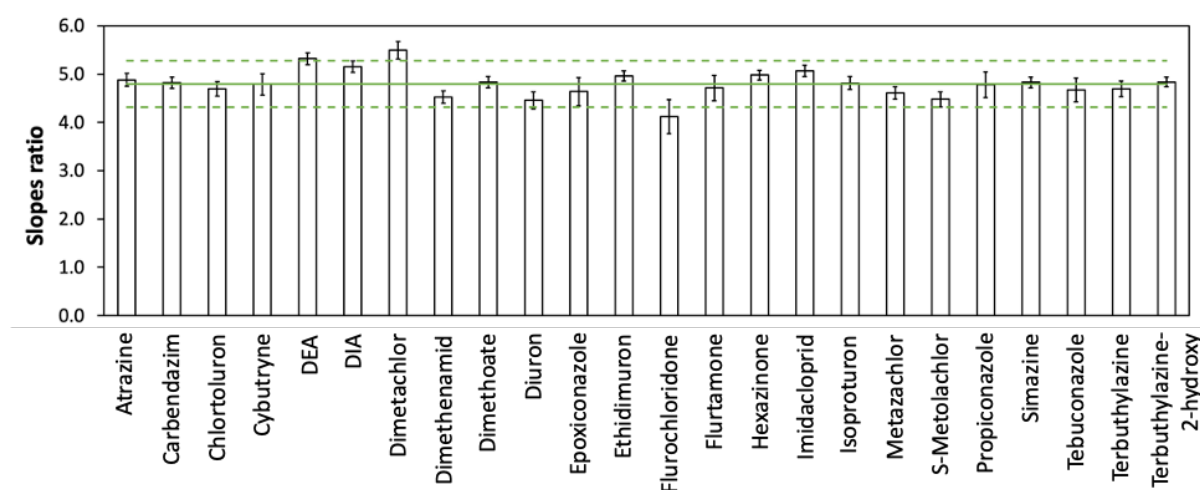


Figure V.6: Ratio of accumulation regression slopes of Lo-DGT to o-DGT. The green lines represent the expected 4.8-ratio with 10 % uncertainty.

Comparison with the predicted accumulation

To check the accuracy of the DGT quantification model, the experimental profiles were compared to the predicted one. Two groups of compounds could be distinguished. For the first one,

including 15 pesticides and metabolites (Atrazine, DIA, Carbendazim, Dimethachlor, Dimethenamid, Dimethoate, Ethidimuron, Hexazinone, Imidacloprid, Isoproturon, Metazachlor, S-Metolachlor, Simazine, Terbutylazine and Terbutylazine-2-hydroxy) and illustrated by Hexazinone in **Figure V.5**, the experimental accumulation by o-DGT and Lo-DGT was consistent with the prediction. Indeed, the experimental and predicted slopes fit with less than 15 % deviation (other compounds are given in **Annexe V.4**). This small deviation can probably result mainly from the analytical uncertainties during the determination of the accumulated masses. The second group, consisting in nine compounds (Chlortoluton, Cybutryne, DEA, Diuron, Epoxiconazole, Flurochloridone, Flurtamone, Propiconazole, Tebuconazole) and illustrated by Epoxiconazole in **Figure V.5**, shows deviations from 20 % to 70 % with the predicted slopes (other compounds are given in **Annexe V.4**). These deviations could be attributed to bias in the determination of the diffusion coefficients by the diffusion cell method, which does not take into consideration some phenomena such as interactions with the membrane. Indeed, Wang et al. (2019) have already shown that sorption onto the membrane can induce an accumulation deviation from the prediction during the early deployment times. The hydrophobic compounds were found particularly concerned by adsorption on the PES membranes (Ji et al. 2022). However, in our case, the hydrophobicity of the studied compounds cannot fully explain the observed deviation on its own since several compounds with log K_{ow} of the same order of magnitude shown deviations ranging from less than 10 % to 70 % with the prediction (**Figure V.8**). Therefore, the exact cause of this phenomenon still needs to be elucidated. However, whereas its origin is not clear, in most cases the deviation seems similar for the o-DGT and the Lo-DGT, meaning that the phenomenon is not affected by the design of the sampler. To highlight this point, a linear regression of the deviation from the predicted accumulation observed with the o-DGT as a function of the deviation observed with the Lo-DGT is presented in **Figure V.7**. The resulting slope has a value close to 1 and consistent for all compounds (0.94 ± 0.04), which confirms that this phenomenon is mostly compound-dependent but not device-dependent.

At this stage, it can thus be concluded that the enlarged o-DGT design has the same working behavior and appears to respect the same principles than the conventional o-DGT.

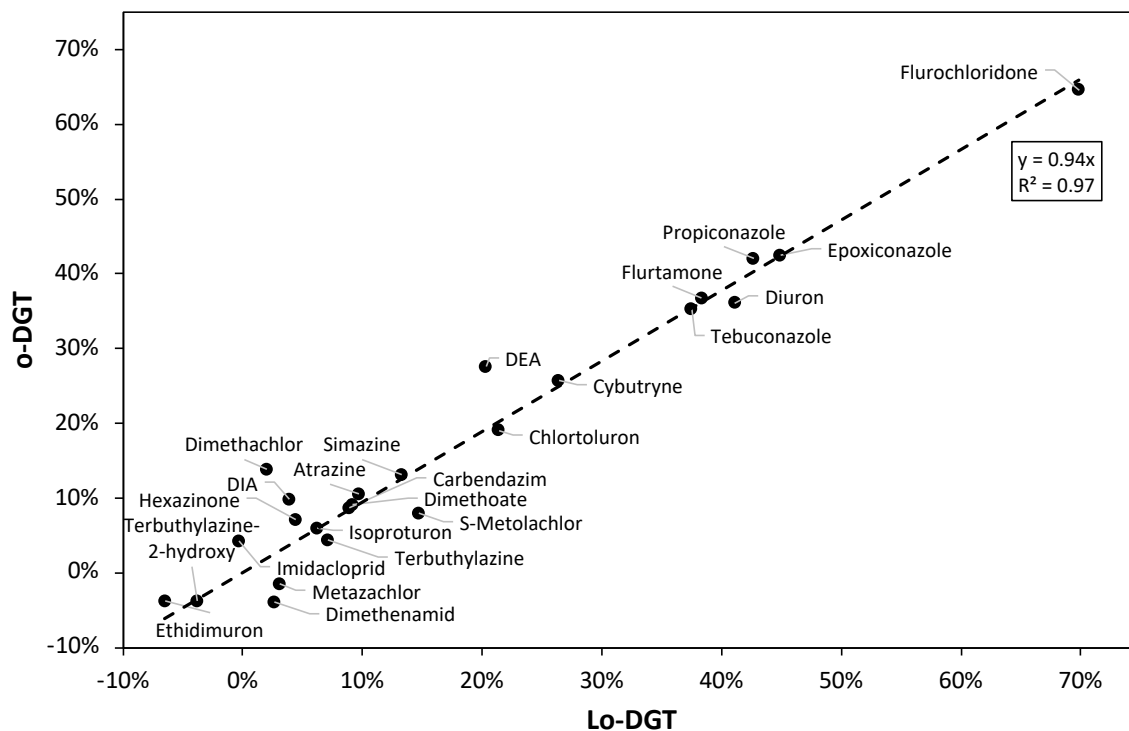


Figure V.7: Slope deviation between experimental and predicted profiles during o-DGT and Lo-DGT time-series accumulation.

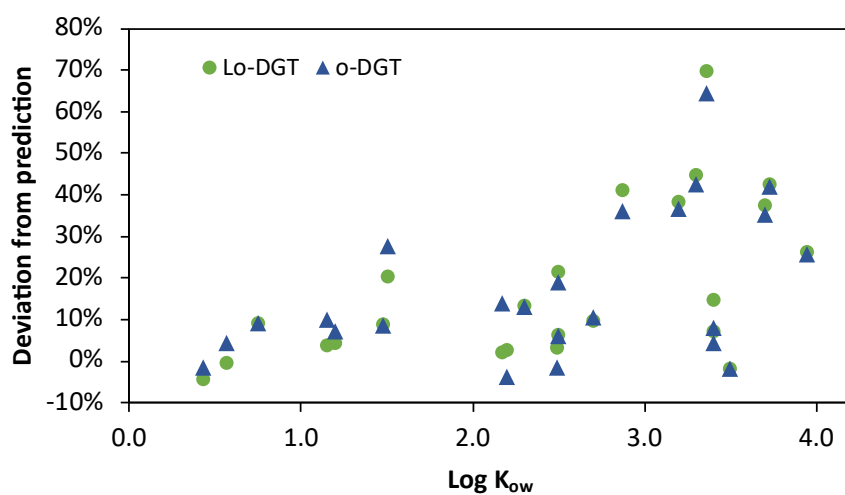


Figure V.8: Slope deviation between experimental and predicted profiles during o-DGT and Lo-DGT time-series accumulation as a function of the log K_{ow} of the studied compounds.

Comparison to other enlarged DGT-based samplers

In order to discuss the impact of increasing the sampling area on DGT behavior, results from this study were compared to those existing in the literature for larger configurations of DGT-based samplers (Belles et al. 2017; Urík and Vrana, 2019). The comparison is performed through the sampling ability of each sampler using its sampling rate (R_s). R_s values for Lo-DGT and o-DGT from this study and for the sampler developed by Belles et al. (2017) were determined using **Equation V-4** (Challis et al. 2016). For comparison purpose, all values were corrected to the same temperature (20 °C) and diffusive layer thickness (1.0 mm). R_s values were already provided by Urík and Vrana (2019) for these temperature and thickness.

$$R_s = \frac{DA}{\Delta g} \quad \text{Equation V-4}$$

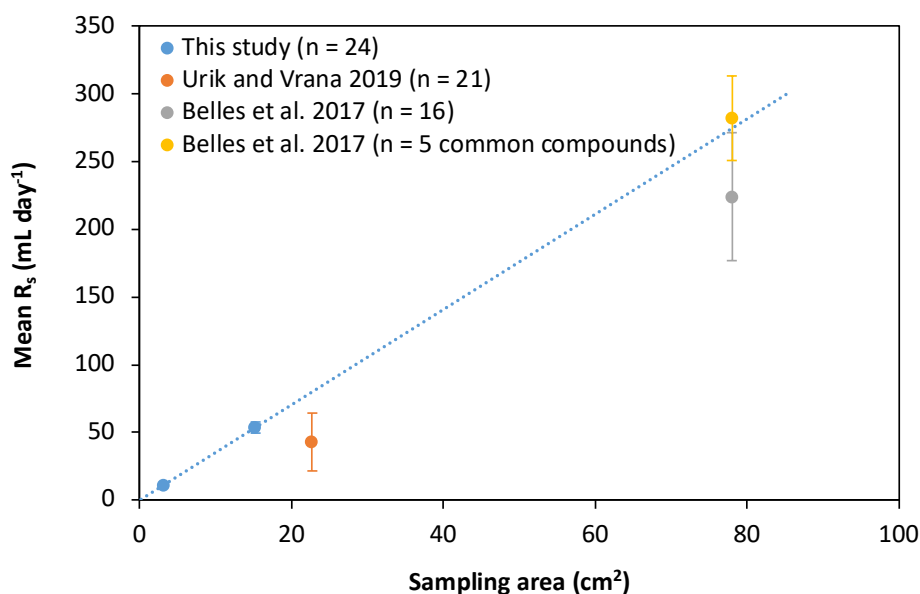


Figure V.9: Mean of sampling rates values (R_s) for all studied compounds as a function of sampling area for different DGT-based samplers.

Regardless of the design, the mean R_s values clearly show a trend according to the exposure area of the sampler (**Figure V.9**). When considering the two samplers investigated in this study (identical configuration and targeted compounds) and the data from Belles et al. (2017) restricted to the five common compounds (Atrazine, DEA, Metazachlor, Metolachlor and Simazine), a strong linear relationship is observed. Therefore, the slight discrepancy observed for the data from Urík and Vrana, (2019) might be mainly a consequence of the discrepancy in the studied compounds. Furthermore, the presence of a nylon net in the diffusive gel might also disturbed the diffusion of the compounds and thus their sampling rate. Overall, the trend followed by all the samplers indicates that their sampling

ability is mostly linked to their exposure area. Therefore, using any of these samplers, the basic DGT equation (**Equation V-1**) might give an accurate estimation of the TWAC. The larger design from Belles et al. (2017) will offer higher sampling rates and therefore higher sensitivity. However, this design is currently not commercially available.

V.2.3.4. Analytical performances and field validation

Limits of quantification

The LOQ_{Lo-DGT} and LOQ_{o-DGT} were determined to estimate the lowest concentration in water (C_w) that can be quantified for a conventional deployment of 14 days at 19°C, including an evaporation step of the eluates before analysis. The LOQ determination is commonly based on blanks analysis. In this study, no contamination could be detected neither in o-DGT, nor in Lo-DGT blanks. As a result, the DGT LOQ were directly calculated from the $LOQ_{instrumental}$, converted into the minimal quantifiable C_w using **Equation V-1**. The resulting values are presented in **Table V.3**.

Table V.3: LOQ of pesticides and metabolites for o-DGT and Lo-DGT for a conventional 14-days deployment at 19 °C including an evaporation step of the eluates before analysis.

	LOQ_{o-DGT} (ng L ⁻¹)	LOQ_{Lo-DGT} (ng L ⁻¹)
Atrazine	7.0	1.2
Carbendazim	3.8	0.9
Chlortoluron	0.9	0.2
Cybutryne	6.0	1.3
DEA	5.0	0.9
DIA	4.6	0.9
Dimethachlor	7.2	1.2
Dimethenamid	1.9	0.2
Dimethoate	0.9	0.2
Diuron	0.8	0.2
Epoxiconazole	4.8	1.2
Ethidimuron	1.7	0.4
Flurochloridone	5.7	1.2
Flurtamone	1.0	0.2
Hexazinone	0.9	0.2
Imidacloprid	0.8	0.2
Isoproturon	1.0	0.2
Metazachlor	1.1	0.2
S-Metolachlor	8.1	1.2
Propiconazole	2.0	0.5
Simazine	1.1	0.2
Tebuconazole	5.1	1.2
Terbutylazine	1.6	0.3
Terbutylazine-2-hydroxy	4.6	1.1

The LOQ_{Lo-DGT} ranged from 0.2 to 1.3 $ng L^{-1}$ against 0.8 to 8.1 $ng L^{-1}$ for the LOQ_{o-DGT} . This 5-fold decrease in LOQ is consistent with the 4.8 times higher accumulation observed for the Lo-DGT. The improvement of LOQ is of particular interest considering that pesticides can be present at a few $ng L^{-1}$ or less in the rivers, which is below or at the limit of the o-DGT quantifying capacity.

River deployments

The o-DGT and the Lo-DGT were then compared during a conventional 14-days field deployment in two rivers with low concentrations of pesticides (total neutral pesticides $< 0.1 \mu g L^{-1}$, Guibal et al. 2018). In this low-contaminated context, the o-DGT would potentially be not sensitive enough to quantify compounds at the $ng L^{-1}$ level whereas the Lo-DGT could be expected to provide a better assessment of the contamination considering its higher sensitivity.

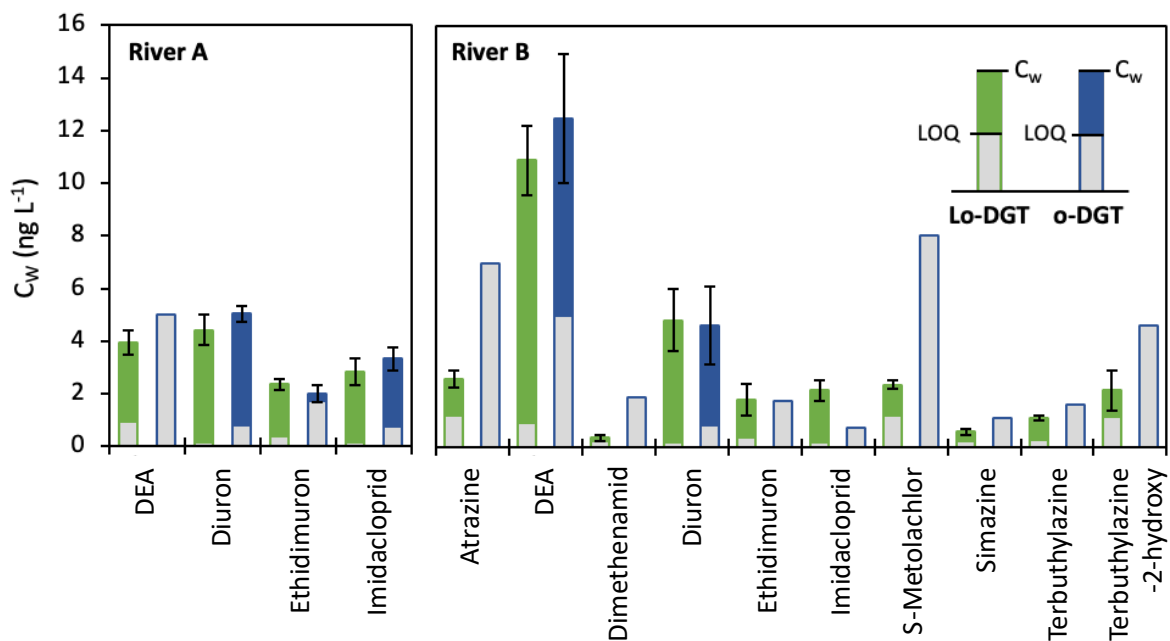


Figure V.10: Concentration of pesticides and metabolites (C_w) determined by Lo-DGT and o-DGT ($n = 4$) in the rivers A and B compared to the LOQ for a 14-days field deployment.

In a first step, the quantification capacity of the two devices were compared. Among the 24 studied pesticides and metabolites, four and ten compounds were quantified by Lo-DGT in rivers A and B respectively, whereas only three and two compounds could be quantified by o-DGT (**Figure V.10**). Different situations were observed while comparing the o-DGT and Lo-DGT results. Imidacloprid was quantified in river B with the Lo-DGT at a concentration higher than the LOQ_{o-DGT} but could not be quantified by the o-DGT, without obvious explanation. In three cases (DEA in river A, Ethidimuron and Terbutylazine in river B), the compounds could only be quantified with the Lo-DGT, their concentrations being slightly below the LOQ_{o-DGT} . Finally, Atrazine, Dimethenamid, S-Metolachlor,

Simazine and Terbutylazine-2-hydroxy were only quantified in river B with the Lo-DGT at concentrations from 2 to 5 times lower than the LOQ_{o-DGT} . These results highlight that with its increased sampling area, and thus lowered LOQ, the Lo-DGT allows a better assessment of the rivers contamination by significantly increasing the quantification frequency in a low-contamination context. This is illustrated by Ethidimuron in river A (**Figure V.10**) for which the C_w was 6-times higher than the LOQ_{Lo-DGT} whereas it was just above the LOQ_{o-DGT} , ensuring a more reliable value.

In a second step, the C_w values determined for the compounds quantified by both devices were compared. It should be noted that Diuron and DEA shown accumulation profiles with a significant deviation from the predicted accumulation during the laboratory study. For these two compounds, the C_w values are thus only an estimation made to allow comparing the two samplers, but they may underestimate the real contaminations. No significant differences could be detected ($p < 0.01$) between the C_w obtained by o-DGT and Lo-DGT. These results are consistent with the behavior observed during the laboratory deployment with an accumulation that appears strictly proportional to the sampling area.

V.2.4. Conclusions

The objective of this study was to verify that increasing the sampling area of the conventional o-DGT allows improving its sensitivity while still respecting the DGT quantification model. Neutral pesticides and metabolites covering a wide range of hydrophobicity ($\log K_{ow}$ from 0.43 to 3.95) and chemical groups were studied as model compounds. The new design was based on a commercially available holder to make it readily accessible.

This study highlights that the elution procedure of the o-DGT can be easily transposed to the Lo-DGT by simply increasing the volume of eluent to allow a complete immersion of the larger binding gel.

The lab study confirms that the increased sampling area of the Lo-DGT by a factor of 4.8 does not affect the accumulation behavior. Indeed, the accumulation was linear over time for both designs, the only difference being a 4.8-fold increased accumulated mass, proportional to the increase of the sampling area. This shows that, at the studied scale, the compensation between the DBL and the lateral diffusion appears still valid. The simple DGT quantification model is thus directly transposable to the Lo-DGT without modification. This has been also confirmed during a field deployment that resulted in identical time-weighted average concentration estimations by Lo-DGT and o-DGT. For some compounds however, the mass accumulation behavior deviated from the predicted behavior. This phenomenon being identically observed for both o-DGT and Lo-DGT, it is thus not linked to the design

of the DGT tool. It is rather attributed to unwanted interactions between these compounds and the filter membrane, as already highlighted in the literature.

A 5-fold improvement of sensitivity is obtained with the larger design of the o-DGT, allowing a better assessment of very low concentrated pollutants. The benefit of this higher sensitivity has been demonstrated during a conventional 14-days deployment in two low contaminated rivers (total neutral pesticides < 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$) for which the Lo-DGT shown a higher quantification frequency than the o-DGT. Consequently, the Lo-DGT appears more suitable than the o-DGT for pesticides monitoring and deserves further studies regarding its interest for a wider panel of organic compounds. The variety of properties of the studied compounds suggests that these conclusions could be valid for other kinds of micropollutants.

Funding

This work was supported by the “Plan Loire IV” program (managed by the region Centre Val de Loire and funded by FEDER funds of the European Union, convention EX001759), the French Water Agencies Loire Bretagne and Eau Grand Sud-Ouest, and the Région Nouvelle-Aquitaine (France).

Acknowledgement

The authors thank Karine CLERIES, Emmanuelle DUCLOUX and Thierry HAK for their contribution to the measurement of physico-chemical parameters of the natural waters.

V.3. Conclusion intermédiaire

Cette étude a permis de démontrer que l'augmentation de l'aire d'échantillonnage de la o-DGT ne modifie pas le modèle de quantification : la Lo-DGT accumule des masses plus élevées de composés, proportionnellement à l'augmentation de son aire d'échantillonnage. De plus, il s'agit de la première démonstration qu'une conception élargie de la o-DGT améliore la fréquence de quantification des micropolluants organiques en milieu naturel. En effet, parmi les 24 pesticides étudiés, trois fois plus de composés ont été quantifiés par Lo-DGT. Par conséquent, augmenter la surface d'échantillonnage apparaît clairement comme une voie d'amélioration de la o-DGT conventionnelle pour l'évaluation de la contamination des eaux naturelles : elle permet une augmentation de sensibilité sans pour autant modifier les modèles à appliquer.

Discussion générale et conclusion

Initialement développée pour des mesures de spéciation/biodisponibilité des métaux/métalloïdes du fait de sa capacité à échantillonner la fraction labile *in situ*, la DGT est un outil largement étudié par les chercheurs depuis plus de 25 ans. Son utilisation s'est étendue aux micropolluants organiques et la DGT est finalement envisagée à l'heure actuelle comme un outil supplémentaire de surveillance volontaire ou réglementaire de la qualité des eaux. En effet, du fait de ses nombreux avantages par rapport à l'échantillonnage ponctuel (préconcentration *in situ*, intégration des variations temporelles) et à d'autres types d'échantillonneurs passifs (modèle simple de quantification peu impacté par les conditions environnementales), cet outil se révèle prometteur pour compléter la surveillance de la qualité des eaux. Néanmoins, malgré la relative bonne connaissance du fonctionnement de la DGT, son intégration en réseaux de surveillance n'a pas encore été effectuée. Se pose alors la question de savoir quels sont les manques et voies d'amélioration pour l'application routinière de la DGT en conditions environnementales. Dans ce contexte, l'objectif de ces travaux de thèse était d'illustrer plusieurs points d'attention par rapport à l'obtention d'une donnée fiable en milieu naturel et à son interprétation dans un cadre de surveillance de la qualité des eaux. Si l'obtention d'une donnée fiable et représentative reste *a priori* assez simple, elle nécessite toutefois l'utilisation de dispositifs DGT sélectifs et sensibles aux micropolluants d'intérêt ainsi qu'une bonne connaissance des sites étudiés. De plus, elle peut s'avérer plus compliquée pour des éléments ayant une spéciation complexe ou en cas de contamination intrinsèque significative des dispositifs. L'interprétation des résultats reste quant à elle difficile du fait du manque d'information sur la nature de la fraction échantillonnée empêchant la comparaison aux référentiels actuels et donc l'utilisation de la DGT dans un cadre réglementaire.

1. Comment assurer un suivi fiable des micropolluants par DGT en réseaux de surveillance ?

L'influence des paramètres environnementaux tels que la force ionique, les conditions hydrodynamiques ou le développement de biofilm sur la fiabilité de la mesure ayant déjà été étudiée dans de nombreux travaux, les recommandations vis-à-vis de ces paramètres ne seront pas discutées ici. Ce travail a néanmoins permis d'apporter des compléments d'informations quant aux conditions nécessaires pour assurer une sélectivité et une sensibilité des dispositifs adaptées à la surveillance des micropolluants dans la ressource en eau.

