

ETALONNAGE DU CHEMCATCHER APOLAIRE POUR DES PESTICIDES

N. Mazzella, G. Poulhier, A. Charriau, S. Lissalde,
R. Buzier, G. Guibaud

Décembre 2015

Programme scientifique et technique
Année 2015

Document final

En partenariat avec le GRESE (Université de Limoges)



Contexte de programmation et de réalisation

Ce livrable a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF, Action G « Méthodes et technologies innovantes » pour le programme pluriannuel 2013-2015. Il constitue un rapport final au titre de l'année 2015.

Auteur (s) :

Nicolas Mazzella, IR (Irstea), nicolas.mazzella@irstea.fr
Gaëlle Poulhier, CDD CR (Irstea), gaelle.poulhier@irstea.fr
Adeline Charriau, MCF (GRESE/Université Limoges), adeline.charriau@unilim.fr
Sophie Lissalde, IR (GRESE/Université Limoges), sophie.lissalde@unilim.fr
Rémy Buzier, MCF (GRESE/Université Limoges), remy.buzier@unilim.fr
Gilles Guibaud, Pr (GRESE/Université Limoges), gilles.guibaud@unilim.fr

Vérification du document :

Catherine Berho, BRGM, c.berho@brgm.fr

Les correspondants

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

Etablissement : Marina Coquery, Irstea Lyon, marina.coquery@irstea.fr

Référence du document : N. Mazzella, G. Poulhier, A. Charriau, S. Lissalde, R. Buzier, G. Guibaud - Etalonnage du chemcatcher apolaire pour des pesticides - Rapport AQUAREF 2015 - 30 p

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>National</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

1. INTRODUCTION ET OBJECTIFS	5
2. GENERALITES SUR LE CHEMCATCHER.....	6
3. MODELES ET THEORIE	9
4. MATERIEL ET METHODES	11
4.1 Préparation et traitement des Chemcatchers.....	11
4.2 Etalonnage des Chemcatchers en laboratoire.....	13
4.3 Traitement des données.....	14
5. RESULTATS ET DISCUSSION	15
5.1 Cinétiques d'accumulation et estimation des constantes de distribution .	15
5.2 Prédiction des constantes d'équilibre eau-Chemcatcher.....	16
5.3 Prédiction des taux d'échantillonnage	17
6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	24
BIBLIOGRAPHIE.....	25
ANNEXES	27

1. INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Le Chemcatcher apolaire a été étalonné et largement étudié pour des composés tels que les HAP et PCB (Vrana et al., 2006; Vrana et al., 2007; Jacquet et al., 2014; Charriau et al., 2016; Lissalde et al., 2016). Il existe en revanche très peu de données de calibration pour des pesticides hydrophobes hormis quelques composés organochlorés tels que le DDT (et ses métabolites), l'endosulfan, le lindane et la dieldrine (Vrana et al., 2006; Vrana et al., 2007; Vrana et al., 2010; Petersen et al., 2015).

Initialement, il était envisagé de produire une fiche méthode renseignant les taux d'échantillonnage de 17 pesticides, en vue d'une utilisation à terme afin d'estimer des concentrations moyennées dans le temps. La majorité de ces pesticides (une quinzaine) présente une hydrophobicité modérée ($\log K_{ow}=3,2-5,1$) pouvant correspondre au domaine d'application de cet outil. Parmi ces pesticides, figurent également des substances prioritaires et/ou prioritaires dangereuses dont l'endosulfan (alpha et bêta), le lindane (gamma hexachlorocyclohexane), le chlorpyrifos, le chlorfenvinphos et la trifluraline (2013/39/CE). Pour ce faire, nous avons réalisé l'étalonnage du Chemcatcher apolaire, en conditions contrôlées de laboratoire, avec les substances d'intérêt ainsi que des composés de référence et de performance (PRC), servant ensuite à prédire et estimer les taux d'échantillonnage en fonction du $\log K_{ow}$. Parmi ces PRC, nous avons considéré le phénanthrène d10, l'anthracène d10 et l'acénaphène d10, car déjà renseignés dans la littérature (Vrana et al., 2006; Vrana et al., 2007; Lobpreis et al., 2008), ainsi que quelques composés représentatifs de la famille des pesticides considérés (DEA d6, acétochlore d11, trifluraline d14, etc.).