1.1. Garantir l'échantillonnage des composés d'intérêt

De façon évidente, pour assurer l'échantillonnage des micropolluants d'intérêt, les dispositifs DGT utilisés doivent permettre leur diffusion au travers de la membrane de protection et du gel diffusif et leur fixation irréversible sur le gel récepteur. La sélection du type de DGT adapté aux composés d'intérêt ne présente pas de difficulté pour la plupart des métaux/métalloïdes ou composés organiques pour lesquels différentes natures de gels diffusifs et de gels récepteurs ont été étudiées dans la littérature. Néanmoins, deux cas particuliers pouvant limiter la représentativité de la mesure effectuée ont été mis en évidence : l'échantillonnage des micropolluants d'intérêt par DGT peut être limité par leur spéciation ou encore leur adsorption sur la membrane de protection.

1.1.1. Cas des éléments présents sous plusieurs formes chimiques

Pour les métaux/métalloïdes qui peuvent être présents sous de nombreuses espèces chimiques dans les eaux naturelles, certaines formes ne peuvent parfois pas être échantillonnées selon le gel récepteur sélectionné. Par exemple, l'aluminium sous sa forme anionique $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ majoritairement présente à $\text{pH} > 7,5$, ne se lie pas aux gels récepteurs à base de Chelex mais aux gels récepteurs à base d'oxydes métalliques (oxyde de zirconium et dioxyde de titane) comme démontré en solutions synthétiques dans le Chapitre IV et dans des matrices naturelles dans la littérature (Panther et al. 2012). Lors du suivi réalisé à large échelle (cf. Chapitre III), des DGT-Ch et des DGT-Zr ont été déployées respectivement pour l'échantillonnage des espèces cationiques et anioniques. L'aluminium, majoritairement présent dans les eaux naturelles sous forme cationique, a été suivi par DGT-Ch. Il est cependant possible que pour la dizaine de sites d'études ayant un pH moyen supérieur à 7,5 (compris entre 7,7 et 8,0), les concentrations en aluminium aient été sous-estimées du fait de la non prise en compte de la forme inorganique $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Pour estimer cette potentielle erreur, les masses accumulées par les DGT-Ch et les DGT-Zr ont été comparées. Cette nouvelle analyse des résultats montre que les DGT-Zr ont effectivement accumulé environ 2 à 20 fois plus d'aluminium que les DGT-Ch. Ainsi, cet écart témoigne de la présence possible d'aluminium sous forme anionique, non échantillonnée par les DGT-Ch. Néanmoins, la DGT-Zr n'est à l'heure actuelle pas recommandée pour le suivi de l'aluminium car elle est suspectée d'échantillonner une fraction plus importante en solution par rapport aux DGT-Ch (cf. Chapitre IV). Ainsi, les masses accumulées plus importantes par les DGT-Zr ne témoignent donc pas forcément uniquement d'une sous-accumulation des DGT-Ch dans ces eaux. Dans cette zone spécifique de pH à la limite du changement de charge des formes majoritaires de l'aluminium, seule la comparaison des résultats obtenus par DGT-Ch avec ceux obtenus par DGT-Ti permettrait de statuer sur leur représentativité.

Afin d'obtenir une mesure la plus représentative possible de la contamination, il apparaît alors nécessaire d'identifier en amont les effets potentiels des caractéristiques physico-chimiques de chacun

des milieux d'exposition sur les éléments d'intérêt pour choisir le dispositif le plus adapté à leur échantillonnage. Cette étape peut néanmoins représenter une limite lors de l'utilisation des DGT à large échelle en réseaux de surveillance car elle nécessite une très bonne connaissance des sites et de la chimie des éléments. Des informations plus complètes peuvent être obtenues en ajoutant des DGT capables d'échantillonner les différentes espèces d'un élément, mais cela augmentera considérablement le coût du suivi.

1.1.2. Cas des composés soumis à un phénomène d'adsorption sur la membrane de protection

La présence de la membrane de protection n'est pas nécessaire au fonctionnement théorique de la DGT. Toutefois, lors de déploiements en milieu naturel, elle joue un rôle essentiel dans la protection des gels diffusifs et récepteurs et leur maintien dans le support. Cependant, pour les micropolluants organiques, l'une des principales limites de l'utilisation de la DGT réside dans le phénomène d'adsorption de certains composés sur les membranes de protection. Ce phénomène peut entraîner une sous-accumulation des composés d'intérêt conduisant à une phase de latence avant que l'accumulation s'effectue selon le modèle de quantification. Bien que les DGT étudiées ici (o-DGT et Lo-DGT, cf. Chapitre V) se soient montrées fiables pour la majorité des pesticides et métabolites étudiés, c'est-à-dire assurant une accumulation linéaire et proportionnelle au cours du temps d'exposition en conditions contrôlées, une sous-accumulation a été observée en laboratoire pour neuf composés. Il sera donc nécessaire d'étudier de manière plus approfondie ce phénomène.

L'adsorption de ces composés sur les membranes en PES utilisées dans cette étude a été mise en évidence lors d'un premier test non présenté dans ce travail de thèse. Elle peut induire une latence au transport et à l'accumulation des composés dans l'échantillonneur. La durée de la phase de latence pour un composé dépend de la capacité d'adsorption de la membrane et de la concentration du composé en solution. En effet, elle perdure jusqu'à ce que la membrane soit saturée. La durée de ces phases devra alors être déterminée, comme recommandé par Wang et al. (2019), à des concentrations représentatives des conditions environnementales afin de vérifier si elle est négligeable devant le temps de déploiement classique de 14 jours auquel cas son effet sur la quantification pourra être négligé. Dans leur étude portant sur neuf esters organophosphorés hydrophiles, Wang et al. (2019) ont observé des phases de latence avec des membranes en PTFE de quelques heures à près de six jours. Dans ce dernier cas, des déploiements de deux mois sont nécessaires pour que l'impact de la phase de latence sur la quantification soit négligeable (< 10 %). Pour éviter ce phénomène de phase de latence, des études tendent à supprimer la membrane de protection en utilisant une couche de diffusion plus robuste. Un design sans membrane a notamment été proposé par Urík et Vrana (2019).

Néanmoins, la robustesse de ces dispositifs en conditions réelles vis-à-vis de la dégradation des gels devra être vérifiée.

1.2. Assurer une sensibilité suffisante pour le suivi des concentrations environnementales

Les micropolluants étant généralement présents à de très faibles concentrations dans les eaux naturelles, la sensibilité de l'ensemble de la méthode de suivi (*i.e.*, échantillonnage par DGT et analyse des éluats) doit être assez élevée. La DGT, comme les autres types d'échantillonneur passif, permet la préconcentration *in situ* des composés d'intérêt, assurant ainsi en théorie un abaissement des limites de quantification de la méthode par rapport à l'échantillonnage ponctuel. Cependant, malgré cette capacité, la sensibilité peut être limitée. Deux cas ont été mis en évidence dans ce travail lors de déploiements en milieu naturel. D'une part, la DGT dans sa configuration actuelle (aire d'échantillonnage de 3,14 cm²) peut présenter un taux d'échantillonnage insuffisant des micropolluants présents à de très faibles concentrations (micropolluants organiques notamment, cf. Chapitre V). D'autre part, la sensibilité de la méthode peut être limitée en raison d'une contamination intrinsèque significative des dispositifs (principalement pour les métaux/métalloïdes, cf. Chapitre III).

1.2.1. Cas des micropolluants présents à de très faibles concentrations

Du fait des faibles concentrations environnementales en micropolluants, des déploiements classiques de 14 jours (durée permettant d'obtenir une représentativité temporelle de la contamination du milieu tout en limitant ici le développement de biofilm et/ou la dégradation des gels) ne sont pas toujours suffisants pour conduire à des masses accumulées quantifiables. Cette problématique concerne principalement les micropolluants organiques qui sont généralement présents à de plus faibles concentrations que les métaux/métalloïdes et pour lesquels le manque de sensibilité de la o-DGT a déjà été démontré dans la littérature (Chen et al. 2013; Guibal et al. 2017). La DGT s'est néanmoins également révélée limitée pour le sélénium, métalloïde très peu présent dans la majorité des eaux naturelles (cf. Chapitre III).

Pour pallier ce manque de sensibilité, il est nécessaire d'augmenter la masse accumulée par les dispositifs en augmentant par exemple la surface d'échantillonnage de la DGT. Le travail réalisé dans cette thèse confirme que l'utilisation d'une Large o-DGT (présentant une aire d'échantillonnage cinq fois plus élevée) pour l'échantillonnage des pesticides permet de quantifier un plus grand nombre de composés en milieu naturel peu contaminé tout en respectant le modèle de quantification simplifié de la DGT. La plus grande aire d'échantillonnage aurait néanmoins pu laisser penser que ces dispositifs seraient davantage soumis à la dégradation des gels ou à un moins bon maintien des gels sur le support

lors des déploiements en milieu naturel mais les Lo-DGT ont montré une aussi bonne robustesse que les o-DGT. Cette configuration élargie se révèle alors prometteuse pour le suivi des micropolluants organiques en milieu naturel. Son intérêt pour d'autres types de composés organiques et sa robustesse en conditions naturelles devront être confirmés sur des études à plus large échelle.

L'intérêt d'une Large-DGT pour le suivi métaux/métalloïdes peut également être questionné. En effet, vis-à-vis des éléments très peu présents, comme le sélénium, une Large-DGT permettrait d'augmenter la masse accumulée et donc d'améliorer la sensibilité de l'outil, par exemple par un facteur 5 conformément à la configuration étudiée ici. Cependant, un aspect technique lié à l'élution pourrait limiter le gain de sensibilité. En effet, les gels récepteurs étant plus larges, le volume d'élution devra être augmenté (généralement de 1 ou 2 mL à environ 5 mL) pour permettre une immersion totale du gel. Dans le cas d'un éluant aqueux, il n'est pas vraiment possible d'ajouter une étape d'évaporation du solvant. Ainsi, si le facteur d'augmentation de l'aire d'échantillonnage est similaire au facteur d'augmentation du volume d'élution, le gain de sensibilité sera nul.

1.2.2. Cas des éléments dont la sensibilité de la DGT est limitée par une contamination intrinsèque des dispositifs

Ce travail a également mis en évidence que la sensibilité des DGT pour les métaux/métalloïdes peut être affectée par une importante contamination intrinsèque des dispositifs. En effet, le facteur opérationnel d'amélioration de la sensibilité peut être largement limité par les problèmes de contamination (cf. Chapitre III). Au regard du gain initial vis-à-vis des limites de quantification pour l'échantillonnage ponctuel, cela représente une perte de sensibilité notable pour plusieurs éléments (2 à 20 fois et jusqu'à 48 fois pour le cuivre). Toutefois, les niveaux de contaminations observés sont propres à ce suivi et c'est pourquoi il est recommandé d'effectuer une étude de la contamination intrinsèque à chaque campagne de déploiement et pour chaque type de DGT. Si les limites de quantification obtenues à partir de la valeur des blancs DGT ne sont pas satisfaisantes par rapport aux objectifs d'étude, le niveau de contamination intrinsèque devra être limité en travaillant si possible dans des conditions plus propres (décontamination systématique du matériel, travail sous hotte). Si cela n'est pas possible, le temps de déploiement pourra également être étendu pour augmenter la masse accumulée mais cette approche pourra également être limitée, d'une part par le risque de développement de biofilm et/ou la dégradation des gels, et d'autre part par un risque de saturation des échantillonneurs pour les éléments présents à d'importantes concentrations (ex : aluminium en milieu acide). En revanche, l'utilisation d'une Large-DGT pourrait représenter un fort intérêt pour les éléments soumis à des problèmes de contamination intrinsèque limitant leur sensibilité. En effet, la contribution de la contamination initiale pourrait devenir moins significative devant la quantité plus importante d'éléments accumulés. Ce gain de sensibilité sera d'autant plus important si le niveau de

contamination intrinsèque n'augmente pas avec l'augmentation de la surface des dispositifs. Si la contamination provient initialement des gels récepteurs (*i.e.*, inhérente à leur fabrication) alors elle augmentera certainement du même facteur que l'augmentation de la surface des gels et le gain de sensibilité sera nul. En revanche, si la contamination intrinsèque a pour principale origine les contaminations croisées lors du démontage des échantillonneurs comme mis en évidence dans le Chapitre III, le niveau de contamination intrinsèque devrait rester constant avec l'augmentation de la surface des DGT et donc permettre un gain de sensibilité.

2. Quelles sont les limites à l'interprétation des résultats obtenus par DGT dans le cadre de la surveillance de la ressource en eau ?

La DGT est connue pour échantillonner la fraction « labile » des micropolluants mais, bien que cette notion ait été largement étudiée pour les métaux/métalloïdes, ce concept reste encore difficile à définir car dépendant des milieux d'exposition et du type de DGT. De plus, et il n'a pas été étudié pour les composés organiques. Le fait que la DGT n'échantillonne pas la même fraction que l'échantillonnage ponctuel représente la principale limite à l'interprétation des résultats dans le cadre actuel de la surveillance de la ressource en eau.

La surveillance à large échelle de la qualité des masses d'eau est généralement réalisée avec deux objectifs principaux. D'une part, la surveillance de la ressource en eau peut être réalisée à but prospectif pour statuer sur la présence des micropolluants et étudier leur évolution spatio-temporelle afin de mettre en place des actions pertinentes pour préserver la ressource en eau. Dans ce contexte, les avantages de la DGT quant à sa meilleure sensibilité et sa capacité d'intégration temporelle par rapport à l'échantillonnage ponctuel sont particulièrement reconnus. D'autre part, les suivis des masses d'eau peuvent avoir pour objectif de comparer les niveaux de contamination par rapport à des valeurs de référence comme dans le cas de la surveillance des eaux destinées à la consommation humaine ou dans le cadre de la DCE au travers de l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau. Ces valeurs sont établies par rapport aux concentrations totales ou dissoutes obtenues par échantillonnage ponctuel. Or les concentrations obtenues par DGT représentent la fraction labile et ne correspondent pas nécessairement aux concentrations totales ou dissoutes. En effet, pour les métaux/métalloïdes, la fraction labile peut être associée aux ions libres ainsi qu'aux complexes dont la taille et la labilité leur permettent de migrer et de se dissocier dans le gel diffusif lors de leur transfert vers le gel récepteur. En revanche, elle ne prend pas en compte les espèces dissoutes trop volumineuses et/ou non labiles (*i.e.*, les complexes inertes, certains complexes avec la matière organique, les colloïdes) mesurées lors de l'analyse de la fraction dissoute après un échantillonnage ponctuel. Quant aux micropolluants organiques, la représentativité de la fraction échantillonnée par

DGT par rapport à la fraction totale analysée lors des prélèvements ponctuels n'est pas connue. Cependant, les micropolluants organiques sont susceptibles d'interagir avec les macromolécules de matières organiques dissoutes ou les matières en suspension, ce qui limiterait leur capacité à diffuser au sein de l'échantillonneur. Ainsi, les concentrations obtenues par DGT peuvent conduire à l'estimation d'une fraction qui ne correspond pas à celle considérée dans les valeurs de référence actuellement établies. L'implémentation directe de cet outil dans le contexte réglementaire actuel n'est donc pas envisageable. Toutefois, comme la fraction échantillonnée par DGT peut être associée à la fraction biodisponible, les informations obtenues pourraient avoir davantage de sens en termes d'évolution d'impact sur les milieux aquatiques et sur la santé humaine que les concentrations obtenues par échantillonnage ponctuel.

3. Conclusion

Ces travaux de thèse visaient à illustrer les limites et voies d'amélioration possibles pour intégrer l'utilisation de la DGT en réseaux de surveillance. Bien que des études doivent encore être menées pour limiter l'impact des contaminations intrinsèques (pour les métaux/métalloïdes) ou des phases de latence (pour les micropolluants organiques) sur la fiabilité de la mesure et pour améliorer sa sensibilité dans des contextes peu contaminés, la DGT se révèle être un outil complémentaire à l'échantillonnage ponctuel. Elle permet d'obtenir des profils d'évolution des contaminations pour des micropolluants non détectables par échantillonnage ponctuel. De plus, le savoir-faire technique (montage, déploiement, élution des dispositifs), la robustesse des dispositifs en milieu naturel et le coût d'un suivi considéré supportable pourraient permettre son utilisation en conditions opérationnelles. Cependant, les résultats sont encore difficiles à interpréter du fait d'un manque d'information sur la nature de la fraction échantillonnée et ne peuvent pas être comparés aux référentiels actuels, ce qui limite son utilisation dans un cadre réglementaire. Toutefois, l'utilisation de la DGT en routine à large échelle permettrait d'améliorer la connaissance de l'état des masses d'eau du fait de sa meilleure sensibilité et de sa capacité d'intégration temporelle. La collection de données à large échelle et à long terme constituerait une banque d'informations clés pour la gestion de la ressource en eau. Elles pourraient par exemple s'ajouter aux données acquises lors des études de biosurveillance afin d'améliorer les corrélations entre les effets toxiques observés et la présence des micropolluants. Néanmoins, pour une surveillance pertinente face aux milliers voire aux millions de micropolluants organiques qui circulent dans l'environnement, l'utilisation de l'échantillonnage passif doit également s'accompagner de l'amélioration des techniques d'analyse.

Références bibliographiques

- AFNOR, 2011. NF EN ISO 5667-23- Water Quality - Sampling - Part 23: Guidance on Passive Sampling in Surface Waters.
- AFNOR, 2020. NF FD T 90-012 (in French) - Dosage des métaux - Méthode pour la mesure de concentration en métaux après échantillonnage passif par gradient diffusif en couche mince.
- Allan, I.J., Knutsson, J., Guigues, N., Mills, G.A., Fouillac, A.-M., Greenwood, R., 2008. Chemcatcher® and DGT passive sampling devices for regulatory monitoring of trace metals in surface water. *J. Environ. Monit.* 10, 821. <https://doi.org/10.1039/b802581a>
- Allan, I.J., Vrana, B., Greenwood, R., Mills, G.A., Roig, B., Gonzalez, C., 2006. A “toolbox” for biological and chemical monitoring requirements for the European Union’s Water Framework Directive. *Talanta* 69, 302–322. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.09.043>
- Allen, H.E., Hansen, D.J., 1996. The importance of trace metal speciation to water quality criteria. *Water Environ. Res.* 68, 42–54. <https://doi.org/10.2175/106143096X127307>
- Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P., Manahan, S.E., 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 1640–1648. <https://doi.org/10.1897/03-603>
- Amato, E.D., Covaci, A., Town, R.M., Hereijgers, J., Bellekens, B., Giacometti, V., Breugelmans, T., Weyn, M., Dardenne, F., Bervoets, L., Blust, R., 2018. A novel active-passive sampling approach for measuring time-averaged concentrations of pollutants in water. *Chemosphere* 209, 363–372. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.079>
- Barringer, J.L., Bonin, J.L., Deluca, M.J., Romagna, T., Cenzo, K., Alebus, M., Kratzer, T., Hirst, B., 2007. Sources and temporal dynamics of arsenic in a New Jersey watershed, USA. *Sci. Total Environ.* 379, 56–74. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.03.006>
- Belles, A., Alary, C., Aminot, Y., Readman, J.W., Franke, C., 2017. Calibration and response of an agarose gel based passive sampler to record short pulses of aquatic organic pollutants. *Talanta* 165, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.12.010>
- Belles, A., Alary, C., Laguerre, N., Franke, C., 2018. Analyzing the uncertainty of diffusive gel-based passive samplers as tools for evaluating the averaged contamination of surface water by organic pollutants. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 20231–20240. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2246-1>
- Bennett, W., R Teasdale, P., Panther, J., Welsh, D., Jolley, D., 2010. New Diffusive Gradients in a Thin Film Technique for Measuring Inorganic Arsenic and Selenium (IV) Using a Titanium Dioxide Based Adsorbent. *Anal. Chem.* 82, 7401–7. <https://doi.org/10.1021/ac101543p>
- Bennett, W., Teasdale, P., Panther, J., Welsh, D., Jolley, D., 2011. Speciation of dissolved inorganic arsenic by diffusive gradients in thin films: selective binding of AsIII by 3-mercaptopropyl-functionalized silica gel. *Fac. Sci. - Pap. Arch.* 8293–8299. <https://doi.org/10.1021/ac202119t>

- Bretier, M., Dabrin, A., Bessueille-Barbier, F., Coquery, M., 2019. The impact of dam flushing event on dissolved trace elements concentrations: Coupling integrative passive sampling and discrete monitoring. *Sci. Total Environ.* 656, 433–446. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.303>
- Buzier, R., Charriau, A., Corona, D., Lenain, J.-F., Fondanèche, P., Joussein, E., Poulier, G., Lissalde, S., Mazzella, N., Guibaud, G., 2014. DGT-labile As, Cd, Cu and Ni monitoring in freshwater: Toward a framework for interpretation of in situ deployment. *Environ. Pollut.* 192, 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.05.017>
- Buzier R., Devillers D., Bordas F., Guibaud G. (2016) : Rapport final : La problématique de l'aluminium dans la ressource en eau potable du plateau de Millevaches, 63 p. Disponible en ligne (consultation le 6 avril 2020) : http://oai.eau-adour-garonne.fr/oai-documents/61086/GED_00000000.pdf.
- Buzier, R., Guibal, R., Lissalde, S., Guibaud, G., 2019. Limitation of flow effect on passive sampling accuracy using POCIS with the PRC approach or o-DGT: A pilot-scale evaluation for pharmaceutical compounds. *Chemosphere* 222, 628–636. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.181>
- Buzier, R., Lissalde, S., Guibaud, G., 2019. Adaptation of diffusive gradients in thin films technique to sample organic pollutants in the environment: An overview of o-DGT passive samplers. *Sci. Total Environ.* 693, 133537. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.343>
- Challis, J.K., Hanson, M.L., Wong, C.S., 2016. Development and Calibration of an Organic-Diffusive Gradients in Thin Films Aquatic Passive Sampler for a Diverse Suite of Polar Organic Contaminants. *Anal. Chem.* 88, 10583–10591. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02749>
- Chassard-Bouchaud, C., Galle, Ch., Lopez-Rabereau, E., 1992. Bioaccumulation d'aluminium chez la truite *Salmo trutta fario* soumise aux retombées des pluies acides : étude structurale, ultrastructurale et microanalytique. *Rev. Sci. Eau* 5, 37. <https://doi.org/10.7202/705119ar>
- Chen, C.-E., Zhang, H., Jones, K.C., 2012. A novel passive water sampler for in situ sampling of antibiotics. *J. Environ. Monit.* 14, 1523–1530. <https://doi.org/10.1039/C2EM30091E>
- Chen, C.-E., Zhang, H., Ying, G.-G., Jones, K.C., 2013. Evidence and Recommendations to Support the Use of a Novel Passive Water Sampler to Quantify Antibiotics in Wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* 47, 13587–13593. <https://doi.org/10.1021/es402662g>
- Chen, W., Li, Y., Chen, C.-E., Sweetman, A.J., Zhang, H., Jones, K.C., 2017. DGT Passive Sampling for Quantitative in Situ Measurements of Compounds from Household and Personal Care Products in Waters. *Environ. Sci. Technol.* 51, 13274–13281. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03940>
- Chon, H.-S., Ohandja, D.-G., Voulvoulis, N., 2010. Implementation of E.U. Water Framework Directive: source assessment of metallic substances at catchment levels. *J. Environ. Monit.* JEM 12, 36–47. <https://doi.org/10.1039/b907851g>
- Cindrić, A.-M., Cukrov, N., Durrieu, G., Garnier, C., Pižeta, I., Omanović, D., 2017. Evaluation of Discrete and Passive Sampling (Diffusive Gradients in Thin-films – DGT) Approach for the Assessment of Trace Metal Dynamics in Marine Waters – a Case Study in a Small Harbor. *Croat. Chem. Acta* 90. <https://doi.org/10.5562/cca3163>

- Cindrić, A.-M., Marcinek, S., Garnier, C., Salaün, P., Cukrov, N., Oursel, B., Lenoble, V., Omanović, D., 2020. Evaluation of diffusive gradients in thin films (DGT) technique for speciation of trace metals in estuarine waters - A multimethodological approach. *Sci. Total Environ.* 721, 137784. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137784>
- Dabrin, A., Ghestem, J.-P., Uher, E., Gonzalez, J.-L., Allan, I.J., Schintu, M., Montero, N., Balaam, J., Peinerud, E., Miège, C., Coquery, M., 2016. Metal measurement in aquatic environments by passive sampling methods: Lessons learning from an in situ intercomparison exercise. *Environ. Pollut.* 208, 299–308. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.08.049>
- Davison, W., 2016. *Diffusive Gradients in Thin-Films for Environmental Measurements*. Cambridge University Press.
- Davison, W., Zhang, H., 2012. Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT) back to basics. *Environ. Chem.* 9, 1–13. <https://doi.org/10.1071/EN11084>
- Davison, W., Zhang, H., 1994. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* 367, 546–548. <https://doi.org/10.1038/367546a0>
- Devillers, D., Buzier, R., Charriau, A., Guibaud, G., 2017a. Improving elution strategies for Chelex®-DGT passive samplers. *Anal. Bioanal. Chem.* 409, 7183–7189. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0680-4>
- Devillers, D., Buzier, R., Grybos, M., Charriau, A., Guibaud, G., 2017b. Key role of the sorption process in alteration of metal and metalloid quantification by fouling development on DGT passive samplers. *Environ. Pollut.* 230, 523–529. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.005>
- Devillers, D., Buzier, R., Simon, S., Charriau, A., Guibaud, G., 2016. Simultaneous measurement of Cr(III) and Cr(VI) in freshwaters with a single Diffusive Gradients in Thin Films device. *Talanta* 154, 533–538. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.04.009>
- Ding, S., Xu, D., Wang, Yanping, Wang, Yan, Li, Y., Gong, M., Zhang, C., 2016. Simultaneous Measurements of Eight Oxyanions Using High-Capacity Diffusive Gradients in Thin Films (Zr-Oxide DGT) with a High-Efficiency Elution Procedure. *Environ. Sci. Technol.* 50, 7572–7580. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00206>
- 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, 2000., 327.
- Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.
- Diviš, P., Dočekalová, H., Brulík, L., Pavliš, M., Hekera, P., 2007. Use of the diffusive gradients in thin films technique to evaluate (bio)available trace metal concentrations in river water. *Anal. Bioanal. Chem.* 387, 2239–2244. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0996-y>
- Drahota, P., Nováková, B., Matoušek, T., Mihaljevič, M., Rohovec, J., Filippi, M., 2013. Diel variation of arsenic, molybdenum and antimony in a stream draining natural As geochemical anomaly. *Appl. Geochem.*
- Driscoll, C.T., Schecher, W.D., 1990. The chemistry of aluminum in the environment. *Environ. Geochem. Health* 12, 28–49. <https://doi.org/10.1007/BF01734046>

- Dunn, R.J.K., Teasdale, P.R., Warnken, J., Jordan, M.A., Arthur, J.M., 2007. Evaluation of the in situ, time-integrated DGT technique by monitoring changes in heavy metal concentrations in estuarine waters. *Environ. Pollut.* 148, 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.10.027>
- Eismann, C.E., Menegário, A.A., Gemeiner, H., Williams, P.N., 2020. Predicting Trace Metal Exposure in Aquatic Ecosystems: Evaluating DGT as a Biomonitoring Tool. *Expo. Health* 12, 19–31. <https://doi.org/10.1007/s12403-018-0280-3>
- Ernstberger, H., Zhang, H., Davison, W., 2002. Determination of chromium speciation in natural systems using DGT. *Anal. Bioanal. Chem.* 373, 873–879. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1370-3>
- Exley, C., 2013. Human exposure to aluminium. *Env. Sci Process. Impacts* 15, 1807–1816. <https://doi.org/10.1039/C3EM00374D>
- Fatin-Rouge, N., Milon, A., Buffle, J., Goulet, R.R., Tessier, A., 2003. Diffusion and Partitioning of Solutes in Agarose Hydrogels: The Relative Influence of Electrostatic and Specific Interactions. *J. Phys. Chem. B* 107, 12126–12137. <https://doi.org/10.1021/jp0303164>
- Fernández-Martínez, A., Charlet, L., 2009. Selenium environmental cycling and bioavailability: a structural chemist point of view. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 8, 81–110. <https://doi.org/10.1007/s11157-009-9145-3>
- Fontanella, M.C., Beone, G.M., 2016. Determination of Sb(III) and Sb(V) by HPLC - Online isotopic dilution - ICP MS. *MethodsX* 3, 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2015.12.001>
- Garmo, Ø.A., Naqvi, K.R., Røyset, O., Steinnes, E., 2006. Estimation of diffusive boundary layer thickness in studies involving diffusive gradients in thin films (DGT). *Anal. Bioanal. Chem.* 386, 2233–2237. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0885-4>
- Garmo, Ø.A., Røyset, O., Steinnes, E., Flaten, T.P., 2003. Performance Study of Diffusive Gradients in Thin Films for 55 Elements. *Anal. Chem.* 75, 3573–3580. <https://doi.org/10.1021/ac026374n>
- Gensemer, R.W., Playle, R.C., 1999. The Bioavailability and Toxicity of Aluminum in Aquatic Environments. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 29, 315–450. <https://doi.org/10.1080/10643389991259245>
- Gimpel, J., Zhang, H., Hutchinson, W., Davison, W., 2001. Effect of solution composition, flow and deployment time on the measurement of trace metals by the diffusive gradient in thin films technique. *Anal. Chim. Acta* 448, 93–103. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01323-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01323-X)
- Guan, D.-X., Li, Y.-Q., Yu, N.-Y., Yu, G.-H., Wei, S., Zhang, H., Davison, W., Cui, X.-Y., Ma, L.Q., Luo, J., 2018. In situ measurement of perfluoroalkyl substances in aquatic systems using diffusive gradients in thin-films technique. *Water Res.* 144, 162–171. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.031>
- Guan, D.-X., N. Williams, P., Luo, J., Zheng, J.-L., Xu, H., Cai, C., Ma, L., 2015. Novel Precipitated Zirconia-Based DGT Technique for High-Resolution Imaging of Oxyanions in Waters and Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 49, 3653–3661. <https://doi.org/10.1021/es505424m>
- Guibal, R., Buzier, R., Charriau, A., Lissalde, S., Guibaud, G., 2017. Passive sampling of anionic pesticides using the Diffusive Gradients in Thin films technique (DGT). *Anal. Chim. Acta* 966, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.02.007>

- Guibal, R., Buzier, R., Lissalde, S., Guibaud, G., 2019. Adaptation of diffusive gradients in thin films technique to sample organic pollutants in the environment: An overview of o-DGT passive samplers. *Sci. Total Environ.* 693, 133537. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.343>
- Guibal, R., Lissalde, S., Charriau, A., Guibaud, G., 2015a. Improvement of POCIS ability to quantify pesticides in natural water by reducing polyethylene glycol matrix effects from polyethersulfone membranes. *Talanta* 144, 1316–1323. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.08.008>
- Guibal, R., Lissalde, S., Charriau, A., Poulier, G., Mazzella, N., Guibaud, G., 2015b. Coupling passive sampling and time of flight mass spectrometry for a better estimation of polar pesticide freshwater contamination: Simultaneous target quantification and screening analysis. *J. Chromatogr. A* 1387, 75–85. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.02.014>
- Guibal, R., Lissalde, S., Leblanc, J., Cleries, K., Charriau, A., Poulier, G., Mazzella, N., Rebillard, J.-P., Brizard, Y., Guibaud, G., 2018. Two sampling strategies for an overview of pesticide contamination in an agriculture-extensive headwater stream. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 14280–14293. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9883-7>
- Guibaud, G., Ayele, J., 1997. Releasing of aluminium by Limousin (France) soils. Influence of tree species, plantation age and some physico-chemical parameters. Impact upon natural water pollution by aluminium. *J. Eur. Hydrol. Fr.*
- Guibaud, G., Gauthier, C., 2003. Study of aluminium concentration and speciation of surface water in four catchments in the Limousin region (France). *J. Inorg. Biochem.* 97, 16–25. [https://doi.org/10.1016/s0162-0134\(03\)00254-x](https://doi.org/10.1016/s0162-0134(03)00254-x)
- Habs, H., International Programme on Chemical Safety, Weltgesundheitsorganisation (Eds.), 1997. Aluminium, Environmental health criteria. World Health Organization, Geneva.
- Hanke, G., Lepom, P., Quevauviller, P., Allan, J., Batty, J., Bignert, A., Borga, K., Boutrup, S., Brown, B., Carere, M., Maagd, G.-J., Dominguez, E., Duffek, A., Glesne, O., Green, N., Greenwood, R., Loos, R., Amparo, M., Andersen, J., Wollgast, J., 2009. Guidance Document No. 19 Guidance on surface water chemical monitoring under the water framework directive.
- 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. <https://doi.org/10.1897/09-090.1>
- Huntscha, S., Singer, H.P., McArdell, C.S., Frank, C.E., Hollender, J., 2012. Multiresidue analysis of 88 polar organic micropollutants in ground, surface and wastewater using online mixed-bed multilayer solid-phase extraction coupled to high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1268, 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.10.032>
- Ji, X., Challis, J.K., Brinkmann, M., 2022. A critical review of diffusive gradients in thin films technique for measuring organic pollutants: Potential limitations, application to solid phases, and combination with bioassays. *Chemosphere* 287, 132352. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132352>
- Kim, K.-H., Kabir, E., Jahan, S.A., 2017. Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Sci. Total Environ.* 575, 525–535. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.009>

- Kingston, J.K., Greenwood, R., Mills, G.A., Morrison, G.M., Persson, L.B., 2000. Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *J. Environ. Monit. JEM* 2, 487–495. <https://doi.org/10.1039/b003532g>
- Kosmulski, M., 2002a. The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase. *Adv. Colloid Interface Sci.* 99, 255–264. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00080-5](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00080-5)
- Kosmulski, M., 2002b. The significance of the points of zero charge of zirconium (hydr)oxide reported in the literature. *J. Dispers. Sci. Technol.* 23, 529–538. <https://doi.org/10.1081/DIS-120014021>
- Leermakers, M., Gao, Y., Gabelle, C., Lojen, S., Ouddane, B., Wartel, M., Baeyens, W., 2005. Determination of High Resolution Pore Water Profiles of Trace Metals in Sediments of the Rupel River (Belgium) using Det (Diffusive Equilibrium in Thin Films) and DGT (Diffusive Gradients in Thin Films) Techniques. *Water. Air. Soil Pollut.* 166, 265–286. <https://doi.org/10.1007/s11270-005-6671-7>
- Lemmon, E., Huber, M.L., McLinden, M.O., 2007. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 8.0.
- Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D.J., Green, A., 2016. An international database for pesticide risk assessments and management. *Hum. Ecol. Risk Assess. Int. J.* 22, 1050–1064. <https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242>
- Li, C., Ding, S., Yang, L., Wang, Y., Ren, M., Chen, M., Fan, X., Lichtfouse, E., 2019. Diffusive gradients in thin films: devices, materials and applications. *Environ. Chem. Lett.* 17, 801–831. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00839-9>
- Luo, J., Zhang, H., Santner, J., Davison, W., 2010. Performance Characteristics of Diffusive Gradients in Thin Films Equipped with a Binding Gel Layer Containing Precipitated Ferrihydrite for Measuring Arsenic(V), Selenium(VI), Vanadium(V), and Antimony(V). *Anal. Chem.* 82, 8903–8909. <https://doi.org/10.1021/ac101676w>
- Menegário, A.A., Yabuki, L.N.M., Luko, K.S., Williams, P.N., Blackburn, D.M., 2017. Use of diffusive gradient in thin films for in situ measurements: A review on the progress in chemical fractionation, speciation and bioavailability of metals in waters. *Anal. Chim. Acta* 983, 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.06.041>
- Miège, C., Schiavone, S., Dabrin, A., Coquery, M., Mazzella, N., Berho, C., Ghestem, J.-P., Togola, A., Gonzalez, C., Gonzalez, J.-L., Lalere, B., Lardy-Fontan, S., Lepot, B., Munaron, D., Tixier, C., 2012. An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters. *TrAC Trends Anal. Chem., Chemical Monitoring Activity for the Implementation of the Water Framework Directive 36*, 128–143. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.01.009>
- Montero, N., Belzunce-Segarra, M.J., Gonzalez, J.-L., Larreta, J., Franco, J., 2012. Evaluation of diffusive gradients in thin-films (DGTs) as a monitoring tool for the assessment of the chemical status of transitional waters within the Water Framework Directive. *Mar. Pollut. Bull.* 64, 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.10.028>
- Österlund, H., Chlot, S., Faarinen, M., Widerlund, A., Rodushkin, I., Ingri, J., Baxter, D.C., 2010. Simultaneous measurements of As, Mo, Sb, V and W using a ferrihydrite diffusive gradients in thin films (DGT) device. *Anal. Chim. Acta* 682, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.09.049>

- Pai, S.-C., Whung, P.-Y., Lai, R.-L., 1988. Pre-concentration efficiency of chelex-100 resin for heavy metals in seawater: Part 1. Effects of pH and Salts on the Distribution Ratios of Heavy Metals. *Anal. Chim. Acta* 211, 257–270. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)83685-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)83685-5)
- Pan, Y., Guan, D.-X., Zhao, D., Luo, J., Zhang, H., Davison, W., Ma, L.Q., 2015. Novel Speciation Method Based on Diffusive Gradients in Thin-Films for in Situ Measurement of Cr(VI) in Aquatic Systems. *Environ. Sci. Technol.* 49, 14267–14273. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03742>
- Panther, J.G., Bennett, W.W., Teasdale, P.R., Welsh, D.T., Zhao, H., 2012. DGT measurement of dissolved aluminum species in waters: Comparing chelex-100 and titanium dioxide-based adsorbents. *Environ. Sci. Technol.* 46, 2267–2275. <https://doi.org/10.1021/es203674n>
- Panther, J.G., Stewart, R.R., Teasdale, P.R., Bennett, W.W., Welsh, D.T., Zhao, H., 2013. Titanium dioxide-based DGT for measuring dissolved As(V), V(V), Sb(V), Mo(VI) and W(VI) in water. *Talanta* 105, 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.11.070>
- Persson, L.B., Morrison, G.M., Friemann, J.-U., Kingston, J., Mills, G., Greenwood, R., 2001. Diffusional behaviour of metals in a passive sampling system for monitoring aquatic pollution. *J. Environ. Monit.* 3, 639–645. <https://doi.org/10.1039/B107959J>
- Peters, A., Zhang, H., Davison, W., 2003. Performance of the Diffusive Gradients in Thin Films Technique for Measurement of Trace Metals in Low Ionic Strength Freshwaters. *Anal. Chim. Acta - ANAL CHIM ACTA* 478, 237–244. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01512-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01512-X)
- Pichette, C., Zhang, H., Davison, W., Sauve, S., 2007. Preventing biofilm development on DGT devices using metals and antibiotics. *Talanta* 72, 716–722. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.12.014>
- Pommier, A.-L., Buzier, R., Simon, S., Guibaud, G., 2021. Impact of low ionic strength on DGT sampling with standard APA gels: Effect of pH and analyte. *Talanta* 222. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121413>
- Priadi, C., Bourgeault, A., Ayrault, S., Gourlay-Francé, C., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Bonté, P., Mouchel, J.-M., 2011. Spatio-temporal variability of solid, total dissolved and labile metal: passive vs. discrete sampling evaluation in river metal monitoring. *J. Environ. Monit. JEM* 13, 1470–1479. <https://doi.org/10.1039/c0em00713g>
- Price, H.L., Teasdale, P.R., Jolley, D.F., 2013. An evaluation of ferrihydrite- and Metsorb™-DGT techniques for measuring oxyanion species (As, Se, V, P): Effective capacity, competition and diffusion coefficients. *Anal. Chim. Acta* 803, 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.07.001>
- Rabiet, M., Coquery, M., Carlier, N., Gahou, J., Gouy, V., 2015. Transfer of metal(loid)s in a small vineyard catchment: contribution of dissolved and particulate fractions in river for contrasted hydrological conditions. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 22. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5079-1>
- Rodríguez, J.G., Amouroux, I., Belzunce-Segarra, M.J., Bersuder, P., Bolam, T., Caetano, M., Carvalho, I., Correia dos Santos, M.M., Fones, G.R., Gonzalez, J.-L., Guesdon, S., Larreta, J., Marras, B., McHugh, B., Menet-Nédélec, F., Menchaca, I., Millán Gabet, V., Montero, N., Nolan, M., Regan, F., Robinson, C.D., Rosa, N., Rodrigo Sanz, M., Schintu, M., White, B., Zhang, H., 2021. Assessing variability in the ratio of metal concentrations measured by DGT-type passive samplers and spot sampling in European seawaters. *Sci. Total Environ.* 783. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147001>

- Roig, N., Nadal, M., Sierra, J., Ginebreda, A., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2011. Novel approach for assessing heavy metal pollution and ecotoxicological status of rivers by means of passive sampling methods. *Environ. Int.* 37, 671–677. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.01.007>
- Roy, R.L., Campbell, P.G.C., 1997. Decreased toxicity of Al to juvenile atlantic salmon (*Salmo salar*) in acidic soft water containing natural organic matter: A test of the free-ion model. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 1962–1969. [https://doi.org/10.1897/1551-5028\(1997\)016<1962:DTOATJ>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1897/1551-5028(1997)016<1962:DTOATJ>2.3.CO;2)
- Røyset, O., Rosseland, B.O., Kristensen, T., Kroglund, F., Garmo, Ø.A., Steinnes, E., 2005. Diffusive gradients in thin films sampler predicts stress in brown trout (*Salmo trutta* L.) exposed to aluminum in acid fresh waters. *Environ. Sci. Technol.* 39, 1167–1174. <https://doi.org/10.1021/es049538l>
- Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J., 2010. Diffusion coefficients of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in polydimethylsiloxane and low-density polyethylene polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 116, 1803–1810. <https://doi.org/10.1002/app.31704>
- Sangi, M.R., Halstead, M.J., Hunter, K.A., 2002. Use of the diffusion gradient thin film method to measure trace metals in fresh waters at low ionic strength. *Anal. Chim. Acta* 456, 241–251. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00012-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00012-0)
- Shiva, A.H., Teasdale, P.R., Bennett, W.W., Welsh, D.T., 2015. A systematic determination of diffusion coefficients of trace elements in open and restricted diffusive layers used by the diffusive gradients in a thin film technique. *Anal. Chim. Acta* 888, 146–154. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.07.027>
- Shiva, A.H., Teasdale, P.R., Welsh, D.T., Bennett, W.W., 2017. Evaluation of the DGT technique for selective measurement of aluminium and trace metal concentrations in an acid drainage-impacted coastal waterway. *Environ. Sci. Process. Impacts* 19, 742–751. <https://doi.org/10.1039/c6em00276e>
- Solomon, K.R., Baker, D.B., Richards, R.P., Dixon, K.R., Klaine, S.J., La Point, T.W., Kendall, R.J., Weisskopf, C.P., Giddings, J.M., Giesy, J.P., Hall Jr., L.W., Williams, W.M., 1996. Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters. *Environ. Toxicol. Chem.* 15, 31–76. [https://doi.org/10.1897/1551-5028\(1996\)015<0031:ERAOAI>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1897/1551-5028(1996)015<0031:ERAOAI>2.3.CO;2)
- Sposito, G., 1995. *The Environmental Chemistry of Aluminum*, Second Edition. CRC Press.
- Stroski, K.M., Challis, J.K., Wong, C.S., 2018. The influence of pH on sampler uptake for an improved configuration of the organic-diffusive gradients in thin films passive sampler. *Anal. Chim. Acta* 1018, 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.02.074>
- Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., Hart, A., 2012. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Sci. Total Environ.* 416, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.072>
- Sun, Q., Chen, J., Zhang, H., Ding, S., Li, Z., Williams, P.N., Cheng, H., Han, C., Wu, L., Zhang, C., 2014. Improved diffusive gradients in thin films (DGT) measurement of total dissolved inorganic arsenic in waters and soils using a hydrous zirconium oxide binding layer. *Anal. Chem.* 86, 3060–3067. <https://doi.org/10.1021/ac404025e>
- Templeton, D.M., 2015. Speciation in Metal Toxicity and Metal-Based Therapeutics. *Toxics* 3, 170–186. <https://doi.org/10.3390/toxics3020170>

- Togola, A., Budzinski, H., 2007. Development of polar organic integrative samplers for analysis of pharmaceuticals in aquatic systems. *Anal. Chem.* 79, 6734–6741. <https://doi.org/10.1021/ac070559i>
- Torre M.c.a.-D.I., Beaulieu P.-Y., Tessier, A., 2000. In situ measurement of trace metals in lakewater using the dialysis and DGT techniques. *Anal. Chim. Acta* 418.
- Tusseau-Vuillemin, M.-H., Gourlay, C., Lorgeoux, C., Mouchel, J.-M., Buzier, R., Gilbin, R., Seidel, J.-L., Elbaz-Poulichet, F., 2007. Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin. *Sci. Total Environ.* 375, 244–256. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.018>
- Udeigwe, T., Eze, P., Teboh, J., Stietiya, M.H., 2011. Application, chemistry, and environmental implications of contaminant-immobilization amendments on agricultural soil and water quality. *Environ. Int.* 37, 258–67. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.08.008>
- Uher, E., Besse, J.-P., Delaigue, O., Husson, F., Lebrun, J.D., 2018. Comparison of the metal contamination in water measured by diffusive gradient in thin film (DGT), biomonitoring and total metal dissolved concentration at a national scale. *Appl. Geochem.* 88, 247–257. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.003>
- Uher, E., Compère, C., Combe, M., Mazeas, F., Gourlay-Francé, C., 2017. In situ measurement with diffusive gradients in thin films: effect of biofouling in freshwater. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 13797–13807. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8972-y>
- Uher, E., Zhang, H., Santos, S., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Gourlay-Francé, C., 2012. Impact of Biofouling on Diffusive Gradient in Thin Film Measurements in Water. *Anal. Chem.* 84, 3111–3118. <https://doi.org/10.1021/ac2028535>
- Urík, J., Paschke, A., Vrana, B., 2020. Diffusion coefficients of polar organic compounds in agarose hydrogel and water and their use for estimating uptake in passive samplers. *Chemosphere* 249. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126183>
- Urík, J., Vrana, B., 2019. An improved design of a passive sampler for polar organic compounds based on diffusion in agarose hydrogel. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 15273–15284. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04843-6>
- Vermeirssen, E.L.M., Körner, O., Schönenberger, R., Suter, M.J.-F., Burkhardt-Holm, P., 2005. Characterization of environmental estrogens in river water using a three pronged approach: Active and passive water sampling and the analysis of accumulated estrogens in the bile of caged fish. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8191–8198. <https://doi.org/10.1021/es050818q>
- Vrana, B., Klučárová, V., Benická, E., Abou-Mrad, N., Amdany, R., Horáková, S., Draxler, A., Humer, F., Gans, O., 2014. Passive sampling: An effective method for monitoring seasonal and spatial variability of dissolved hydrophobic organic contaminants and metals in the Danube river. *Environ. Pollut.* 184, 101–112. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.018>
- Wang, R., Zou, Y., Luo, J., Jones, K.C., Zhang, H., 2019. Investigating Potential Limitations of Current Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) Samplers for Measuring Organic Chemicals. *Anal. Chem.* 91, 12835–12843. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b02571>
- Wang, Y., Ding, S., Shi, L., Gong, M., Xu, S., Zhang, C., 2017. Simultaneous measurements of cations and anions using diffusive gradients in thin films with a ZrO-Chelex mixed binding layer. *Anal. Chim. Acta* 972, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.04.007>

- Warnken, K.W., Davison, W., Zhang, H., Galceran, J., Puy, J., 2007. In situ measurements of metal complex exchange kinetics in freshwater. *Environ. Sci. Technol.* 41, 3179–3185. <https://doi.org/10.1021/es062474p>
- Warnken, K.W., Lawlor, A.J., Lofts, S., Tipping, E., Davison, W., Zhang, H., 2009. In situ speciation measurements of trace metals in headwater streams. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7230–7236. <https://doi.org/10.1021/es900112w>
- Warnken, K.W., Zhang, H., Davison, W., 2006. Accuracy of the Diffusive Gradients in Thin-Films Technique: Diffusive Boundary Layer and Effective Sampling Area Considerations. *Anal. Chem.* 78, 3780–3787. <https://doi.org/10.1021/ac060139d>
- Warnken, K.W., Zhang, H., Davison, W., 2005. Trace Metal Measurements in Low Ionic Strength Synthetic Solutions by Diffusive Gradients in Thin Films. *Anal. Chem.* 77, 5440–5446. <https://doi.org/10.1021/ac050045o>
- Wesley R. Harris, Guy Berthon, J. P. Day, Chris Exley, 1996. Speciation of aluminum in biological systems. *J. Toxicol. Environ. Health* 48, 543–568. <https://doi.org/10.1080/009841096161069>
- Wilson, R.W., 2011. 2 - Aluminum, in: Wood, C.M., Farrell, A.P., Brauner, C.J. (Eds.), *Fish Physiology, Homeostasis and Toxicology of Non-Essential Metals*. Academic Press, pp. 67–123. [https://doi.org/10.1016/S1546-5098\(11\)31024-2](https://doi.org/10.1016/S1546-5098(11)31024-2)
- Zhang, D., Zhu, Y., Xie, X., Han, C., Zhang, H., Zhou, L., Li, M., Xu, G., Jiang, L., Li, A., 2019. Application of diffusive gradients in thin-films for in-situ monitoring of nitrochlorobenzene compounds in aquatic environments. *Water Res.* 157, 292–300. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.092>
- Zhang, H., Davison, W., 2015. Use of diffusive gradients in thin-films for studies of chemical speciation and bioavailability. *Environ. Chem.* 12, 85-. <https://doi.org/10.1071/en14105>
- Zhang, H., Davison, W., 2000. Direct In Situ Measurements of Labile Inorganic and Organically Bound Metal Species in Synthetic Solutions and Natural Waters Using Diffusive Gradients in Thin Films. *Anal. Chem.* 72, 4447–4457. <https://doi.org/10.1021/ac0004097>
- Zhang, H., Davison, W., 1999. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Anal. Chim. Acta* 398, 329–340. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00458-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00458-4)
- Zhang, H., Davison, W., Knight, B., McGrath, S., 1998. In Situ Measurements of Solution Concentrations and Fluxes of Trace Metals in Soils Using DGT. *Environ. Sci. Technol.* 32, 704–710. <https://doi.org/10.1021/es9704388>
- Zhang, H., Davison, W., Miller, S., Tych, W., 1995. In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 4181–4192. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00293-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00293-9)
- Zhang, H., Davison, W., 1995. Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. *Anal. Chem.* 67, 3391–3400. <https://doi.org/10.1021/ac00115a005>
- Zhang, Yan, Zhang, T., Guo, C., Hou, S., Hua, Z., Lv, J., Zhang, Yuan, Xu, J., 2018. Development and application of the diffusive gradients in thin films technique for simultaneous measurement of methcathinone and ephedrine in surface river water. *Sci. Total Environ.* 618, 284–290. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.068>

Annexes

Annexe III.1: DGT-labile and dissolved concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$) of metals/metalloids measured during the six sampling campaigns at the 17 sites.	164
Annexe IV.1: Article publié en juillet 2020 dans la revue Techniques Sciences Méthodes : « Reminéralisation des petits captages d'eau potable : contribution à l'élimination de l'aluminium d'origine naturelle ».	181
Annexe V.1: Picture of the o-DGT and Lo-DGT holders.	189
Annexe V.2: Average diffused mass through an agarose diffusive gel in a diffusion cell experiment at 20 ± 1 °C.	190
Annexe V.3: Elution factors and recovery factors including the evaporation step obtained by Lo-DGT and o-DGT.	192
Annexe V.4: Time-series accumulation by Lo-DGT and o-DGT..	193

Annexe III.1: DGT-labile and dissolved concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$) of metals/metalloids measured during the six sampling campaigns at the 17 sites.

(a and b correspond to the concentrations of the two DGT replicates or the concentration from the grab sample taken the day of DGT deployment (a) or their removal (b). ND: not determined).

		Campaign 1 Mar 07 – 21		Campaign 2 May 23 – Jun 06		Campaign 3 Jun 20 – Jul 4		Campaign 4 Jul 25 – Aug 08		Campaign 5 Sep 05 – 19		Campaign 6 Nov 21 – Dec 05		Mean	RSD	
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b			
1- Lizonne	Al	C _{DGT}	1.6	1.7	0.062	4.1	0.049	0.51	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	2.0	2.1	< LOQ _{DGT}	0.34	1.4	94 %
		C _{dissolved}	62	9.9	25	7.7	5.1	6.4	< LOQ	< LOQ	12	6.4	7.4	8.5	15	115 %
	Zn	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.18	0.24	0.22	0.21	0.21	0.27	0.27	0.25	0.23	13 %
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	11	3.3	2.4	10	5.2	3.7	4.0	4.8	5.5	56 %
	Ni	C _{DGT}	0.08	0.06	0.077	0.13	0.064	0.090	0.10	0.083	0.059	0.091	0.060	0.073	0.08	25 %
		C _{dissolved}	1.4	0.22	0.20	0.64	0.25	0.37	0.11	0.49	0.60	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.48	84 %
	Cd	C _{DGT}	0.0049	0.0042	0.0035	0.0039	0.0033	0.0036	0.0021	0.0019	0.0024	0.0027	0.0032	0.0029	0.0032	28 %
		C _{dissolved}	0.0085	0.0058	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.054	0.023	119 %
	Cu	C _{DGT}	0.12	0.11	0.12	0.14	0.057	0.085	0.076	0.060	0.10	0.10	0.088	0.10	0.10	25 %
		C _{dissolved}	0.31	0.18	0.63	0.51	0.31	0.42	0.20	0.39	< LOQ	0.38	< LOQ	< LOQ	0.37	38 %
	Pb	C _{DGT}	0.016	0.015	0.0061	0.027	0.0046	0.0087	0.0040	0.0034	0.023	0.026	0.007	0.008	0.012	70 %
		C _{dissolved}	0.070	0.023	< LOQ	0.056	0.042	0.031	< LOQ	0.056	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.046	38 %
	Cr	C _{DGT}	0.014	0.012	0.0093	0.025	0.0058	0.0076	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.009	0.011	0.0043	0.0055	0.010	57 %
		C _{dissolved}	0.34	0.32	0.25	0.23	0.27	0.25	0.20	0.22	0.21	0.18	0.18	0.23	0.24	21 %
	As	C _{DGT}	0.18	0.48	0.82	0.81	0.97	0.59	0.69	0.54	0.66	0.68	0.63	0.65	0.64	31 %
		C _{dissolved}	0.38	0.37	0.52	0.43	0.51	0.49	0.55	0.56	0.55	0.51	0.44	0.42	0.48	14 %
Se	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.027	0.030	0.028	8 %	
	C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.42	-	-	
Sb	C _{DGT}	0.026	0.030	< LOQ _{DGT}	0.049	0.019	0.014	0.011	< LOQ _{DGT}	0.024	0.016	0.021	0.022	0.023	46 %	
	C _{dissolved}	0.019	0.015	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.068	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.043	< LOQ	0.036	68 %	

		Campaign 1		Campaign 2		Campaign 3		Campaign 4		Campaign 5		Campaign 6		Mean	RSD	
		Mar 07 – 21		May 23 – Jun 06		Jun 20 – Jul 4		Jul 25 – Aug 08		Sep 05 – 19		Nov 21 – Dec 05				
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b			
2- Tourtrat	Al	C _{DGT}	ND	1.8	< LOQ _{DGT}	1.7	0.620	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	1.1	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	1.3	41 %
		C _{dissolved}	6.3	15	< LOQ	2.0	< LOQ	< LOQ	< LOQ	13	< LOQ	< LOQ	24	6.6	11	71 %
	Zn	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	1.1	0.63	0.76	1.2	1.5	1.7	1.6	3.8	3.9	1.8	68 %
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	16	4.8	4.4	18	8.7	15	19	14	12	46 %
	Ni	C _{DGT}	0.15	0.077	0.092	0.14	0.13	0.14	0.14	0.19	0.23	0.21	0.25	0.24	0.17	34 %
		C _{dissolved}	1.0	0.57	1.2	1.4	1.6	2.5	2.9	4.7	3.7	3.0	4.2	5.3	2.7	59 %
	Cd	C _{DGT}	0.0028	0.0012	0.0010	0.0011	0.0013	0.0019	0.00078	0.0011	0.0012	0.0010	0.0011	0.0020	0.0014	42 %
		C _{dissolved}	< LOQ	0.0080	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.023	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.016	69 %
	Cu	C _{DGT}	0.53	0.29	0.28	0.45	0.26	0.39	0.26	0.33	0.39	0.33	0.31	0.27	0.34	25 %
		C _{dissolved}	0.98	0.69	1.1	1.1	1.2	1.4	1.2	2.6	1.5	1.6	1.5	1.5	1.4	35 %
	Pb	C _{DGT}	0.11	0.028	0.011	0.023	0.015	0.018	0.015	0.020	0.044	0.029	0.021	0.022	0.030	92 %
		C _{dissolved}	0.082	0.058	0.069	0.13	0.069	0.35	0.047	0.27	0.24	0.24	0.37	0.23	0.18	66 %
	Cr	C _{DGT}	0.029	0.0070	0.011	0.011	0.0059	0.0053	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.0048	0.0035	0.0083	0.0080	0.0094	77 %
		C _{dissolved}	0.12	0.081	0.063	< LOQ	0.042	0.10	< LOQ	0.13	0.16	0.22	0.36	0.28	0.16	66 %
	As	C _{DGT}	0.077	0.10	0.84	0.83	0.82	1.0	1.2	1.1	1.8	1.9	1.5	1.3	1.0	54 %
		C _{dissolved}	0.42	0.41	0.76	0.83	0.98	1.3	1.9	2.5	3.0	2.7	2.3	2.1	1.6	58 %
	Se	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.010	0.010	0.013	0.013	0.012	15 %
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.56	0.57	0.58	0.43	0.43	0.31	< LOQ	0.32	0.46	26 %
Sb	C _{DGT}	0.048	0.049	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.050	0.058	0.064	0.056	0.073	0.081	0.074	0.055	0.061	19 %	
	C _{dissolved}	0.084	0.087	0.14	0.13	0.13	0.15	0.18	0.22	0.24	0.19	0.16	0.16	0.16	30 %	

		Campaign 1		Campaign 2		Campaign 3		Campaign 4		Campaign 5		Campaign 6		Mean	RSD	
		Mar 07 – 21		May 23 – Jun 06		Jun 20 – Jul 4		Jul 25 – Aug 08		Sep 05 – 19		Nov 21 – Dec 05				
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b			
3- Antenne	Al	C _{DGT}	0.84	0.75	< LOQ _{DGT}	0.14	2.6	1.7	0.56	< LOQ _{DGT}	0.20	0.24	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.88	97 %
		C _{dissolved}	7.2	11	2.9	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	7.1	58 %
	Zn	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.45	0.39	0.34	0.30	0.58	0.67	0.78	0.90	0.55	40 %
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	19	4.5	3.5	5.5	4.1	6.5	3.1	3.7	6.3	85 %
	Ni	C _{DGT}	0.20	0.19	0.15	0.16	0.17	0.16	0.12	0.11	0.095	0.10	0.17	0.16	0.15	24 %
		C _{dissolved}	1.0	0.87	0.39	0.43	0.87	0.39	0.41	0.42	< LOQ	< LOQ	0.53	0.52	0.58	39 %
	Cd	C _{DGT}	0.00032	0.00032	0.0027	0.0025	0.0037	0.0026	0.0013	0.0011	0.0014	0.0015	0.0022	0.0022	0.0018	55 %
		C _{dissolved}	0.0083	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	-
	Cu	C _{DGT}	0.43	0.53	0.37	0.41	0.36	0.30	0.16	0.13	0.19	0.20	0.20	0.17	0.29	45 %
		C _{dissolved}	1.8	0.82	1.1	0.63	1.6	0.65	0.94	1.2	0.63	0.80	0.93	0.77	1.0	39 %
	Pb	C _{DGT}	0.016	0.017	0.010	0.010	0.022	0.015	0.0095	0.0048	0.019	0.013	0.008	0.011	0.013	38 %
		C _{dissolved}	0.11	0.039	0.072	< LOQ	0.043	0.033	0.031	0.024	< LOQ	< LOQ	0.031	< LOQ	0.048	61 %
	Cr	C _{DGT}	0.011	0.012	0.0069	0.0079	0.014	0.0080	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.0024	0.0037	0.0033	0.0038	0.0073	56 %
		C _{dissolved}	0.080	0.073	< LOQ	< LOQ	0.044	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.036	0.025	0.052	46 %
	As	C _{DGT}	0.093	0.083	0.66	0.87	0.74	0.81	0.07	0.07	0.90	0.70	0.46	0.55	0.50	67 %
		C _{dissolved}	0.58	0.44	0.58	0.59	0.94	0.57	0.67	0.64	0.66	0.62	0.56	0.48	0.61	20 %
	Se	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.011	0.011	0.0029	0.0031	0.027	0.028	0.014	82 %
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.43	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.39	0.39	0.35	0.35	0.38	8 %
Sb	C _{DGT}	0.053	0.048	0.025	0.014	0.045	0.039	0.035	0.035	0.045	0.045	0.046	0.047	0.040	28 %	
	C _{dissolved}	0.083	0.063	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.063	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.073	0.066	0.069	12 %	

		Campaign 1		Campaign 2		Campaign 3		Campaign 4		Campaign 5		Campaign 6		Mean	RSD	
		Mar 07 – 21		May 23 – Jun 06		Jun 20 – Jul 4		Jul 25 – Aug 08		Sep 05 – 19		Nov 21 – Dec 05				
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b			
4- Seugne	Al	C _{DGT}	0.57	9.6	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.47	0.66	1.2	0.34	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.40	0.31	1.7	190 %
		C _{dissolved}	33	19	6.3	< LOQ	34	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	8.7	< LOQ	20	65 %
	Zn	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	1.0	1.0	0.99	1.1	1.8	1.6	1.8	2.0	1.6	1.5	1.4	27 %
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	26	5.1	10	14	13	11	18	14	14	44 %
	Ni	C _{DGT}	0.39	0.40	0.28	0.30	0.36	0.37	0.30	0.28	0.26	0.30	0.27	0.26	0.31	17 %
		C _{dissolved}	1.5	1.0	0.79	0.95	1.8	0.93	0.95	1.0	0.94	0.86	1.0	0.94	1.1	27 %
	Cd	C _{DGT}	0.011	0.013	0.0052	0.0059	0.0061	0.0075	0.0043	0.0035	0.0024	0.0027	0.0077	0.0016	0.0059	58 %
		C _{dissolved}	0.021	0.012	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.022	0.019	29 %
	Cu	C _{DGT}	0.40	0.43	0.33	0.26	0.34	0.50	0.20	0.17	0.15	0.19	0.20	0.13	0.27	44 %
		C _{dissolved}	2.2	1.1	1.2	0.53	2.5	1.0	< LOQ	1.5	0.62	0.66	0.76	2.1	1.3	55 %
	Pb	C _{DGT}	0.017	0.057	0.024	0.024	0.022	0.026	0.035	0.023	0.022	0.023	0.022	0.021	0.026	40 %
		C _{dissolved}	0.15	0.061	0.089	< LOQ	0.17	0.094	0.29	0.21	0.42	0.22	0.59	0.42	0.25	68 %
	Cr	C _{DGT}	0.011	0.022	0.0094	0.0089	0.0068	0.0073	0	< LOQ _{DGT}	0.0035	0.0037	0.0063	0.0065	0.0083	61 %
		C _{dissolved}	0.19	0.14	0.072	0.064	0.13	0.083	0.076	0.082	0.093	0.075	0.12	0.11	0.10	36 %
	As	C _{DGT}	0.36	0.53	6.8	7.5	10	12	18	17	32	28	21	16	14	70 %
		C _{dissolved}	1.9	2.0	6.2	ND	6.0	15	34	36	44	38	21	17	20	78 %
Se	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.015	0.018	0.017	0.014	0.015	0.014	0.076	0.030	0.025	85 %	
	C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	1.1	< LOQ	1.0	1.2	1.2	1.2	1.1	1.0	0.99	1.2	1.1	8 %	
Sb	C _{DGT}	0.050	0.050	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.086	0.11	0.12	0.11	0.19	0.18	0.30	0.20	0.14	56 %	
	C _{dissolved}	0.13	0.10	0.21	< LOQ	0.15	0.18	0.22	0.33	0.23	0.61	0.34	0.27	0.25	56 %	

			Campaign 1		Campaign 2		Campaign 3		Campaign 4		Campaign 5		Campaign 6		Mean	RSD
			Mar 07 – 21		May 23 – Jun 06		Jun 20 – Jul 4		Jul 25 – Aug 08		Sep 05 – 19		Nov 21 – Dec 05			
			a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b		
5-Beau	Al	C _{DGT}	3.9	5.1	0.12	1.4	0.49	2.0	0.22	0.44	0.13	0.12	< LOQ _{DGT}	0.52	1.3	130 %
		C _{dissolved}	34	30	6.6	12	42	13	< LOQ	< LOQ	< LOQ	11	18	6.6	19	66 %
	Zn	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.99	1.0	0.94	1.6	2.9	3.0	1.1	1.2	1.6	55 %
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	18	7.0	6.4	18	18	11	16	15	14	35 %
	Ni	C _{DGT}	0.46	0.44	0.37	0.37	0.42	0.41	0.21	0.35	0.55	0.56	0.34	0.37	0.41	23 %
		C _{dissolved}	2.0	1.6	1.2	1.6	1.8	1.6	2.2	2.2	3.0	2.3	2.4	2.0	2.0	24 %
	Cd	C _{DGT}	0.0082	0.0083	0.0049	0.0054	0.0046	0.0049	0.0023	0.0041	0.0063	0.0070	0.0038	0.0043	0.0053	34 %
		C _{dissolved}	0.022	0.016	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.021	0.022	0.037	0.020	0.024	0.023	0.023	26 %
	Cu	C _{DGT}	0.32	0.32	0.27	0.26	0.28	0.25	0.14	0.26	0.39	0.40	0.19	0.21	0.27	28 %
		C _{dissolved}	2.0	0.99	1.0	0.96	1.3	0.91	1.7	1.7	1.6	1.7	7.3	1.1	1.9	95 %
	Pb	C _{DGT}	0.031	0.034	0.017	0.020	0.019	0.027	0.016	0.028	0.044	0.046	0.014	0.018	0.026	41 %
		C _{dissolved}	0.20	0.091	0.059	0	0.17	0.081	0.12	0.23	0.45	0.21	0.26	0.15	0.18	60 %
	Cr	C _{DGT}	0.016	0.017	0.010	0.011	0.0071	0.0094	1.6	1.8	0.0030	0.0032	0.0039	0.0048	0.28	227 %
		C _{dissolved}	0.17	0.12	< LOQ	0.050	0.16	0.053	< LOQ	< LOQ	0.063	0.054	0.091	0.062	0.092	53 %
	As	C _{DGT}	1.1	0.51	3.3	2.8	2.3	1.9	0.010	0.015	2.2	2.1	2.7	2.7	1.8	62 %
		C _{dissolved}	2.4	2.4	2.5	2.7	2.9	3.1	3.5	3.4	3.5	3.0	2.8	2.7	2.9	14 %
	Se	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.035	< LOQ _{DGT}	0.016	0.013	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.023	0.018	0.054	0.042	0.029	53 %
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	1.2	1.0	0.96	0.85	0.67	0.67	0.73	1.33	0.66	0.86	0.89	26 %
Sb	C _{DGT}	0.062	0.061	0.027	0.026	0.071	0.063	0.058	0.070	0.14	0.15	0.10	0.095	0.077	50 %	
	C _{dissolved}	0.14	0.14	0.17	0.15	0.14	0.16	0.19	0.22	0.29	0.27	0.20	0.17	0.19	28 %	

		Campaign 1		Campaign 2		Campaign 3		Campaign 4		Campaign 5		Campaign 6		Mean	RSD	
		Mar 07 – 21		May 23 – Jun 06		Jun 20 – Jul 4		Jul 25 – Aug 08		Sep 05 – 19		Nov 21 – Dec 05				
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b			
6- Eaux claires	Al	C _{DGT}	0.62	0.89	0.21	0.11	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	1.2	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.61	76 %
		C _{dissolved}	3.2	4.7	< LOQ	4.6	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	8.0	5.1	39 %
	Zn	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.31	0.21	0.27	0.32	0.20	0.31	1.0	0.20	0.36	78 %
		C _{dissolved}	< LOQ	24	< LOQ	< LOQ	12	7.3	2.8	9.1	3.1	2.7	3.6	10	8.4	84 %
	Ni	C _{DGT}	0.070	0.070	0.067	0.069	0.10	0.063	0.069	0.067	0.038	0.058	0.051	0.043	0.064	26 %
		C _{dissolved}	0.4	0.74	0.16	0.88	0.34	0.64	0.20	0.35	< LOQ	< LOQ	0.22	0.28	0.42	59 %
	Cd	C _{DGT}	0.0045	0.0041	0.0041	0.0045	0.0040	0.0039	0.0037	0.0046	0.0028	0.0032	0.0037	0.0035	0.0039	14 %
		C _{dissolved}	0.0060	0.0082	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.0071	22 %
	Cu	C _{DGT}	0.11	0.13	0.10	0.11	0.071	0.044	0.052	0.16	0.060	0.091	0.070	0.064	0.089	40 %
		C _{dissolved}	0.42	0.41	0.32	0.86	0.29	0.51	0.24	0.60	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.31	0.44	45 %
	Pb	C _{DGT}	0.012	0.016	0.011	0.011	0.010	0.010	0.0098	0.018	0.012	0.013	0.010	0.0090	0.012	23 %
		C _{dissolved}	0.024	0.050	< LOQ	0.10	0.049	0.041	< LOQ	0.039	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.051	53 %
	Cr	C _{DGT}	0.0076	0.0092	0.0088	0.0080	0.0054	0.0058	0.0047	0.0052	0.0034	0.0036	0.0031	0.0029	0.0056	40 %
		C _{dissolved}	0.12	0.12	0.057	0.067	0.096	0.086	0.065	0.082	0.060	0.056	0.067	0.071	0.080	30 %
	As	C _{DGT}	0.12	0.070	0.56	0.23	0.59	0.46	0.47	0.53	0.36	0.34	0.44	0.42	0.38	44 %
		C _{dissolved}	0.26	0.27	0.27	6.4	0.29	0.30	0.27	0.30	0.28	0.26	0.27	0.30	0.79	224 %
Se	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.037	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	-	-	
	C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1.1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	-	
Sb	C _{DGT}	0.029	0.028	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.024	0.018	0.015	0.015	0.013	0.013	0.020	0.019	0.019	30 %	
	C _{dissolved}	0.025	0.025	< LOQ	0.16	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.070	111 %	

		Campaign 1		Campaign 2		Campaign 3		Campaign 4		Campaign 5		Campaign 6		Mean	RSD	
		Mar 07 – 21		May 23 – Jun 06		Jun 20 – Jul 4		Jul 25 – Aug 08		Sep 05 – 19		Nov 21 – Dec 05				
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b			
7- Ruisseau d' Arnac	Al	C _{DGT}	19	18	26	55	6.2	9.3	3.9	3.1	9.5	2.3	38	6.4	16	99 %
		C _{dissolved}	65	39	56	45	54	37	29	24	13	26	81	28	41	48 %
	Zn	C _{DGT}	1.1	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.80	0.54	0.41	0.33	0.30	0.42	0.35	1.1	1.0	0.64	53 %
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	4.2	2.6	3.6	7.2	3.4	4.1	9.1	7.9	5.2	46 %
	Ni	C _{DGT}	0.38	0.21	0.40	0.47	0.32	0.30	0.24	0.24	0.21	0.23	0.30	0.28	0.30	27 %
		C _{dissolved}	0.78	0.65	0.70	0.90	1.0	0.84	0.69	0.64	1.1	< LOQ	1.0	0.85	0.83	19 %
	Cd	C _{DGT}	0.0071	0.0041	0.0053	0.0063	0.0038	0.0034	0.0024	0.0024	0.0019	0.0019	0.0050	0.0073	0.0042	46 %
		C _{dissolved}	0.010	0.0092	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.0098	9 %
	Cu	C _{DGT}	0.32	0.24	0.34	0.45	0.34	0.18	0.19	0.18	0.22	0.29	0.50	0.23	0.29	36 %
		C _{dissolved}	1.3	0.89	1.1	1.2	1.4	1.0	1.1	0.81	0.92	0.76	1.2	11	1.9	152 %
	Pb	C _{DGT}	0.027	0.031	0.023	0.067	0.010	0.014	0.0076	0.0056	0.018	0.0054	0.048	0.015	0.023	82 %
		C _{dissolved}	0.086	0.065	0.099	0	0.10	0.085	0.060	0.070	< LOQ	< LOQ	0.11	0.077	0.089	27 %
	Cr	C _{DGT}	0.043	0.043	0.059	0.14	0.016	0.023	0.0079	0.0050	0.022	0.0042	0.082	0.020	0.038	101 %
		C _{dissolved}	0.23	0.18	0.18	0.19	0.26	0.19	0.14	0.13	0.10	0.13	0.22	0.16	0.18	26 %
	As	C _{DGT}	0.12	0.13	0.42	0.46	0.34	0.34	0.26	0.25	0.30	0.30	0.27	0.36	0.30	35 %
		C _{dissolved}	0.14	0.12	0.21	0.21	0.27	0.27	0.25	0.29	0.29	0.29	0.25	0.18	0.23	25 %
	Se	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.037	0.023	0.021	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.027	32 %
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	-
Sb	C _{DGT}	0.068	0.082	0.11	0.17	0.050	0.049	0.044	0.035	0.060	0.052	0.077	0.087	0.073	49 %	
	C _{dissolved}	0.041	0.038	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.058	0.041	0.045	20 %	

		Campaign 1		Campaign 2		Campaign 3		Campaign 4		Campaign 5		Campaign 6		Mean	RSD	
		Mar 07 – 21		May 23 – Jun 06		Jun 20 – Jul 4		Jul 25 – Aug 08		Sep 05 – 19		Nov 21 – Dec 05				
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b			
8- Auvézère	Al	C _{DGT}	7.8	9.1	130	38	1.3	0.48	0.59	0.28	0.30	0.30	8.9	1.2	17	226 %
		C _{dissolved}	39	41	200	61	62	25	< LOQ	9.1	< LOQ	< LOQ	29	32	55	102 %
	Zn	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.11	0.12	0.22	0.18	0.21	0.14	0.27	0.31	0.20	36 %
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	5.4	3.1	2.2	13	5.1	2.8	12	10	6.7	65 %
	Ni	C _{DGT}	0.21	0.20	0.46	0.31	0.21	0.21	0.13	0.13	0.081	0.084	0.16	0.15	0.19	54 %
		C _{dissolved}	0.68	0.41	1.1	0.67	1.1	0.52	0.31	1.4	0.63	< LOQ	1.2	0.62	0.78	45 %
	Cd	C _{DGT}	0.0034	0.0035	0.0062	0.0034	0.0024	0.0023	0.0021	0.0023	0.0027	0.0023	0.0022	0.0021	0.0029	40 %
		C _{dissolved}	0.0086	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.027	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.018	73 %
	Cu	C _{DGT}	0.28	0.22	0.43	0.29	0.12	0.13	0.10	0.11	0.10	0.12	0.13	0.14	0.18	57 %
		C _{dissolved}	1.0	0.66	1.8	1.0	1.2	0.75	0.60	1.1	0.57	0.39	1.1	0.89	0.92	41 %
	Pb	C _{DGT}	0.018	0.022	0.143	0.054	0.0041	0.0023	0.0048	0.0023	0.0059	0.0052	0.022	0.0057	0.024	167 %
		C _{dissolved}	0.12	0.24	0.28	0	0.20	0.13	0.046	0.17	< LOQ	< LOQ	0.17	0.11	0.16	41 %
	Cr	C _{DGT}	0.023	0.026	0.35	0.11	0.0081	0.0072	0.0037	< LOQ _{DGT}	0.0028	0.0029	0.021	0.0051	0.050	205 %
		C _{dissolved}	0.21	0.20	0.40	0.20	0.29	0.17	0.12	0.13	0.13	0.10	0.17	0.19	0.19	43 %
	As	C _{DGT}	1.4	2.2	5.9	5.7	4.1	4.1	5.0	3.8	3.5	4.0	3.1	3.4	3.8	34 %
		C _{dissolved}	1.4	1.6	3.1	3.0	3.9	4.5	3.1	3.4	2.4	2.3	3.4	3.2	3.0	30 %
Se	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	-	-	
	C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	-	
Sb	C _{DGT}	0.44	0.49	0.11	0.13	0.36	0.41	0.44	0.43	0.46	0.42	0.55	0.59	0.40	36 %	
	C _{dissolved}	0.42	0.51	0.51	0.47	0.38	0.55	0.57	0.59	0.48	0.55	0.65	0.54	0.52	14 %	

		Campaign 1		Campaign 2		Campaign 3		Campaign 4		Campaign 5		Campaign 6		Mean	RSD	
		Mar 07 – 21		May 23 – Jun 06		Jun 20 – Jul 4		Jul 25 – Aug 08		Sep 05 – 19		Nov 21 – Dec 05				
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b			
9- Vézère	Al	C _{DGT}	9.3	19	28	29	5.8	1.6	< LOQ _{DGT}	0.92	2.6	0.28	3.3	4.1	9.6	115 %
		C _{dissolved}	48	37	100	51	57	41	11	10	7.7	19	35	32	37	69 %
	Zn	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.23	0.16	0.23	0.36	0.28	0.22	0.61	0.69	0.35	56 %
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	9.6	2.4	7.2	7.3	13	5.5	17	11	9.2	51 %
	Ni	C _{DGT}	0.13	0.14	0.18	0.20	0.15	0.12	0.10	0.12	0.12	0.10	0.12	0.14	0.13	24 %
		C _{dissolved}	0.39	0.29	0.57	0.52	0.92	0.38	0.31	0.30	< LOQ	< LOQ	1.1	0.50	0.52	51 %
	Cd	C _{DGT}	0.0033	0.0039	0.0030	0.0035	0.0025	0.0020	0.0015	0.0016	0.0019	0.0014	0.0019	0.0022	0.0024	35 %
		C _{dissolved}	0.0069	0.0062	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.0065	8 %
	Cu	C _{DGT}	0.21	0.23	0.29	0.29	0.18	0.13	0.12	0.18	0.17	0.15	0.16	0.19	0.19	30 %
		C _{dissolved}	0.68	0.66	1.3	0.79	1.0	0.74	0.80	0.78	0.84	0.88	1.5	0.87	0.90	27 %
	Pb	C _{DGT}	0.015	0.036	0.048	0.049	0.017	0.0041	0.0024	0.0058	0.013	0.0046	0.010	0.011	0.018	93 %
		C _{dissolved}	0.082	0.068	0.16	0.14	0.18	0.15	0.084	0.081	0.11	0.12	0.24	0.13	0.13	39 %
	Cr	C _{DGT}	0.017	0.034	0.078	0.076	0.015	0.0067	< LOQ _{DGT}	0.0038	0.0070	0.0027	0.0071	0.0089	0.023	120 %
		C _{dissolved}	0.16	0.13	0.22	0.14	0.20	0.15	0.12	0.12	0.11	0.12	0.19	0.16	0.15	24 %
	As	C _{DGT}	0.94	1.4	2.3	3.2	1.7	1.9	2.6	2.3	2.5	3.0	1.7	1.8	2.1	31 %
		C _{dissolved}	0.71	0.79	1.2	1.2	1.5	1.6	1.6	2.0	2.0	1.8	1.5	1.2	1.4	30 %
Se	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.012	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	-	-	
	C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	-	
Sb	C _{DGT}	0.17	0.16	0.043	0.066	0.10	0.13	0.12	0.12	0.13	0.15	0.16	0.18	0.13	32 %	
	C _{dissolved}	0.14	0.12	0.17	0.16	0.15	0.13	0.17	0.15	0.14	0.17	0.16	0.14	0.15	10 %	

		Campaign 1		Campaign 2		Campaign 3		Campaign 4		Campaign 5		Campaign 6		Mean	RSD	
		Mar 07 – 21		May 23 – Jun 06		Jun 20 – Jul 4		Jul 25 – Aug 08		Sep 05 – 19		Nov 21 – Dec 05				
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b			
10- Solane	Al	C _{DGT}	3.4	14	17	81	31	75	1.3	0.34	1.2	4.3	1.0	1.7	19	150 %
		C _{dissolved}	110	35	29	100	26	27	33	23	32	43	50	26	44	66 %
	Zn	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.30	0.46	0.13	0.43	0.10	0.12	0.25	0.21	0.25	56 %
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	6.0	3.8	2.2	6.1	5.7	4.2	4.7	13	5.7	57 %
	Ni	C _{DGT}	1.1	1.1	0.67	0.83	0.66	0.70	0.16	0.19	0.16	0.15	0.32	0.29	0.53	69 %
		C _{dissolved}	2.0	1.0	1.4	1.5	1.8	0.80	0.82	0.45	< LOQ	< LOQ	1.0	0.74	1.2	43 %
	Cd	C _{DGT}	0.0074	0.0079	0.0039	0.0058	0.0054	0.0060	0.0014	0.0017	0.0018	0.0016	0.0046	0.0023	0.0041	57 %
		C _{dissolved}	0.013	0.0065	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.0095	44 %
	Cu	C _{DGT}	0.22	0.21	0.21	0.30	0.20	0.25	0.044	0.061	0.094	0.091	0.13	0.12	0.16	51 %
		C _{dissolved}	1.0	0.50	0.69	1.1	1.6	0.61	0.90	0.31	0.41	0.34	0.77	0.64	0.75	51 %
	Pb	C _{DGT}	0.0066	0.018	0.013	0.067	0.039	0.093	0.0046	0.0018	0.0045	0.0065	0.0062	0.0052	0.022	132 %
		C _{dissolved}	0.080	0.038	< LOQ	0.090	0.084	0.079	0.065	0.036	< LOQ	< LOQ	0.056	0.047	0.064	32 %
	Cr	C _{DGT}	0.013	0.041	0.067	0.27	0.12	0.26	0.0057	< LOQ _{DGT}	0.0039	0.013	0.0041	0.0056	0.073	139 %
		C _{dissolved}	0.38	0.26	0.21	0.35	0.30	0.25	0.25	0.22	0.20	0.20	0.27	0.23	0.26	22 %
	As	C _{DGT}	0.66	0.53	1.3	1.3	1.3	1.1	0.89	1.3	0.94	0.82	0.71	0.68	0.96	30 %
		C _{dissolved}	0.48	0.52	0.64	0.86	0.83	0.75	0.81	0.78	0.74	0.76	0.80	0.62	0.72	17 %
Se	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	-	-	
	C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	-	
Sb	C _{DGT}	0.44	0.38	0.056	0.063	0.35	0.27	0.20	0.25	0.28	0.22	0.31	0.28	0.26	44 %	
	C _{dissolved}	0.31	0.38	0.35	0.36	0.32	0.29	0.32	0.29	0.28	0.27	0.33	0.27	0.31	11 %	

		Campaign 1		Campaign 2		Campaign 3		Campaign 4		Campaign 5		Campaign 6		Mean	RSD	
		Mar 07 – 21		May 23 – Jun 06		Jun 20 – Jul 4		Jul 25 – Aug 08		Sep 05 – 19		Nov 21 – Dec 05				
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b			
11- Mortagne	Al	C _{DGT}	10	17	160	180	43	7.0	16	30	4.5	2.7	5.0	13	41	151%
		C _{dissolved}	12	11	16	12	15	14	16	15	21	20	53	14	18	63%
	Zn	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.49	< LOQ _{DGT}	0.24	0.25	0.27	0.13	0.18	0.22	0.25	44%
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	5.8	2.6	7.5	3.7	5.2	2.4	4.3	7.7	4.9	41%
	Ni	C _{DGT}	0.13	0.13	0.59	0.62	0.28	0.017	0.14	0.19	0.11	0.10	0.15	0.17	0.22	87%
		C _{dissolved}	0.30	0.22	0.87	0.43	0.82	0.39	0.40	0.28	< LOQ	< LOQ	0.94	0.38	0.50	53%
	Cd	C _{DGT}	0.0015	0.0017	0.0036	0.0039	0.0024	< LOQ _{DGT}	0.0016	0.0020	0.0010	< LOQ _{DGT}	0.0012	0.0014	0.0020	49%
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	-
	Cu	C _{DGT}	0.17	0.17	0.28	0.31	0.20	0.014	0.091	0.12	0.092	0.084	0.10	0.11	0.15	59%
		C _{dissolved}	5.1	0.27	0.78	0.46	1.0	0.40	0.66	0.64	0.44	0.41	1.3	0.49	1.0	132%
	Pb	C _{DGT}	0.0084	0.014	0.12	0.20	0.044	< LOQ _{DGT}	0.014	0.025	0.0071	0.0077	0.0071	0.016	0.042	146%
		C _{dissolved}	0.30	0.011	< LOQ	< LOQ	0.049	< LOQ	0.034	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.098	137%
	Cr	C _{DGT}	0.036	0.086	0.89	1.0	0.19	0.15	0.051	0.10	0.014	0.012	0.013	0.075	0.22	160%
		C _{dissolved}	0.32	0.31	0.26	0.27	0.32	0.30	0.31	0.28	0.24	0.28	0.56	0.29	0.31	27%
	As	C _{DGT}	0.71	0.72	1.7	1.6	0.78	0.021	1.2	1.4	0.95	0.83	0.93	0.89	0.98	47%
		C _{dissolved}	0.31	0.44	0.42	0.39	0.42	0.53	0.61	0.65	0.70	0.68	0.48	0.51	0.51	24%
Se	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	-	-	
	C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	-	
Sb	C _{DGT}	0.091	0.097	0.031	0.038	0.061	< LOQ _{DGT}	0.059	0.061	0.072	0.060	0.16	0.16	0.080	52%	
	C _{dissolved}	0.057	0.050	0.10	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.14	0.097	0.088	40%	

		Campaign 1		Campaign 2		Campaign 3		Campaign 4		Campaign 5		Campaign 6		Mean	RSD	
		Mar 07 – 21		May 23 – Jun 06		Jun 20 – Jul 4		Jul 25 – Aug 08		Sep 05 – 19		Nov 21 – Dec 05				
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b			
12- Rhue	Al	C _{DGT}	9.9	11	46	114	10	15.2	0.34	0.28	0.58	0.22	8.1	9.5	19	173 %
		C _{dissolved}	28	18	39	32	33	19	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	100	21	36	73 %
	Zn	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.48	0.62	0.18	0.20	0.26	0.43	0.63	0.73	0.44	48 %
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	5.0	2.3	5.4	6.7	3.5	3.0	6.4	11	5.4	49 %
	Ni	C _{DGT}	0.088	0.086	0.23	0.31	0.10	0.137	0.13	0.15	0.15	0.15	0.10	0.12	0.15	45 %
		C _{dissolved}	0.21	0.26	0.62	0.43	0.64	0.45	0.56	0.52	0.61	< LOQ	0.58	0.43	0.48	30 %
	Cd	C _{DGT}	0.0034	0.0035	0.0041	0.0059	0.0053	0.0061	0.0010	0.00093	0.0021	0.00088	0.0023	0.0027	0.0032	59 %
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	-
	Cu	C _{DGT}	0.14	0.14	0.16	0.24	0.063	0.096	0.050	0.060	0.078	0.066	0.12	0.10	0.11	51 %
		C _{dissolved}	0.34	0.42	0.77	0.88	0.79	0.69	0.84	0.48	0.53	0.44	0.82	0.80	0.65	30 %
	Pb	C _{DGT}	0.0040	0.0046	0.041	0.086	0.023	0.030	0.0018	0.0024	0.016	0.0061	0.0059	0.0064	0.019	129 %
		C _{dissolved}	0.023	0.031	0.058	0.060	0.070	0.041	0.033	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.057	0.036	0.046	35 %
	Cr	C _{DGT}	0.0073	0.0076	0.10	0.26	0.026	0.032	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.0033	0.0020	0.0072	0.0046	0.045	180 %
		C _{dissolved}	0.10	0.10	0.10	0.11	0.13	0.11	0.091	0.084	0.069	0.058	0.21	0.14	0.11	36 %
	As	C _{DGT}	0.21	0.22	0.62	0.53	0.32	0.34	0.59	0.63	0.82	0.68	0.23	0.18	0.45	49 %
		C _{dissolved}	0.13	0.16	0.20	0.19	0.23	0.34	0.52	0.67	0.72	0.76	0.26	0.21	0.37	64 %
Se	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	-	-	
	C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	-	
Sb	C _{DGT}	0.075	0.087	0.038	0.032	0.038	0.034	0.026	0.028	0.037	0.032	0.067	0.057	0.046	44 %	
	C _{dissolved}	0.034	0.029	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.052	< LOQ	0.038	31 %	

		Campaign 1		Campaign 2		Campaign 3		Campaign 4		Campaign 5		Campaign 6		Mean	RSD	
		Mar 07 – 21		May 23 – Jun 06		Jun 20 – Jul 4		Jul 25 – Aug 08		Sep 05 – 19		Nov 21 – Dec 05				
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b			
13- Sumène	Al	C _{DGT}	16	26	140	280	4.8	7.7	2.8	8.7	3.4	4.2	3.9	7.4	42	200 %
		C _{dissolved}	17	10	9.2	13	12	16	10	9.3	9.1	10	29	11	13	44 %
	Zn	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.12	0.11	0.14	0.18	0.22	0.19	0.19	0.22	0.17	25 %
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	3.5	3.0	2.1	7.1	3.3	2.6	5.0	7.9	4.3	50 %
	Ni	C _{DGT}	0.19	0.21	0.89	2.48	0.14	0.178	0.07	0.09	0.07	0.08	0.15	0.18	0.39	176 %
		C _{dissolved}	0.31	0.24	0.36	0.53	0.76	0.32	0.18	0.24	< LOQ	< LOQ	0.82	0.44	0.42	53 %
	Cd	C _{DGT}	0.0018	0.0019	0.0030	0.0051	0.0017	< LOQ _{DGT}	0.0010	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.0024	60 %
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	-
	Cu	C _{DGT}	0.15	0.16	0.18	0.35	0.072	0.053	0.047	0.041	0.057	0.062	0.075	0.086	0.11	80 %
		C _{dissolved}	0.28	0.22	0.60	0.60	0.54	0.27	0.24	0.21	< LOQ	< LOQ	0.72	0.51	0.42	46 %
	Pb	C _{DGT}	0.012	0.015	0.067	0.11	0.0068	0.0077	0.0024	0.0073	0.0037	0.0065	0.0055	0.0072	0.021	156 %
		C _{dissolved}	0.011	0.016	0.056	< LOQ	0.034	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.036	0.031	58 %
	Cr	C _{DGT}	0.076	0.073	0.47	1.0	0.031	0.046	0.0064	0.026	0.0080	0.0094	0.0063	0.013	0.15	203 %
		C _{dissolved}	0.25	0.25	0.23	0.24	0.28	0.26	0.26	0.27	0.26	0.27	0.37	0.30	0.27	14 %
	As	C _{DGT}	0.026	0.028	0.063	0.10	0.012	0.036	0.027	0.036	0.039	0.031	0.031	0.034	0.039	59 %
		C _{dissolved}	0.043	0.034	0.044	0.042	0.063	0.038	0.029	0.028	< LOQ	< LOQ	0.074	0.044	0.044	33 %
Se	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	-	-	
	C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	-	
Sb	C _{DGT}	0.033	0.035	0.020	0.078	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.013	0.012	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.021	0.018	0.029	76 %	
	C _{dissolved}	0.0054	0.031	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.018	99 %	

		Campaign 1		Campaign 2		Campaign 3		Campaign 4		Campaign 5		Campaign 6		Mean	RSD	
		Mar 07 – 21		May 23 – Jun 06		Jun 20 – Jul 4		Jul 25 – Aug 08		Sep 05 – 19		Nov 21 – Dec 05				
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b			
14- Lander	Al	C _{DGT}	0.78	1.0	14	8.6	25	7.0	2.2	1.9	0.93	0.70	4.9	2.2	5.8	126%
		C _{dissolved}	240	66	24	97	21	14	8.9	10	< LOQ	5.9	790	110	126	183%
	Zn	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	1.0	0.49	0.80	0.89	1.2	1.4	1.3	0.58	0.96	34%
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	8.6	11	10	12	14	9.4	13	20	12	30%
	Ni	C _{DGT}	0.52	0.44	0.90	0.85	0.91	0.63	0.65	0.70	0.47	0.54	0.60	0.57	0.65	25%
		C _{dissolved}	2.1	1.5	1.8	2.2	2.4	2.3	2.2	2.1	1.8	1.9	5.5	2.4	2.3	44%
	Cd	C _{DGT}	0.0020	0.0018	0.0014	0.0015	0.0031	0.0015	0.0011	0.0012	0.0015	0.0015	0.0017	0.0015	0.0017	31%
		C _{dissolved}	0.0063	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	-
	Cu	C _{DGT}	0.31	0.29	0.39	0.37	0.48	0.25	0.34	0.37	0.42	0.53	0.37	0.32	0.37	22%
		C _{dissolved}	1.8	1.5	1.5	1.7	1.7	2.4	1.9	1.8	2.0	1.7	4.7	2.7	2.1	43%
	Pb	C _{DGT}	0.0050	0.0039	0.013	0.016	0.074	0.024	0.010	0.010	0.0086	0.0088	0.017	0.0064	0.016	116%
		C _{dissolved}	0.12	0.055	0.051	0.089	0.071	0.21	0.089	0.085	0.13	0.11	0.24	0.079	0.11	53%
	Cr	C _{DGT}	0.010	0.011	0.045	0.045	0.086	0.028	0.0093	0.010	0.0069	0.0069	0.014	0.0073	0.023	104%
		C _{dissolved}	0.54	0.36	0.34	0.32	0.34	0.29	0.27	0.27	0.22	0.27	1.5	0.51	0.44	80%
	As	C _{DGT}	0.87	1.0	1.3	1.8	0.94	0.92	1.5	1.5	1.7	1.0	1.6	1.6	1.3	26%
		C _{dissolved}	0.75	0.76	1.5	1.6	2.0	2.6	2.6	2.8	2.6	2.4	1.1	1.3	1.8	42%
Se	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	-	-	
	C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	-	
Sb	C _{DGT}	0.065	0.066	0.079	0.068	0.036	0.042	0.072	0.069	0.11	0.073	0.076	0.086	0.070	26%	
	C _{dissolved}	0.061	0.061	0.084	0.11	< LOQ	< LOQ	0.091	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10	0.091	20%	

		Campaign 1		Campaign 2		Campaign 3		Campaign 4		Campaign 5		Campaign 6		Mean	RSD	
		Mar 07 – 21		May 23 – Jun 06		Jun 20 – Jul 4		Jul 25 – Aug 08		Sep 05 – 19		Nov 21 – Dec 05				
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b			
15- Jordanne	Al	C _{DGT}	6.2	8.7	240	370	ND	ND	9.2	3.4	2.9	2.9	24	49	72	178 %
		C _{dissolved}	8.3	9.5	6.0	13	9.3	8.4	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	15	8.8	10	30 %
	Zn	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	ND	ND	0.40	0.33	0.24	0.30	0.45	0.60	0.39	33 %
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	3.2	6.0	4.7	2.7	8.5	5.3	8.5	9.2	6.0	42 %
	Ni	C _{DGT}	0.039	0.042	0.19	0.23	ND	ND	0.042	0.033	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.088	0.063	0.090	83 %
		C _{dissolved}	3.0	0.29	< LOQ	0.17	0.081	0.54	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.40	< LOQ	0.74	149 %
	Cd	C _{DGT}	0.0022	0.0026	0.0090	0.0110	ND	ND	0.0027	0.0021	0.0019	0.0018	0.0020	0.0041	0.0040	83 %
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	-
	Cu	C _{DGT}	0.13	0.13	0.30	0.38	ND	ND	0.042	0.031	0.055	0.055	0.065	0.086	0.13	93 %
		C _{dissolved}	0.23	0.17	0.20	0.41	0.13	0.50	0.29	0.21	< LOQ	< LOQ	0.52	< LOQ	0.30	49 %
	Pb	C _{DGT}	0.0060	0.0074	0.19	0.41	ND	ND	0.0081	0.0027	0.0052	0.0048	0.0081	0.043	0.068	195 %
		C _{dissolved}	0.016	0.015	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.060	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.061	< LOQ	0.038
	Cr	C _{DGT}	0.0070	0.012	0.10	0.14	ND	ND	0.0052	< LOQ _{DGT}	0.0019	0.0017	0.0086	0.016	0.033	157 %
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.04	0.02	0.029	32 %
	As	C _{DGT}	0.11	0.14	0.31	0.45	ND	ND	0.24	0.21	0.19	0.19	0.17	0.14	0.21	46 %
		C _{dissolved}	0.071	0.054	0.064	0.081	0.10	0.12	0.14	0.14	0.15	0.12	0.084	0.085	0.10	32 %
Se	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	ND	ND	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	-	-	
	C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	-	
Sb	C _{DGT}	0.047	0.047	0.10	0.14	ND	ND	0.018	0.016	0.021	0.017	0.026	0.020	0.046	94 %	
	C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	-	

		Campaign 1		Campaign 2		Campaign 3		Campaign 4		Campaign 5		Campaign 6		Mean	RSD	
		Mar 07 – 21		May 23 – Jun 06		Jun 20 – Jul 4		Jul 25 – Aug 08		Sep 05 – 19		Nov 21 – Dec 05				
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b			
16- Cère	Al	C _{DGT}	13	1.8	28	6.2	27	170	20	1.3	0.91	1.2	3.7	1.9	23	206 %
		C _{dissolved}	19	13	12	17	21	10	12	< LOQ	5.6	< LOQ	34	10	15	53 %
	Zn	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	1.4	1.0	0.91	1.1	1.3	0.57	0.75	0.77	0.63	0.64	0.91	32 %
		C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	6.4	4.9	15	6.6	12	6.8	10	10	8.9	38 %
	Ni	C _{DGT}	0.25	0.23	0.16	0.22	0.21	0.21	0.28	0.21	0.28	0.28	0.15	0.13	0.22	23 %
		C _{dissolved}	0.60	0.45	0.18	0.37	0.60	1.0	1.1	0.59	1.0	0.73	0.42	0.43	0.61	45 %
	Cd	C _{DGT}	0.0022	0.0016	0.0022	0.0031	0.0029	0.0036	0.0117	0.0032	0.0013	0.0013	0.0013	< LOQ _{DGT}	0.0031	95 %
		C _{dissolved}	0.0056	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	-
	Cu	C _{DGT}	0.22	0.18	0.24	0.20	0.25	0.38	0.38	0.25	0.35	0.33	0.16	0.13	0.25	33 %
		C _{dissolved}	0.77	1.0	0.76	0.63	0.73	1.2	2.1	1.3	1.7	1.8	0.89	0.90	1.1	42 %
	Pb	C _{DGT}	0.019	0.0044	0.056	0.0085	0.074	0.17	0.066	0.0092	0.010	0.0092	0.0092	0.0059	0.037	133 %
		C _{dissolved}	0.13	0.22	0.24	0.059	0.062	0.039	0.099	0.045	0.070	< LOQ	0.046	0.25	0.12	73 %
	Cr	C _{DGT}	0.023	0.0080	0.039	0.013	0.058	0.099	0.090	0.0085	0.011	0.0088	0.0061	0.0042	0.031	110 %
		C _{dissolved}	0.11	0.085	0.057	0.069	0.082	0.27	1.4	0.086	0.19	0.20	0.10	0.19	0.23	156 %
	As	C _{DGT}	0.72	0.73	1.6	1.5	1.2	1.2	1.4	1.4	1.8	1.6	1.3	0.94	1.3	27 %
		C _{dissolved}	0.63	0.55	0.62	0.66	0.78	1.2	1.9	2.0	1.8	1.7	0.56	0.77	1.1	54 %
Se	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	-	-	
	C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	-	
Sb	C _{DGT}	0.062	0.064	0.051	0.032	0.056	0.050	0.062	0.065	0.10	0.11	0.071	0.059	0.065	32 %	
	C _{dissolved}	0.040	0.036	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.086	0.10	0.11	0.11	0.042	0.049	0.071	46 %	

		Campaign 1		Campaign 2		Campaign 3		Campaign 4		Campaign 5		Campaign 6		Mean	RSD	
		Mar 07 – 21		May 23 – Jun 06		Jun 20 – Jul 4		Jul 25 – Aug 08		Sep 05 – 19		Nov 21 – Dec 05				
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b			
17- Riou Mort	Al	C _{DGT}	24	15	95	390	13	3.9	2.7	3.6	2.4	2.8	2.1	1.7	46	240 %
		C _{dissolved}	28	33	25	ND	34	43	43	34	39	36	25	23	33	22 %
	Zn	C _{DGT}	250	290	0.32	0.67	350	400	590	320	1.8	2.0	460	440	259	81 %
		C _{dissolved}	320	240	< LOQ	ND	310	430	450	890	170	170	570	1000	455	63 %
	Ni	C _{DGT}	4.7	5.6	1.2	2.6	7.5	8.5	9.2	5.1	7.5	6.0	5.2	4.7	5.6	41 %
		C _{dissolved}	11	6.0	11	ND	12	19	16	29	6.3	31	4.1	4.3	14	69 %
	Cd	C _{DGT}	5.3	6.3	3.3	4.1	11	13	20	9.2	13	11	12	11	9.9	47 %
		C _{dissolved}	5.4	3.5	4.0	ND	7.1	11	13	23	23	16	6.8	19	12	62 %
	Cu	C _{DGT}	0.76	0.71	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.86	0.82	1.7	0.93	1.2	0.82	0.61	0.57	0.89	36 %
		C _{dissolved}	1.7	4.7	1.6	ND	2.2	5.2	2.9	2.8	5.0	2.9	2.3	2.5	3.1	42 %
	Pb	C _{DGT}	0.82	0.34	2.1	4.5	0.21	0.060	0.052	0.059	0.031	0.034	0.083	0.043	0.70	192 %
		C _{dissolved}	0.13	0.62	0.19	ND	0.29	0.47	0.30	0.35	0.39	0.40	0.11	0.20	0.31	49 %
	Cr	C _{DGT}	0.028	0.015	3.7	4.6	0.011	0.0046	0.0021	0.0025	0.0023	0.0020	0.0031	0.0029	0.70	233 %
		C _{dissolved}	0.11	0.18	0.11	ND	0.11	0.16	0.22	0.17	0.14	0.29	0.18	0.11	0.16	35 %
	As	C _{DGT}	2.3	2.0	0.06	0.06	0.029	0.026	3.2	3.0	3.1	2.8	3.0	3.4	1.9	75 %
		C _{dissolved}	2.6	2.2	3.2	ND	3.4	4.4	4.5	4.1	5.8	4.2	4.3	3.5	3.8	26 %
Se	C _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	0.018	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	< LOQ _{DGT}	-	-	
	C _{dissolved}	< LOQ	< LOQ	< LOQ	ND	< LOQ	0.54	0.51	0.66	0.72	0.51	0.41	0.48	0.55	20 %	
Sb	C _{DGT}	0.22	0.24	0.58	0.68	0.013	0.013	1.6	1.4	0.63	0.48	0.35	0.37	0.55	90 %	
	C _{dissolved}	0.69	0.50	1.0	ND	1.4	2.5	4.7	30	0.57	5.8	0.53	0.42	4.3	198 %	

Annexe IV.1: Article publié en juillet 2020 dans la revue *Techniques Sciences Méthodes* : « Reminéralisation des petits captages d'eau potable : contribution à l'élimination de l'aluminium d'origine naturelle ».

Reminéralisation des petits captages d'eau potable : contribution à l'élimination de l'aluminium d'origine naturelle

Remineralization of small water intakes: contribution to the elimination of natural aluminum

■ J. ROUGERIE¹, F. BORDAS^{1*}, R. BUZIER¹, V. ROBIN¹, P. FONDANÈCHE¹, M. RATEAU², L. BOULP³, G. GUIBAUD¹

¹ Université de Limoges – Laboratoire Peirene – Limoges

² Délégation Atlantique-Dordogne – Agence de l'eau Adour-Garonne – Saint-Pantaléon-de-Larche

³ Département des services publics de l'eau et des entreprises – Agence de l'eau Adour-Garonne – Toulouse

Mots-clés :

Aluminium
Petits captages
Eau potable
Neutralisation
Reminéralisation

RÉSUMÉ

L'étude porte sur des petits captages de subsurface utilisés pour l'alimentation en eau potable (production < 10 m³/j) situés en moyenne montagne, sur l'ouest du Massif central français. Les eaux sont captées entre 1 et 3 m de profondeur dans les altérites. En raison du contexte géologique de socle, ces eaux sont très agressives (pH ≤ 5,5, conductivité électrique ≤ 62 µS/cm à 25 °C) et peuvent contenir naturellement des teneurs en aluminium dépassant la référence de qualité du Code de la santé publique français fixée à 200 µg/L (valeurs ponctuellement supérieures à 2000 µg/L). Dans ce contexte, des traitements simples à mettre en œuvre et à exploiter tels que la neutralisation ou la reminéralisation par filtration sur calcaire terrestre ou maërl sont étudiés. Ces traitements sont adaptés à la correction de l'agressivité des eaux et, compte tenu de la faible solubilité de l'aluminium pour des pH proches de la neutralité, ils peuvent également contribuer à son élimination par précipitation et piégeage dans le massif filtrant. Cette étude montre que les pH atteints par l'eau traitée après neutralisation sur calcaire terrestre ou sur maërl sont trop élevés (pH ≥ 8) pour assurer une élimination suffisante de l'aluminium. La reminéralisation permet quant à elle d'éliminer la quasi-totalité de l'aluminium (84 à > 98%) pour des pH de l'eau traitée compris entre 7,0 et 7,3, quel que soit le matériau filtrant utilisé. Le suivi du lavage d'un filtre montre qu'il se révèle efficace vis-à-vis de l'élimination de l'aluminium retenu dans le filtre, car il est faiblement lié au matériau filtrant, du fait de son piégeage majoritaire par précipitation. Une fréquence de lavage et/ou de regarnissage des filtres adaptée sera alors nécessaire pour limiter le risque de relargage d'aluminium dans les réseaux de distribution.

Keywords:

Aluminium
Small water intakes
Drinking water
Neutralization
Remineralization

ABSTRACT

For this study, small subsurface intakes (production < 10 m³/d) for the supply of drinking water located in the low mountains in the west of the French Massif central are considered. The waters are collected between 1 and 3 meters deep in the alterite layers. Due to the geological context of crystalline bedrock, they are naturally very aggressive (pH ≤ 5.5, conductivity ≤ 62 µS/cm at 25 °C) and their concentrations of dissolved aluminum regularly exceed the French quality of 200 µg/L (sometimes higher than 2000 µg/L). In this context, simple treatments should be implemented. The neutralization or remineralization treatments by filtration on terrestrial limestone or maerl are studied. These treatments are suitable to correct the aggressiveness of water and they can also contribute to aluminum removal by precipitation due to its low solubility for pH close to neutrality. This study shows that the pH reached by treated water after neutralization on both terrestrial limestone and maerl are too high (pH ≥ 8) to ensure suitable removal of aluminum. Remineralization can remove between 84 and > 98% of the aluminum when pH of the treated water is set in the range from 7.0 to 7.3, regardless of the filter material used. The monitoring of the filters washing shows that the removal of precipitated aluminum is effective, but it also shows that aluminum is weakly bound to the filtering material, due to a main removal by precipitation. A frequency of washing and/or relining of the filters should be adapted to limit the risk of the aluminum release in the distribution networks.

Introduction

Sur la frange ouest du Massif central français, en moyenne montagne, les eaux de subsurface sont captées dans les premiers mètres d'altérites formées à partir du socle cristallin pour l'alimentation en eau potable. Ces eaux sont très acides (pH ≤ 5,5) et faiblement minéralisées (conductivité électrique ≤ 62 µS/cm à 25 °C). Elles sont donc naturellement très agressives et peuvent entraîner

des problèmes de corrosion des installations et des réseaux de distribution. De plus, des contraintes naturelles (par exemple : processus redox dans les zones humides) ou anthropiques (par exemple : rotation trop rapide des plantations forestières) peuvent fortement modifier les propriétés des sols bruns acides développés sur le socle cristallin. Leur dénaturation peut augmenter la mobilité de l'aluminium naturellement présent et entraîner sa libération [GUIBAUD et AYELE, 1997], ce qui peut contaminer les ressources en eau de façon régulière ou

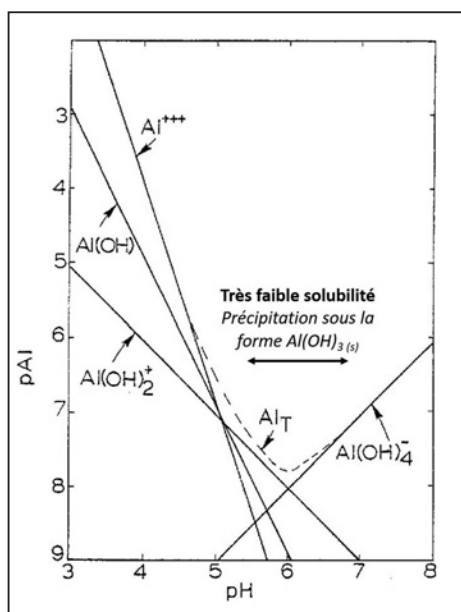
* Auteur correspondant – Courriel : francois.bordas@unilim.fr

ponctuelle [GUIBAUD et GAUTHIER, 2003]. Dans les eaux naturelles, l'aluminium peut exister sous de nombreuses espèces chimiques et sa solubilité dépend principalement du pH et de la concentration en ligands du milieu [SPOSITO, 1995]. L'aluminium est très peu soluble entre pH 5,5 et 7,0 où il précipite sous la forme $Al(OH)_{3(s)}$ [DRISCOLL et SCHECHER, 1990] (figure 1) bien que, dans les eaux naturelles, des ligands tels que la matière organique [DRISCOLL, 1985] ou les ions fluorures [HEM, 1968] peuvent contribuer à son maintien en solution sous forme de complexes. Les concentrations en aluminium dissous enregistrées au niveau des captages ciblés varient entre 150 et 600 $\mu\text{g/L}$ [BUZIER et al., 2016] et cette étude montre qu'elles peuvent ponctuellement dépasser 2 000 $\mu\text{g/L}$.

L'exposition à l'aluminium peut augmenter le facteur de risque pour certaines maladies comme celle d'Alzheimer [EXLEY, 2013]. L'eau de consommation est en temps normal une source d'exposition mineure à cet élément pour l'homme. En effet, en respectant la référence de qualité fixée en France à 200 $\mu\text{g/L}$ ([ARRÊTÉ DU 11/01/07], Code de la santé publique), la part d'aluminium apportée par la boisson, par rapport à l'apport général, représente 3 % de la dose hebdomadaire tolérable (DHT) fixée à 1 mg/kg de corps humain par l'Autorité européenne de sécurité des aliments [EFSA, 2008]. Cependant, au niveau des captages les plus contaminés, l'apport en aluminium peut atteindre ponctuellement près de 30 % de la DHT. Cette surexposition à l'aluminium, même ponctuelle, va à l'encontre des

préconisations des autorités sanitaires françaises qui recommandent de « poursuivre les efforts afin de réduire les contaminations et les expositions » [ANSES, 2011]. Ces dérives de qualité de la ressource en eau dans la zone étudiée posent un problème de gestion et de remédiation, car l'habitat est dispersé et chaque hameau possède souvent son propre captage d'eau potable distribuée sans traitement, à l'exception parfois d'une désinfection au chlore. Dans ce contexte de petits captages, alimentant 10 à 120 habitants permanents et représentant une production journalière inférieure à 10 m^3 , seuls des traitements simples à exploiter et peu onéreux peuvent être envisagés pour corriger les dérives de qualité constatées. Ainsi, des traitements tels que la neutralisation ou la reminéralisation par filtration sur matériau alcalino-terreux (par exemple calcaire terrestre ou maërl) semblent pertinents à étudier. En effet, ils permettent la mise à l'équilibre calco-carbonique de l'eau en rehaussant son pH, sa dureté, son alcalinité et corrigent ainsi son agressivité. De plus, compte tenu de la faible solubilité de l'aluminium pour des pH proches de la neutralité (figure 1), ils pourraient contribuer à son élimination par précipitation.

Cette étude a pour objectif d'étudier, dans un premier temps, le devenir de l'aluminium lors d'une simple neutralisation, car il s'agit du traitement le plus simple à mettre en œuvre et à exploiter au niveau des petits captages ciblés. Un traitement plus poussé de reminéralisation, avec injection préalable de CO_2 , est ensuite appliqué compte tenu de la teneur initiale relativement faible des eaux étudiées en CO_2 libre (généralement inférieure à 100 mg/L). Parmi les matériaux alcalino-terreux disponibles, le maërl reste localement utilisé, mais le calcaire terrestre se révèle comme un matériau plus durable en raison de l'interdiction d'exploitation du maërl en grande quantité [LOI N° 2009-967 du 3 août 2009 de programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'environnement]. L'efficacité de ces deux matériaux vis-à-vis de l'élimination de l'aluminium est donc comparée. Afin d'apporter des informations quant à l'exploitation d'une potentielle unité de traitement, le devenir de l'aluminium retenu par le matériau filtrant est étudié lors d'un lavage à l'échelle pilote en laboratoire ainsi que sur une unité de traitement existante.



$pAl = -\log [Al]$; Al_T = aluminium total.
Figure 1. Solubilité de l'aluminium en équilibre avec $Al(OH)_{3(s)}$ (d'après DRISCOLL et SCHECHER [1990])

1. Matériels et méthodes

1.1. Procédures analytiques

L'ensemble des procédures analytiques suit les recommandations de RODIER et al. [2016]. Pour chaque expérience réalisée en laboratoire, les paramètres suivants

sont mesurés sur l'eau brute et l'eau traitée : pH (WTW pH-mètre pH 197-S), conductivité électrique à 25 °C (WTW conductimètre LF 197), titre alcalimétrique complet (TAC), titre hydrométrique (TH), [Al] total et [Al] dissous (obtenu après filtration sur filtre en polycarbonate 0,2 µm). Dans le cadre des lavages, la turbidité (turbidimètre Hach 2100 Q), [Al] total et [Al] dissous sont mesurés dans les eaux de lavage. Pour ces échantillons, la concentration en aluminium total est obtenue après minéralisation assistée par micro-ondes (Anton Paar Multiwave GO). Un volume d'échantillon de 10 mL est mélangé à 6 mL d'HNO₃ (65 %, Prolabo) et 3 mL d'HCl (37 %, Prolabo) avant d'être chauffé à 175 ± 10 °C, sous pression contrôlée, pendant 40 min. L'ensemble des échantillons est acidifié à 2 % (V/V) en HNO₃ (69 %, AR grade Fisher Chemical) avant l'analyse des éléments aluminium, magnésium et calcium en spectrométrie d'émission atomique à plasma micro-ondes (MP-AES 4100, Agilent). Pour les expériences réalisées en duplicat, les résultats sont exprimés sous la forme moyenne ± écart type. Une incertitude analytique standard de 10 %, basée sur des tests de reproductibilité conduits au laboratoire, est appliquée pour les autres expériences.

1.2. Présentation du pilote de laboratoire et des eaux étudiées

Le devenir de l'aluminium lors d'une neutralisation et d'une reminéralisation est étudié en laboratoire par filtration sur calcaire terrestre ou maërl à 18 ± 2 °C. Le calcaire terrestre et le maërl présentent respectivement une granulométrie de 1,8 à 2,5 mm et de 2 à 4 mm ainsi qu'un pourcentage massique en magnésium de 1 et 10 %. Le pilote utilisé est constitué de deux colonnes en verre possédant une hauteur effective de 38,1 ± 0,5 cm,

un diamètre intérieur de 3,82 ± 0,02 cm et remplies avec 436 ± 3 cm³ de matériau filtrant (volume apparent). La macroporosité mesurée est respectivement de 40 et 44 % pour le calcaire terrestre et le maërl. Chacune des colonnes est alimentée en mode ascendant, afin de limiter les chemins préférentiels, par une pompe péristaltique (Ismatec) permettant de contrôler le débit et donc le temps de contact avec le matériau filtrant.

Les eaux utilisées en laboratoire sont prélevées au niveau de quatre captages de la zone considérée sur la frange ouest du Massif central référencés A, B, C et D. Un test *in situ* est réalisé au niveau d'un cinquième captage (référéncé X). Leurs caractéristiques physico-chimiques sont indiquées dans le *tableau I*. Les eaux de ces différents captages présentent des paramètres de minéralisation du même ordre de grandeur ; elles sont acides (pH compris entre 4,5 et 5,5), très douces (titre hydrométrique (TH) et titre alcalimétrique complet (TAC) inférieurs à 0,7 °f) et très agressives (indice de saturation au CaCO₃ (I_s) compris entre -5,9 et -6,7 ; avec $I_s = \text{pH}_{\text{mesuré}} - \text{pH}_{\text{saturation}}$, sachant que si $I_s < 0$, l'eau est agressive ; si $I_s > 0$, l'eau est entartrante et si $I_s = 0$, l'eau est à l'équilibre calco-carbonique). Ces eaux diffèrent par leur teneur moyenne en aluminium variant d'une centaine de µg/L à près de 2 mg/L. Leur concentration en aluminium dissous est généralement peu ou non significativement différente de leur teneur totale pourtant parfois très élevée. Ce phénomène peut s'expliquer par le pH faible des eaux qui limite la précipitation de l'aluminium et par la présence de complexes (par exemple avec la matière organique présente entre 0,5 et 2 mgC/L suivant les captages) qui peuvent contribuer à son maintien en solution. Il n'est également pas à exclure qu'une partie de l'aluminium appelé « dissous » soit sous une forme colloïdale fine (< 0,2 µm). Les eaux prélevées sont

	Captage A	Captage B	Captage C	Captage D	Captage X	Unité de traitement
pH	5,1 ± 0,1	4,8 ± 0,2	5,0 ± 0,2	4,6 ± 0,1	5,5 ± 0,2	5,4 ± 0,1
CE à 25 °C (µS/cm)	28 ± 2	24 ± 2	27 ± 2	62 ± 2	40 ± 5	107 ± 2
TAC (°f)	0,4 ± 0,2	0,3 ± 0,2	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,5 ± 0,1	NM
TH (°f)	0,30 ± 0,06	0,24 ± 0,02	0,36 ± 0,06	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,1	NM
[Al] total (µg/L)	280 ± 130	430 ± 20	220 ± 50	1900 ± 600	260 ± 60	77 ± 2
[Al] dissous (µg/L)	260 ± 120	380 ± 30	190 ± 60	1900 ± 600	250 ± 50	50 ± 5
COD (mg/L)	1,4 ± 0,8	1,2 ± 0,5	2 ± 1	2 ± 1	0,5 ± 0,1	NM
[F ⁻] (µg/L)	73 ± 3	50 ± 5	48 ± 7	170 ± 10	NM	NM

CE : conductivité électrique ; COD : carbone organique dissous ; NM : non mesuré ; TAC : titre alcalimétrique complet ; TH : titre hydrométrique. Les écarts types représentent les variations observées sur la période de suivi.

Tableau I. Caractéristiques physico-chimiques des eaux prélevées au niveau des cinq captages ciblés et de la ressource de l'unité de traitement étudiée

stockées à 4 ± 2 °C dans l'obscurité dans des bidons en polyéthylène haute densité maintenus fermés jusqu'à leur utilisation en laboratoire.

1.3. Étude du devenir de l'aluminium lors d'une neutralisation et d'une reminéralisation

1.3.1. Filtration sur calcaire terrestre

L'influence du temps de contact sur l'abattement de l'aluminium lors d'une neutralisation par filtration sur calcaire terrestre est tout d'abord étudiée en duplicat à partir de l'eau du captage A. Pour cela, des temps de contact de 10, 20, 30, 40 et 50 min sont appliqués. Par la suite, un temps de contact de 30 min est utilisé. Il s'agit de celui classiquement mis en place au niveau des unités de traitement pour ce type d'eau tout en offrant un abattement de l'aluminium similaire aux autres temps de contact. L'influence de la qualité de l'eau brute sur l'abattement de l'aluminium est ensuite étudiée (en duplicat) en considérant successivement l'eau des quatre captages A, B, C et D. Enfin, un traitement par reminéralisation est réalisé en dopant l'eau brute du captage A en CO₂ par bullage avant sa neutralisation. Ce traitement plus poussé permet d'imposer différentes valeurs de pH à l'eau traitée en faisant varier la quantité de CO₂ injectée (de l'ordre de 10 à 130 mg/L). Les pH de l'eau reminéralisée ciblés sont compris entre 6,8 et 7,9.

1.3.2. Filtration sur maërl

Des tests sont également réalisés avec le maërl. Le même temps de contact de 30 min utilisé pour le calcaire terrestre est conservé pour faciliter la comparaison de l'efficacité des deux matériaux vis-à-vis de l'élimination de l'aluminium. L'influence de la qualité de l'eau brute (étudiée en duplicat à partir de l'eau des quatre captages A, B, C et D) et de plusieurs conditions de reminéralisation sur l'abattement de l'aluminium est étudiée en laboratoire. La reminéralisation est réalisée sur l'eau du captage A en appliquant différents taux d'injection en CO₂ (de l'ordre de 30 à 400 mg/L). Les pH de l'eau reminéralisée ciblés sont compris entre 7,0 et 8,0.

1.4. Étude du devenir de l'aluminium retenu dans les filtres

1.4.1. Étude d'un lavage sur pilote en laboratoire

Afin d'étudier le devenir de l'aluminium piégé dans les filtres, un test de longue durée est réalisé. Une neutralisation par filtration sur maërl est effectuée pendant 15 jours *in situ* au niveau du captage X afin que les deux colonnes utilisées accumulent de l'aluminium. Une partie du maërl de l'une d'entre elles est ensuite récupérée en « entrée », dans la partie « intermédiaire » et en

« sortie » de la colonne pour être analysée par spectrométrie de fluorescence des rayons X (SFX) à dispersion d'énergie (ED-XRF Spectro-XEPOS, Xep05). Le maërl de l'autre colonne subit un rétrolavage simultané à l'air et à l'eau du robinet en laboratoire. Pour cela, le maërl est transféré dans une colonne plus haute pour permettre l'expansion du lit filtrant lors du lavage. Les débits d'air et d'eau sont fixés (mais non mesurés) pour assurer un brassage maximal du matériau, tout en empêchant son départ du pilote. Les eaux de lavage sont entièrement récupérées par aliquote d'1 L afin de réaliser un bilan matière de l'aluminium éliminé en fonction du nombre de volumes de pore passés.

1.4.2. Suivi d'un lavage et d'un redémarrage *in situ*

Le lavage et le redémarrage d'un filtre sont suivis sur une unité de neutralisation par filtration sur maërl en fonctionnement (capacité nominale de 70 m³/h). Aucune unité n'existant sur la zone concernée, le suivi a été réalisé sur un autre site dont la ressource possède des paramètres de minéralisation similaires aux autres captages étudiés (pH et conductivité électrique respectivement proches de 5,4 et 110 µS/cm), mais qui ne présente pas de problématique spécifique vis-à-vis de l'aluminium (*tableau I*). Elle présente néanmoins une teneur en aluminium de l'ordre de 70 µg/L. Le filtre possède une surface de 12 m² et une épaisseur de lit filtrant de l'ordre de 50 cm. Un temps de contact proche de 10 min est appliqué et un piégeage de l'aluminium compris entre 42 et 66 % de la quantité initiale est observé. Le lavage du filtre se compose d'une étape de détassage à l'air (60 s), suivi d'un mélange air/eau filtrée (120 s) et d'une dernière étape de lavage à l'eau filtrée (340 m³/h pendant 800 s). Des prélèvements d'eau de lavage sont réalisés lors des deux dernières étapes à des pas de temps réguliers pour évaluer l'efficacité du lavage sur l'élimination de l'aluminium retenu par le filtre. Lors du redémarrage, des prélèvements d'eau filtrée sont réalisés régulièrement pendant 80 min.

2. Résultats et discussion

2.1. Devenir de l'aluminium lors d'une neutralisation par filtration sur calcaire terrestre

2.1.1. Influence du temps de contact

Lors de la neutralisation de l'eau du captage A par filtration sur calcaire terrestre, l'eau traitée n'atteint pas l'équilibre calco-carbonique et reste légèrement agressive (I_s de l'ordre de -0,5) avec un pH de 8, un TAC de 5,8 à 6,0 °f et un TH de 3,8 à 4,3 °f, quel que soit le temps de contact appliqué. En effet, une importante augmentation de ces paramètres est obtenue dès

10 min de temps de contact et les temps de contact plus élevés (20, 30, 40 et 50 min) ne permettent au mieux qu'une très légère augmentation (< 15%).

Le temps de contact semble également avoir peu d'influence sur les concentrations en aluminium dans l'eau neutralisée au-delà de 10 min. En effet, quel que soit le temps de contact appliqué, un abattement oscillant entre 15 et 40% est obtenu aussi bien pour l'aluminium dissous que particulaire. L'élimination de l'aluminium est limitée par le pH de l'eau neutralisée qui reste constant et proche de 8 quel que soit le temps de contact.

Pour la suite des manipulations, un temps de contact de 30 min est sélectionné. Il s'agit de celui classiquement mis en place au niveau des unités de traitement pour ce type d'eau tout en offrant un abattement de l'aluminium similaire aux autres temps de contact.

2.1.2. Influence de la qualité de l'eau brute

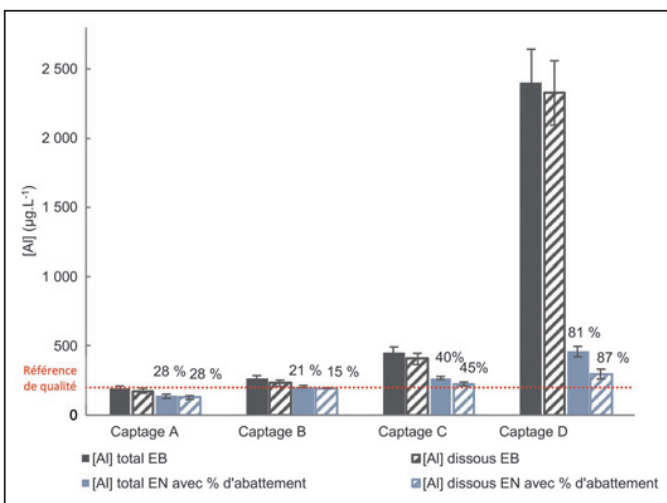
Pour l'ensemble des quatre eaux filtrées sur calcaire terrestre, l'équilibre calco-carbonique n'est pas totalement atteint. Les eaux traitées restent légèrement agressives avec un I_3 compris entre -0,1 et -0,5 et présentent un pH compris entre 7,95 et 8,02. La figure 2 montre que l'abattement de l'aluminium diminue avec la teneur initiale en aluminium, conformément au piégeage par précipitation suspecté. Les abattements de l'aluminium total et dissous sont du même ordre de grandeur, ce qui montre que la colonne permet également la rétention de l'aluminium particulaire. Des abattements de l'ordre de 80% sont observés sur l'eau du captage D qui présentait initialement la plus forte teneur en aluminium (2 à 2,5 mg/L). Néanmoins, la filtration sur calcaire ter-

restre ne mène pas à une élimination suffisante de l'aluminium permettant de respecter systématiquement la référence de qualité de 200 $\mu\text{g/L}$.

Dans les conditions testées (temps de contact de 30 min), la neutralisation par filtration sur calcaire terrestre ne permet donc pas d'atteindre l'équilibre calco-carbonique des eaux. De plus, les pH obtenus après neutralisation sont trop élevés pour un abattement optimum de l'aluminium. En effet, des pH supérieurs à 7,5 limitent sa précipitation en favorisant sa présence sous sa forme anionique soluble $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (figure 1). Pour améliorer l'élimination de l'aluminium, les effets d'une reminéralisation par dopage en CO_2 sont étudiés afin d'obtenir des valeurs de pH de l'eau traitée plus faibles et donc plus favorables à une précipitation de l'aluminium.

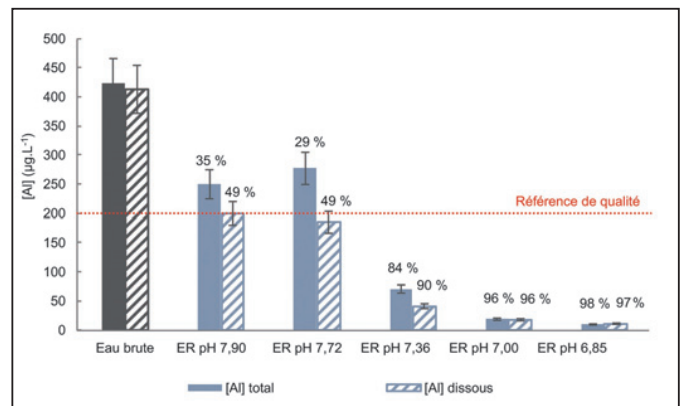
2.2. Devenir de l'aluminium lors d'une reminéralisation par filtration sur calcaire terrestre

Le couplage dopage en CO_2 /filtration sur calcaire terrestre permet d'augmenter le TAC et le TH de l'eau traitée et de contrôler son pH. Les tests de reminéralisation réalisés sur l'eau du captage A (figure 3) montrent que la baisse du pH en sortie favorise bien la rétention de l'aluminium dans la colonne. La référence de qualité de l'aluminium est largement respectée pour des pH inférieurs ou égaux à 7,36 (entre 6,85 et 7,36). Cette gamme de pH permet d'éliminer 84 à 98% de l'aluminium dissous et particulaire. La similitude entre la gamme de pH optimale d'élimination et celle de précipitation (figure 1) laisse donc supposer un piégeage de l'aluminium majoritairement par précipitation. Cependant, la présence d'un autre mécanisme d'élimination de l'aluminium pouvant se produire de manière concomitante à la précipitation comme un piégeage par adsorption (par exemple sur le biofilm développé ou sur de la matière organique de la ressource fixée à la surface du matériau



EB : eau brute ; EN : eau neutralisée.

Figure 2. Influence de l'eau brute sur l'abattement de l'aluminium lors d'une neutralisation par filtration sur calcaire terrestre



ER : eau reminéralisée.

Figure 3. Rendements d'élimination de l'aluminium en fonction du pH de l'eau traitée après reminéralisation sur calcaire terrestre de l'eau du captage A

filtrant) ne peut pas être exclue. Après reminéralisation, l'équilibre calco-carbonique n'est pas parfaitement atteint, l'eau reste légèrement agressive (I_s compris entre -0,1 et -0,3). Un pH minimum de 7,2 étant généralement appliqué au niveau des unités de traitement afin de limiter les risques de corrosion des ouvrages et des réseaux de distribution, un compromis entre l'abattement de l'aluminium et la remise à l'équilibre calco-carbonique serait alors à trouver au niveau d'une potentielle unité de traitement.

2.3. Devenir de l'aluminium lors d'une neutralisation et d'une reminéralisation par filtration sur maërl

Le devenir de l'aluminium lors d'une neutralisation et d'une reminéralisation est ensuite étudié avec la filtration sur maërl pour comparer son efficacité à celle du calcaire terrestre. Lors de la neutralisation des eaux des captages A, B, C et D, les pH atteints en sortie (compris entre 8,4 et 9,0) sont supérieurs à ceux obtenus avec le calcaire terrestre et les eaux sont légèrement entartrantes (I_s de l'ordre de 0,1). Ce matériau présente donc une meilleure réactivité pour la remise à l'équilibre calco-carbonique, mais les pH atteints en sortie sont trop élevés pour un abattement optimum de l'aluminium. La référence de qualité n'est alors pas systématiquement respectée. Par rapport à ceux obtenus avec le calcaire terrestre (figure 2), les abattements de l'aluminium dissous et particulaire sont similaires pour le captage C (abattement de l'ordre 45%), plus élevés pour le captage A (de l'ordre de 60%) et plus faibles pour les captages B et D (respectivement de l'ordre de 10 et 60%). Ces différences sont dues aux variations plus ou moins importantes des concentrations initiales en aluminium dans les eaux brutes en fonction de la date de prélèvement. Plus la concentration initiale est élevée, plus les abattements sont importants.

Une reminéralisation est à nouveau nécessaire pour assurer un meilleur abattement de l'aluminium. Comme avec le calcaire terrestre (figure 3), des rendements d'élimination supérieurs à 98% de l'aluminium total sont obtenus pour des pH inférieurs ou égaux à 7,25 (entre 7,01 et 7,25). Cette gamme de pH pourrait à nouveau engendrer des risques de corrosion des réseaux. Ainsi, un compromis entre les objectifs du traitement pourrait également apparaître vis-à-vis de ce matériau au niveau d'une potentielle unité de traitement.

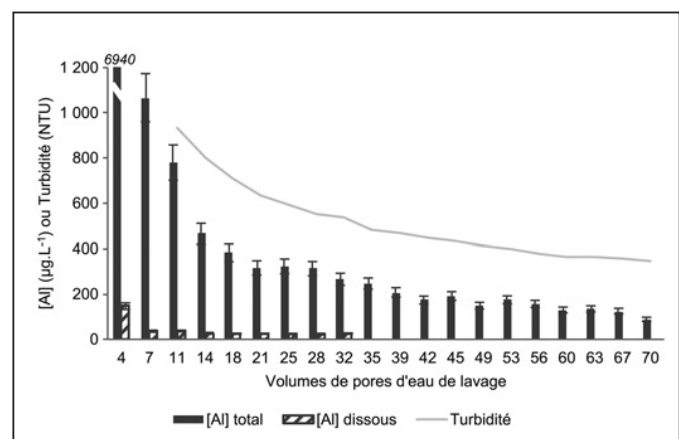
2.4. Devenir de l'aluminium dans les filtres

2.4.1. Étude d'un lavage sur pilote en laboratoire

Durant les 15 jours de neutralisation *in situ* de l'eau du captage X ([Al] initiale de l'eau brute de l'ordre de

250 $\mu\text{g/L}$), un abattement moyen de 50% de l'aluminium est observé. Ainsi, une accumulation de près de 18 mg d'aluminium dans chacune des deux colonnes peut être estimée. Le pH de l'eau après neutralisation est quant à lui de l'ordre de 8,2. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus lors de la neutralisation sur maërl en laboratoire (cf. § 2.3.) et montrent que le procédé maintient son efficacité pendant au minimum 15 jours dans ces conditions. À l'issue de la période de neutralisation, l'analyse de l'une des colonnes en SFX confirme l'accumulation d'aluminium au sein de la colonne. La variation relative des teneurs en aluminium mesurées dans les différents échantillons prélevés le long de la colonne indique qu'environ 50% de l'aluminium accumulé est retenu en « entrée » de colonne, 30% par la partie « intermédiaire » et 20% en « sortie ». Si ces pourcentages ne sont qu'une indication, car le découpage de la colonne est arbitraire, ils permettent cependant de mettre en évidence une accumulation graduelle cohérente avec l'alimentation ascendante de la colonne.

Le lavage de la deuxième colonne avec un mélange air/eau montre que l'aluminium retenu est principalement sous forme particulaire (> 90%) (figure 4). Il confirme donc le piégeage majoritairement par précipitation et rend le mécanisme d'élimination de l'aluminium par sorption sur les matières organiques de diverses origines présentes à la surface du matériau mineur. Le lavage se révèle efficace. En effet, après le passage d'une soixantaine de volumes de pores d'eau de lavage, celle-ci présente déjà une teneur en aluminium en dessous de la référence de qualité (teneur en début de lavage proche de 7000 $\mu\text{g/L}$). Par ailleurs, la quantité cumulée d'aluminium (12 mg) récupérée dans les eaux



Le nombre de volumes de pores représente le nombre de fois où la solution est renouvelée à l'intérieur de la porosité totale du matériau contenu dans la colonne.

Figure 4. Suivi des concentrations en aluminium et de la turbidité dans l'eau de lavage d'une colonne après 15 jours de neutralisation par filtration sur maërl de l'eau du captage X

de lavage après passage de 70 volumes de pores laisse supposer que près de 70 % de la quantité d'aluminium retenu par le filtre sont éliminés. Cependant, la turbidité résiduelle élevée d'environ 350 NTU montre que le lavage du filtre n'est pas abouti. Ce test montre donc que l'aluminium retenu dans la colonne pendant son fonctionnement est principalement sous forme particulaire et que, n'étant pas fortement lié au matériau filtrant, celui-ci peut être facilement éliminé lors du lavage. Un risque de relargage avec l'eau traitée n'est alors pas à exclure en cas de mauvaise gestion des filtres. Les procédures d'exploitation des filtres devront certainement être adaptées en conséquence (par exemple, lors du renouvellement du matériau et/ou fréquence de lavage du filtre).

2.4.2. Suivi d'un lavage d'une unité de neutralisation

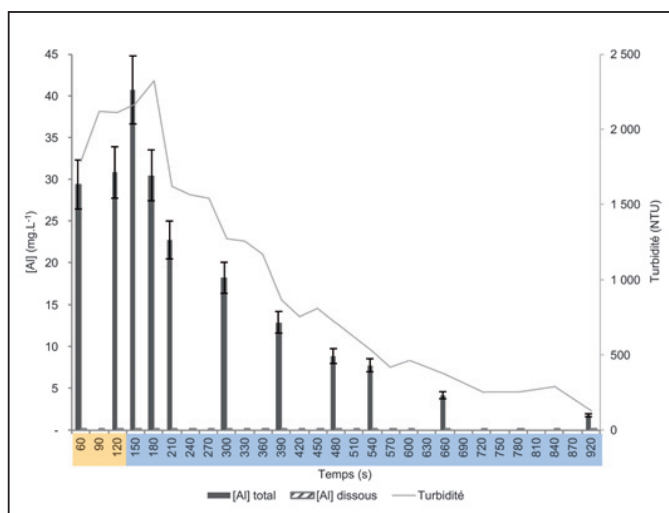
La filtration sur maërl de l'unité de traitement étudiée permet un abattement de l'aluminium compris entre 42 et 66 %, avec un pH de l'eau traitée de l'ordre de 7,5. Cet abattement est du même ordre de grandeur que celui obtenu sur le pilote de laboratoire pour un pH de l'eau traitée similaire. La *figure 5* montre que la concentration en aluminium dissous reste constante et faible (de l'ordre de 50 µg/L) pendant toute la durée du lavage du filtre de l'unité de neutralisation étudiée, correspondant à l'ordre de grandeur présent dans la ressource. La concentration en aluminium dissous est négligeable devant la quantité d'aluminium particulaire (< 5 %). Celui-ci est facilement remobilisé lors du lavage, sa concentration diminue de 40 à 1,5 mg/L. En fin de lavage, l'aluminium présent dans les eaux de lavage est principalement sous forme particulaire (96 %) et sa teneur de

1,5 mg/L est en relation avec la turbidité qui reste de l'ordre de 115 NTU. En effet, la concentration en aluminium total dans les eaux de lavage est parfaitement corrélée à la turbidité ($r^2 > 0,99$) qui augmente jusqu'à près de 2 200 NTU en début de lavage, puis diminue progressivement jusqu'à 115 NTU. Comme montré sur le pilote de laboratoire, le lavage d'un filtre exploité permet une élimination efficace de l'aluminium qu'il contient et cette élimination se fait majoritairement sous forme particulaire.

Lors du redémarrage du filtre, aucun à-coup de la conductivité ou du pH n'est observé bien que ce dernier semble légèrement plus élevé qu'avant le lavage (pH = 7,7-7,8). La turbidité diminue quant à elle progressivement durant les 50 premières minutes après le redémarrage en passant de 15 NTU à moins de 1 NTU (*figure 6*). Un pic de concentration en aluminium total ($\approx 90 \mu\text{g/L}$ soit trois fois la teneur de l'eau neutralisée avant lavage) est observé durant les 2 premières minutes après le redémarrage. Cette fuite d'aluminium peut être attribuée à une fraction particulaire décrochée lors du lavage, mais non éliminée du filtre avant redémarrage et donc encore présente en sortie de filtre. La concentration en aluminium total atteint progressivement des valeurs correspondant à une élimination proche de 42 % qui reste légèrement inférieure à celle mesurée avant lavage. Ce phénomène peut s'expliquer par le pH de l'eau traitée légèrement supérieur dû à une meilleure efficacité du filtre après lavage. En effet, une élévation du pH au-delà de 7,5 favorise la dissolution de l'aluminium sous forme $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (*figure 1*).

Conclusion

Les petits captages étudiés présentent naturellement des eaux agressives et riches en aluminium. Pour corriger ces dérives de qualité, un traitement simple tel que



En jaune : air/eau filtrée; en bleu : eau filtrée.

Figure 5. Évolution des concentrations en aluminium et de la turbidité lors du lavage d'un filtre d'une station de neutralisation par filtration sur maërl

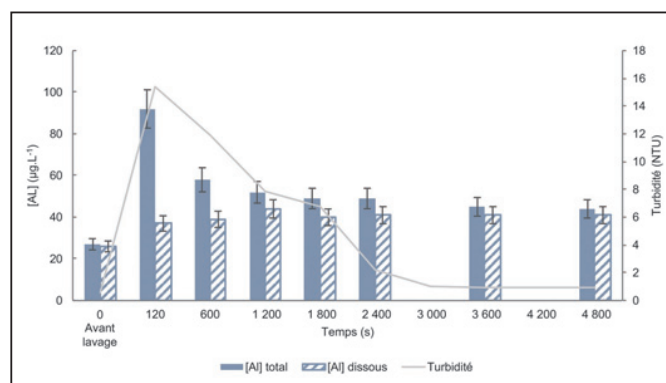


Figure 6. Évolution des concentrations en aluminium et de la turbidité dans l'eau neutralisée lors du redémarrage d'un filtre d'une station de neutralisation par filtration sur maërl

la neutralisation-reminéralisation par filtration sur calcaire terrestre ou maërl semble pertinent d'un point de vue technique et soutenable économiquement. Ces traitements permettent de corriger l'agressivité des eaux et peuvent simultanément favoriser la précipitation et donc l'élimination de l'aluminium.

Les essais pilotes réalisés montrent que les pH atteints (de l'ordre de 8) après une simple neutralisation par filtration sur calcaire terrestre ou sur maërl permettent d'abattre une partie de l'aluminium, mais sont trop élevés pour respecter systématiquement la référence de qualité de 200 µg/L dû à la solubilisation de l'aluminium sous forme $Al(OH)_4^-$. Ces résultats ont été confirmés au niveau d'une unité de neutralisation en fonctionnement. Une reminéralisation par couplage CO_2 /filtration sur matériau alcalino-terreux se révèle quant à elle efficace vis-à-vis de l'élimination de l'aluminium en fonction des réglages choisis. En effet, ce traitement permet de contrôler le pH de l'eau traitée et, en limitant sa solubilité, d'obtenir un fort abattement de l'aluminium (de 84 à plus de 98 %) pour des pH compris entre 7,0 et 7,3 quel que soit le matériau filtrant. Cependant, des valeurs de pH de l'eau traitée proches de 7 peuvent po-

tentiellement entraîner des problèmes de corrosivité. Pour mettre en œuvre ce type de traitement, il conviendra donc de définir quelle agressivité et/ou corrosivité des eaux traitées est acceptable. L'aluminium étant piégé majoritairement par précipitation au sein du massif filtrant, la question de son devenir est alors primordiale pour éviter des fuites vers le réseau de distribution. Le suivi du lavage d'un filtre avec un mélange air/eau en laboratoire ainsi que sur une unité de traitement existante a montré qu'il permet d'éliminer la majorité de l'aluminium particulaire piégé dans le lit filtrant. Ainsi, des lavages fréquents et réguliers pourraient limiter l'accumulation d'aluminium dans l'ouvrage et ainsi limiter le risque de fuite vers le réseau.

Remerciements

Les auteurs remercient l'agence de l'eau Adour-Garonne et la région Nouvelle-Aquitaine pour leurs financements. Ils remercient également les collectivités et la Saur qui ont permis l'accès à leurs installations, ainsi que les différents acteurs du territoire impliqués dans l'étude générale.

Bibliographie

ANSES (AGENCE NATIONALE DE SÉCURITÉ SANITAIRE DE L'ALIMENTATION, DE L'ENVIRONNEMENT ET DU TRAVAIL) (2011) : *Étude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2)*. Tome 1 : Contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines, phyto-estrogènes, 346 p.

ARRÊTÉ du 11/01/07 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du Code de la santé publique. JO n° 31 du 6 février 2007.

BUZIER R., DEVILLERS D., BORDAS F., GUIBAUD G. (2016) : *Rapport final : La problématique de l'aluminium dans la ressource en eau potable du plateau de Millevaches*, 63 p. Disponible en ligne (consultation le 6 avril 2020) : http://oai.eau-adour-garonne.fr/oai-documents/61086/GED_00000000.pdf

DRISCOLL C.T. (1985) : « Aluminum in acidic surface waters: Chemistry, transport, and effects ». *Environmental Health Perspectives*; 63 : 93-104.

DRISCOLL C.T., SCHECHER W.D. (1990) : « The chemistry of aluminum in the environment ». *Environmental Geochemistry and Health*; 12(1-2) : 28-49. DOI : 10.1007/BF01734046

EFSA (EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY) (2008) : *L'EFSA émet un avis sur la sécurité de l'aluminium dans l'alimentation*. Disponible en ligne (consultation le 20 mars 2020) : <https://www.efsa.europa.eu/fr/press/news/080715>

EXLEY C. (2013) : « Human exposure to aluminium ». *Environmental Science: Processes & Impacts*; 15(10) : 1807-16. DOI : 10.1039/C3EM00374D

GUIBAUD G., AYELE J. (1997) : « Libération d'ions aluminium par des sols limousins - Influence de la nature, de l'âge de la plantation et de quelques facteurs physico-chimiques, conséquences sur la pollution des eaux naturelles ». *Journal Européen d'Hydrologie*; 28(2) : 235-58.

GUIBAUD G., GAUTHIER C. (2003) : « Study of aluminium concentration and speciation of surface water in four catchments in the Limousin region (France) ». *Journal of Inorganic Biochemistry*; 97(1) : 16-25.

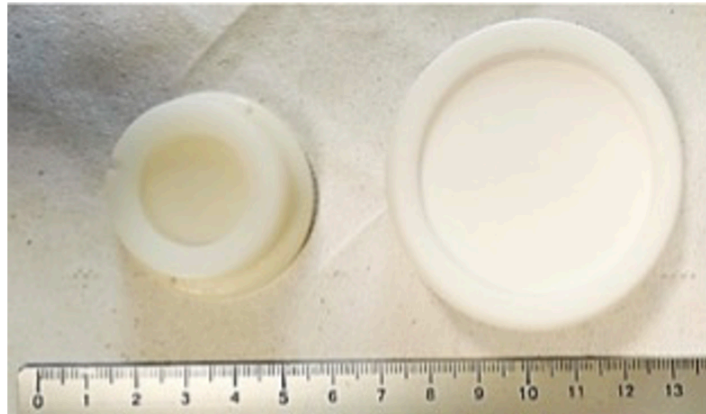
HEM J.D. (1968) : « Graphical methods for studies of aqueous aluminum hydroxide, fluoride, and sulfate complexes ». *USGS Numbered Series 1827-B. Water Supply Paper. U.S. GPO.* <http://pubs.er.usgs.gov/publication/wsp1827B>

LOI n° 2009-967 du 3 août 2009 de programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'environnement (2009). Disponible en ligne (consultation le 26 mars 2020) : <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000020949548>

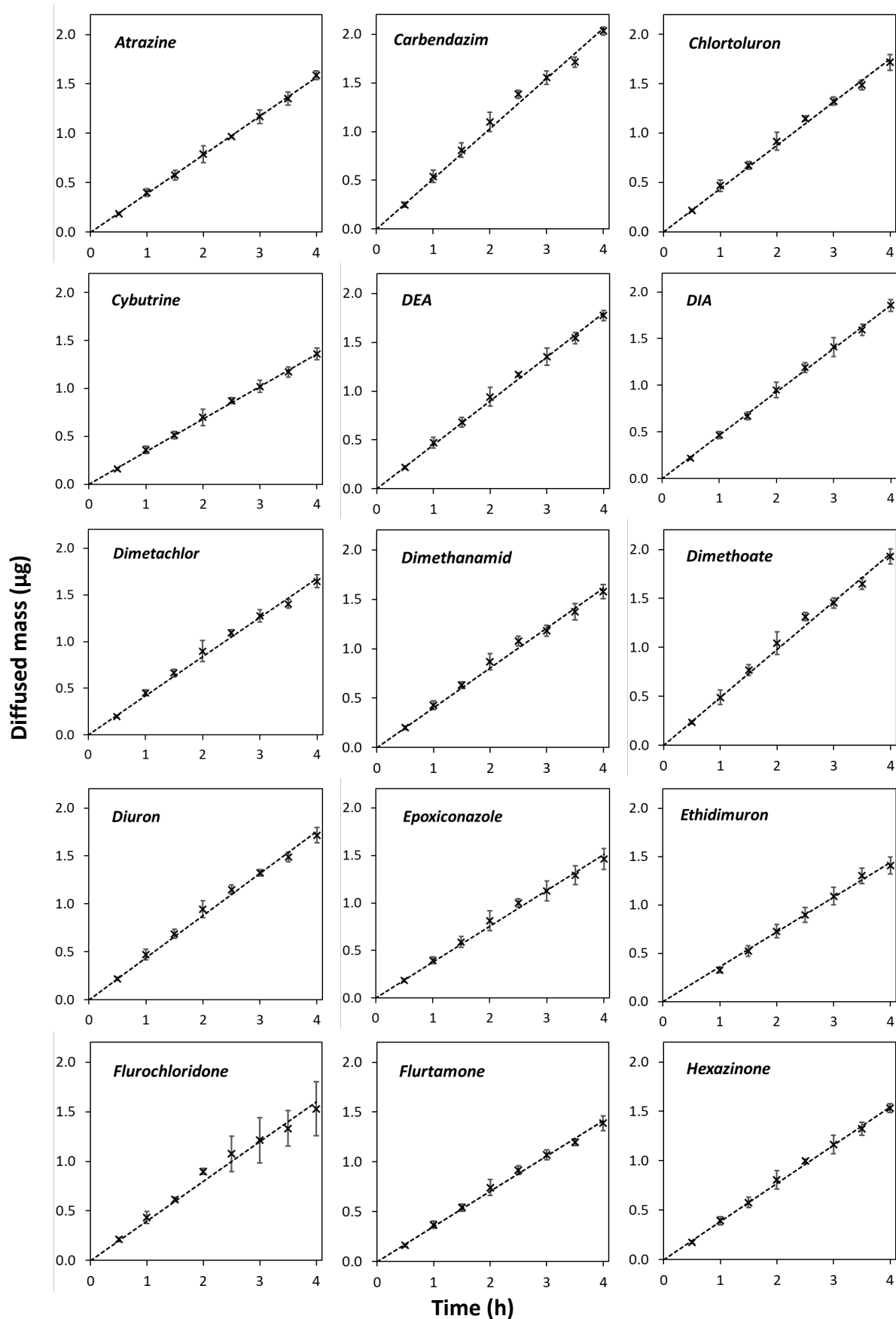
RODIER J., LEGUBE B., MERLET N. (2016) : *L'analyse de l'eau*, 10^e éd. Paris, Dunod, 1 760 p.

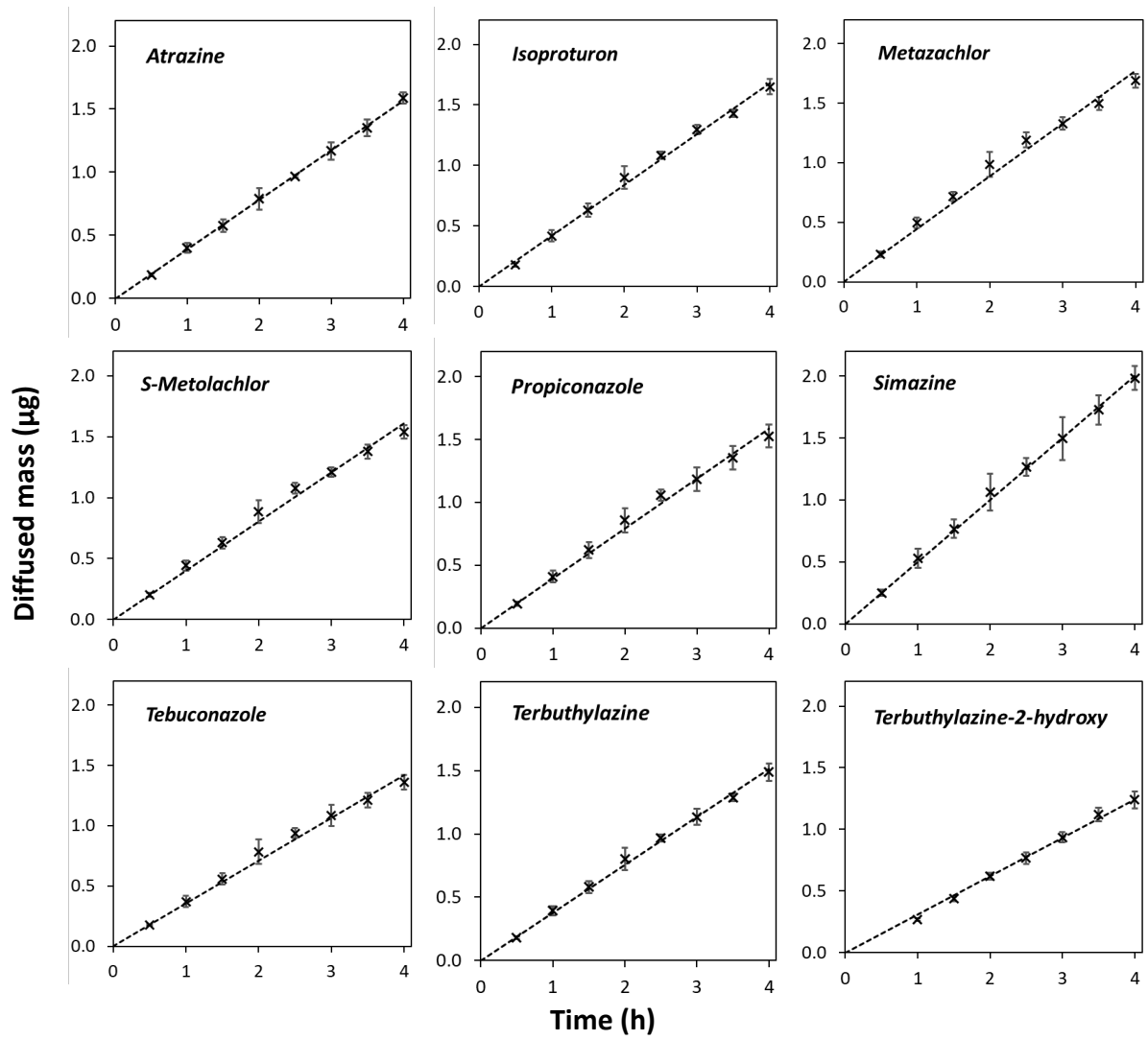
SPOSITO G. (1995) : *The Environmental Chemistry of Aluminium*, 2^e éd. CRC Press, 486 p.

Annexe V.1: Picture of the o-DGT and Lo-DGT holders.



Annexe V.2: Average diffused mass through an agarose diffusive gel in a diffusion cell experiment at 20 ± 1 °C (n = 3).

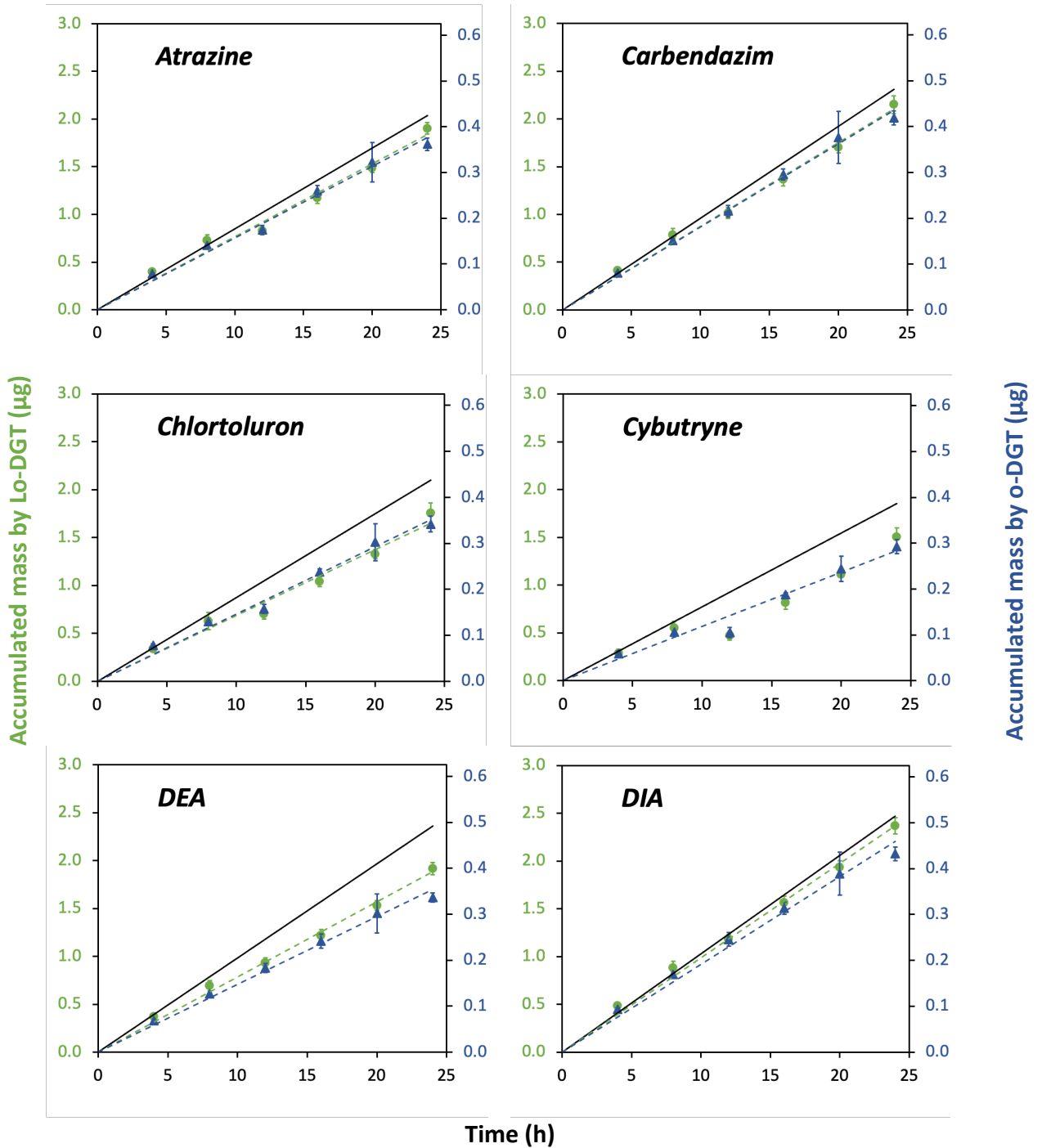


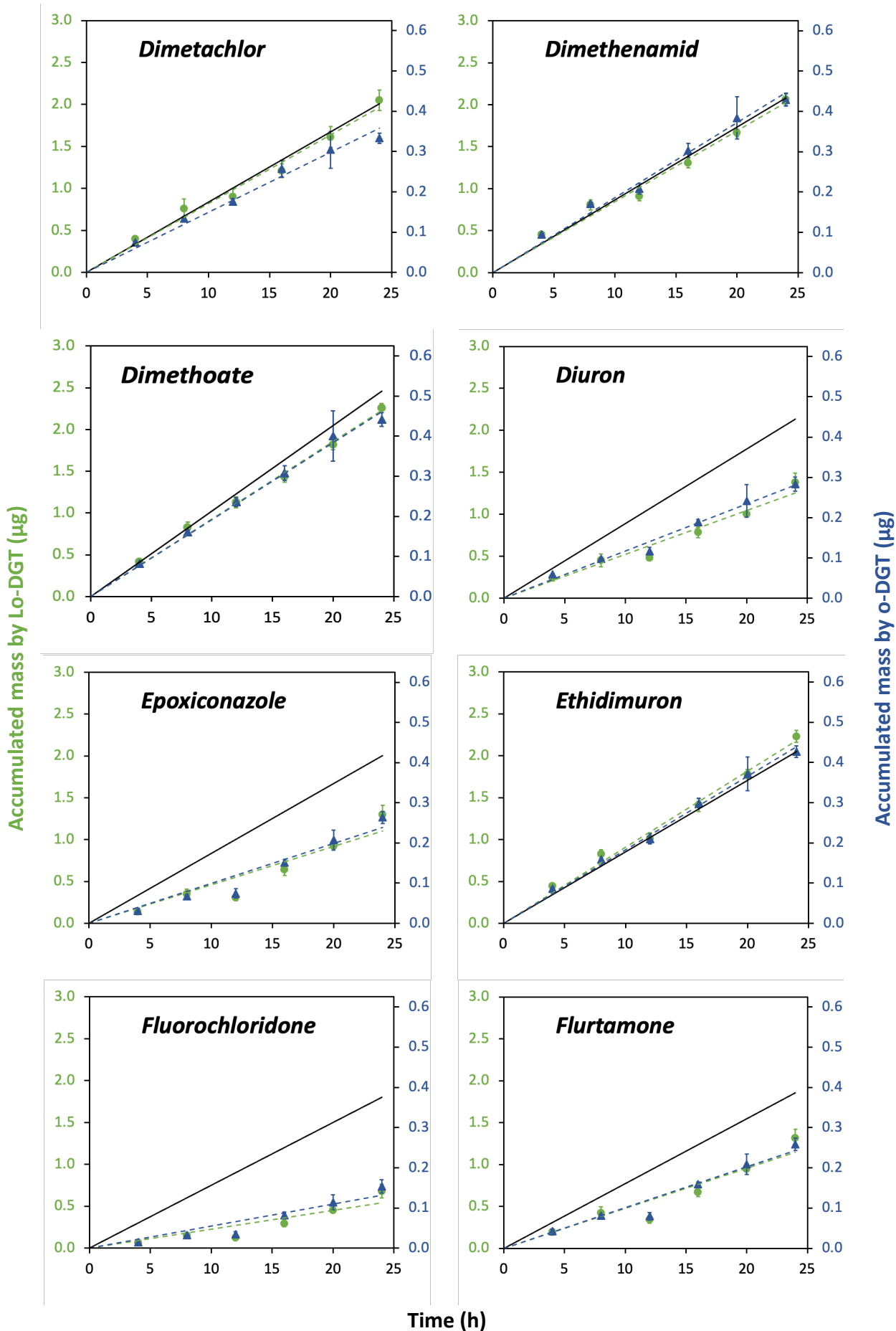


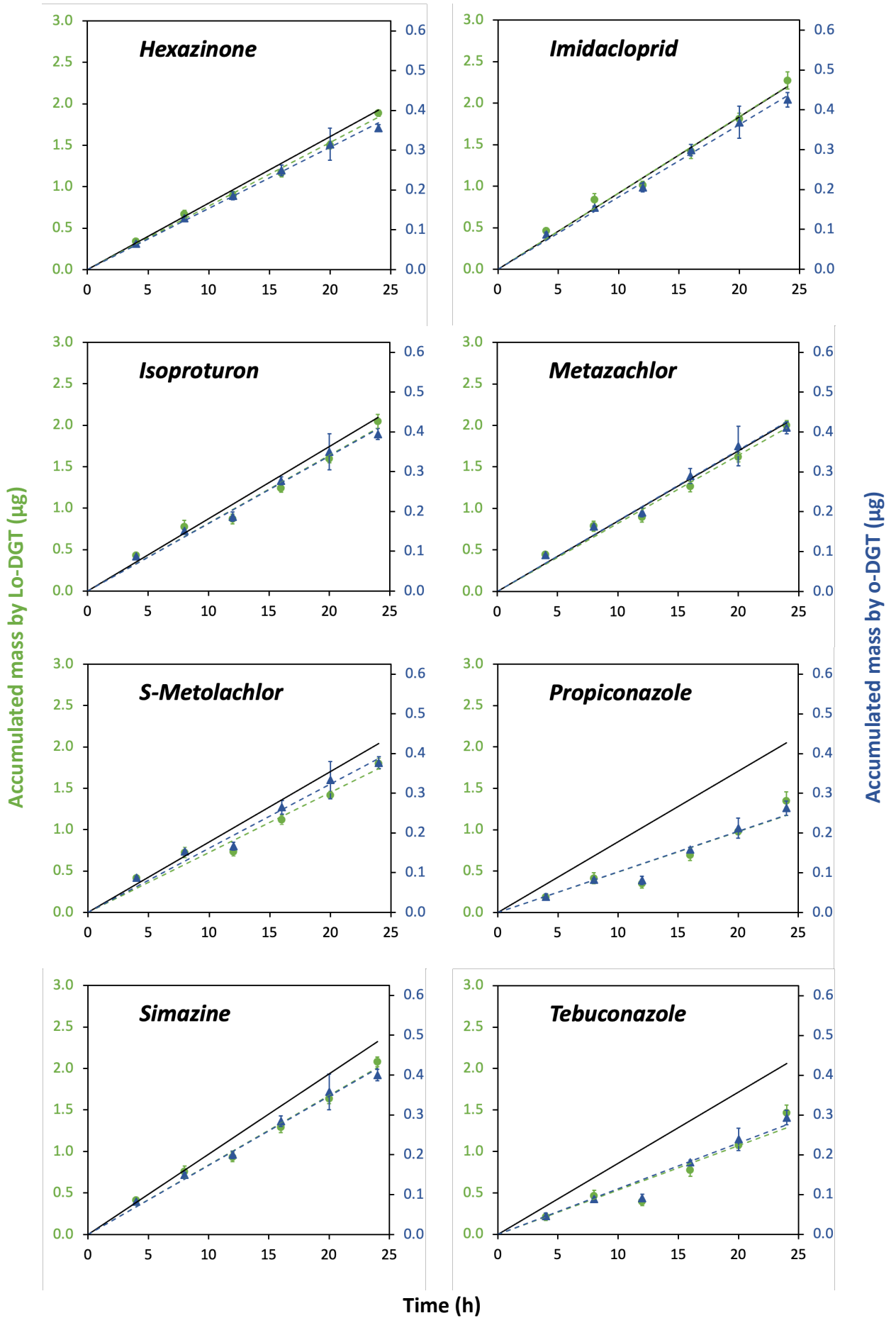
Annexe V.3: Elution factors and recovery factors including the evaporation step obtained by Lo-DGT and o-DGT (mean \pm SD, n = 5).

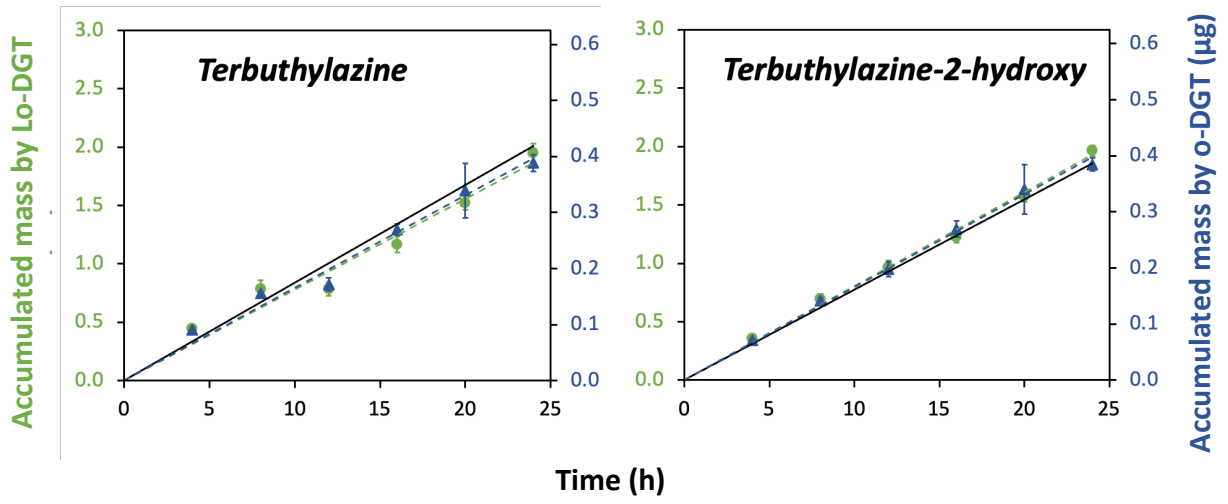
	Elution factor		Recovery factor	
	Lo-DGT	o-DGT	Lo-DGT	o-DGT
Atrazine	0.91 \pm 0.02	0.96 \pm 0.02	0.69 \pm 0.05	0.58 \pm 0.14
Carbendazim	0.88 \pm 0.03	0.93 \pm 0.01	0.81 \pm 0.08	0.95 \pm 0.03
Chlortoluron	0.88 \pm 0.03	0.90 \pm 0.02	0.86 \pm 0.07	0.88 \pm 0.07
Cybutryne	0.84 \pm 0.03	0.86 \pm 0.02	0.66 \pm 0.02	0.70 \pm 0.10
DEA	0.96 \pm 0.01	1.11 \pm 0.01	0.79 \pm 0.07	0.72 \pm 0.12
DIA	0.74 \pm 0.01	0.85 \pm 0.01	0.76 \pm 0.05	0.73 \pm 0.09
Dimethachlor	0.88 \pm 0.04	0.97 \pm 0.03	0.67 \pm 0.07	0.54 \pm 0.14
Dimethenamid	0.84 \pm 0.02	0.86 \pm 0.02	0.66 \pm 0.05	0.44 \pm 0.14
Dimethoate	0.89 \pm 0.01	0.94 \pm 0.02	0.86 \pm 0.06	0.77 \pm 0.10
Diuron	0.89 \pm 0.02	0.93 \pm 0.02	0.89 \pm 0.03	0.94 \pm 0.03
Epoxiconazole	0.78 \pm 0.02	0.80 \pm 0.03	0.70 \pm 0.02	0.82 \pm 0.03
Ethidimuron	0.81 \pm 0.02	0.87 \pm 0.01	0.86 \pm 0.04	0.92 \pm 0.01
Flurochloridone	0.94 \pm 0.04	0.94 \pm 0.01	0.72 \pm 0.02	0.75 \pm 0.10
Flurtamone	0.84 \pm 0.03	0.83 \pm 0.02	0.75 \pm 0.02	0.88 \pm 0.01
Hexazinone	0.86 \pm 0.02	0.92 \pm 0.02	0.88 \pm 0.04	0.98 \pm 0.02
Imidacloprid	0.81 \pm 0.02	0.89 \pm 0.01	0.88 \pm 0.02	0.97 \pm 0.03
Isoproturon	0.80 \pm 0.01	0.82 \pm 0.02	0.78 \pm 0.06	0.79 \pm 0.07
Metazachlor	0.85 \pm 0.02	0.89 \pm 0.02	0.81 \pm 0.06	0.74 \pm 0.11
S-Metolachlor	0.87 \pm 0.03	0.90 \pm 0.03	0.66 \pm 0.06	0.53 \pm 0.14
Propiconazole	0.82 \pm 0.04	0.85 \pm 0.03	0.71 \pm 0.01	0.82 \pm 0.03
Simazine	0.92 \pm 0.02	0.96 \pm 0.02	0.71 \pm 0.02	0.67 \pm 0.14
Tebuconazole	0.81 \pm 0.03	0.83 \pm 0.02	0.70 \pm 0.01	0.82 \pm 0.03
Terbuthylazine	0.85 \pm 0.03	0.85 \pm 0.04	0.62 \pm 0.04	0.49 \pm 0.14
Terbuthylazine-2-hydroxy	0.91 \pm 0.02	0.94 \pm 0.01	0.83 \pm 0.01	0.99 \pm 0.02

Annexe V.4: Time-series accumulation by Lo-DGT (green circles) and o-DGT (blue triangles). The dotted lines represent the experimental linear accumulation by DGT (n = 3), and the solid line represents the predicted accumulation. For each graph, the y axis differs by a factor of 4.8.









Développement et utilisation d'échantillonneurs passifs de type DGT pour la surveillance de la qualité de la ressource en eau vis-à-vis des micropolluants

L'échantillonnage passif par DGT (« Diffusive Gradients in Thin films ») des métaux/métalloïdes est largement étudié depuis plus de 25 ans et s'est récemment étendu aux micropolluants organiques. Du fait de ses nombreux avantages (préconcentration *in situ*, intégration des variations temporelles, modèle simple de quantification peu impacté par les conditions environnementales), cet outil apparaît prometteur pour compléter la surveillance de la ressource en eau. Toutefois, son intégration en réseaux de surveillance n'a pas encore été effectuée. Différentes limitations à cette intégration ont été étudiées au cours de cette thèse, comme des problèmes de sensibilité ou d'identification de la fraction échantillonnée. La sensibilité de la DGT peut être limitée pour les micropolluants présents à de faibles concentrations. L'étude d'une DGT avec une plus grande aire d'échantillonnage a révélé que ce dispositif améliore la surveillance des pesticides neutres et métabolites en contexte peu contaminé tout en respectant le modèle de quantification. Un travail spécifique sur les métaux/métalloïdes a mis en évidence que la sensibilité de la technique peut également être altérée par l'importance de la contamination intrinsèque des dispositifs. L'étude et la limitation de cette contamination apparaissent alors comme une étape primordiale lors de l'utilisation de la DGT en réseaux de surveillance. Par ailleurs, ces travaux ont montré que pour assurer un échantillonnage fiable et représentatif de la contamination des éléments présentant une spéciation complexe comme l'aluminium, la stratégie de déploiement doit être adaptée à chaque site d'étude. Cette étape complexifie l'utilisation de la DGT à l'échelle d'un réseau de mesures car elle nécessite une bonne connaissance des sites étudiés et de la chimie des éléments. De plus, les résultats sont encore difficiles à interpréter du fait d'un manque d'information sur la nature de la fraction échantillonnée et ne peuvent pas être comparés aux référentiels actuels, ce qui limite l'utilisation de la DGT dans un cadre réglementaire.

Mots-clés : Échantillonnage passif, DGT, Micropolluants, Réseaux de surveillance, Ressource en eau

Development and use of DGT-type passive samplers for monitoring the quality of water resources with respect to micropollutants

Passive sampling by DGT (Diffusive Gradient in Thin films) of metals/metalloids has been widely studied for more than 25 years and has recently been extended to organic micropollutants. Due to its many advantages (*in situ* preconcentration, integration of temporal variations, simple quantification model weakly impacted by environmental conditions), this tool appears promising to complete the water resource monitoring. However, its implementation into monitoring networks has not yet been carried out. Various limitations to this implementation have been studied during this thesis, such as problems of sensitivity or identification of the sampled fraction. The DGT sensitivity may be limited for micropollutants present at low concentrations. The study of a DGT with a larger exposure area revealed that this device improves the monitoring of neutral pesticides and metabolites in a low contaminated context while still respecting the quantification model. A specific work on metals/metalloids has shown that the sensitivity of the technique can also be altered by an intrinsic contamination of the devices. Studying and limiting this contamination then appear to be an essential step when using DGT in monitoring networks. Furthermore, this work has shown that to ensure reliable and representative sampling of the contamination of elements with complex speciation such as aluminum, the deployment strategy must be adapted to each site. This step complicates the use of DGT on a measurement network scale because it requires a good knowledge of the sampling sites and of the chemistry of the elements. In addition, the results are still difficult to interpret due to a lack of information on the nature of the sampled fraction and cannot be compared with current references, which limits the use of DGT in a regulatory framework.

Keywords: Passive sampling, DGT, Micropollutants, Monitoring networks, Water resource