Il est toutefois apparu que les modèles cinétiques existants, basés sur des PRC du type HAP et la seule considération du $\log K_{ow}$ des substances (Vrana et al., 2007; Jacquet et al., 2014), ne permettraient pas d'estimer convenablement les taux d'échantillonnage de la plupart de composés considérés durant cette étude. Ainsi, nous présentons par la suite les résultats acquis expérimentalement (constantes cinétiques et de distribution), puis nous discuterons des limites pressenties du Chemcatcher apolaire vis-à-vis des pesticides d'intérêt.

2. GENERALITES SUR LE CHEMCATCHER

Le Chemcatcher (Kingston et al., 2000) est composé d'une phase réceptrice constituée d'un adsorbant et d'une membrane maintenus dans un support en PTFE (Figure 1). Cet échantillonneur a été utilisé pour une très grande diversité de polluants (composés organiques polaires et apolaires, et éléments traces métalliques). Sa sélectivité est fonction du choix de la membrane de diffusion et surtout de la phase réceptrice. La version « polaire » ($\log K_{ow} < 3$) comprend généralement un disque Empore™ SDB-C₁₈ ou SDB-XC associé à une membrane en polyéthersulfone (diamètre de pore 0,1 μm). La version apolaire ($\log K_{ow} > 3$) comprend un disque Empore™ C₁₈ associé à une membrane non poreuse en LDPE (polyéthylène basse densité). Cette dernière version inclut l'ajout de *n*-octanol entre la phase réceptrice et la membrane, afin d'améliorer la diffusion des composés les plus hydrophobes (Vrana et al., 2005a; Vrana et al., 2005b). La version « inorganique » est constituée d'un disque chélatant (Empore™ iminodiacetic) en tant que phase réceptrice et d'une membrane de diffusion en acétate de cellulose.

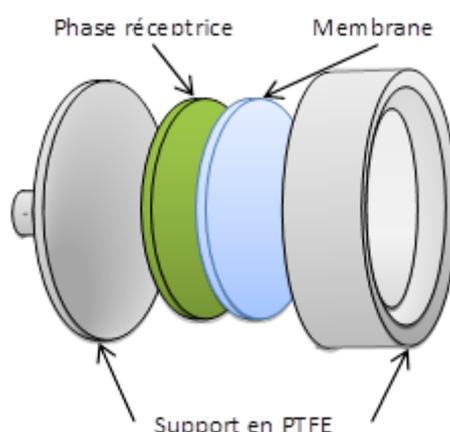


Figure 1. Photographie et Schéma d'un Chemcatcher

Plusieurs designs ont été utilisés pour le support du Chemcatcher (Figure 2). Le premier est composé de deux parties de PTFE qui sont vissées afin de sceller le disque et la membrane. Une maille de cuivre peut être ajoutée sur la membrane afin de protéger le disque contre les dommages mécaniques et le développement de biofilm. Dans cette conception, le disque se trouve à l'intérieur d'une cavité de profondeur 20 mm sur la face avant (exposée) du corps de l'échantillonneur.

Dans le deuxième design, deux parties en polycarbonate sont clipsées autour de la membrane et le disque afin de sceller l'ensemble. Par rapport au design précédent, la profondeur de la cavité est réduite à 7 mm. Cette dépression plus faible permet d'obtenir des taux d'échantillonnage plus élevés en raison d'une couche limite de l'eau plus mince. Toutefois, dans cette configuration, les cinétiques d'accumulation dans le Chemcatcher sont en contrepartie plus sensibles aux variations de la vitesse d'écoulement et l'agitation du milieu (Lobpreis et al., 2008). A noter que cette version du Chemcatcher était conçue pour usage unique.

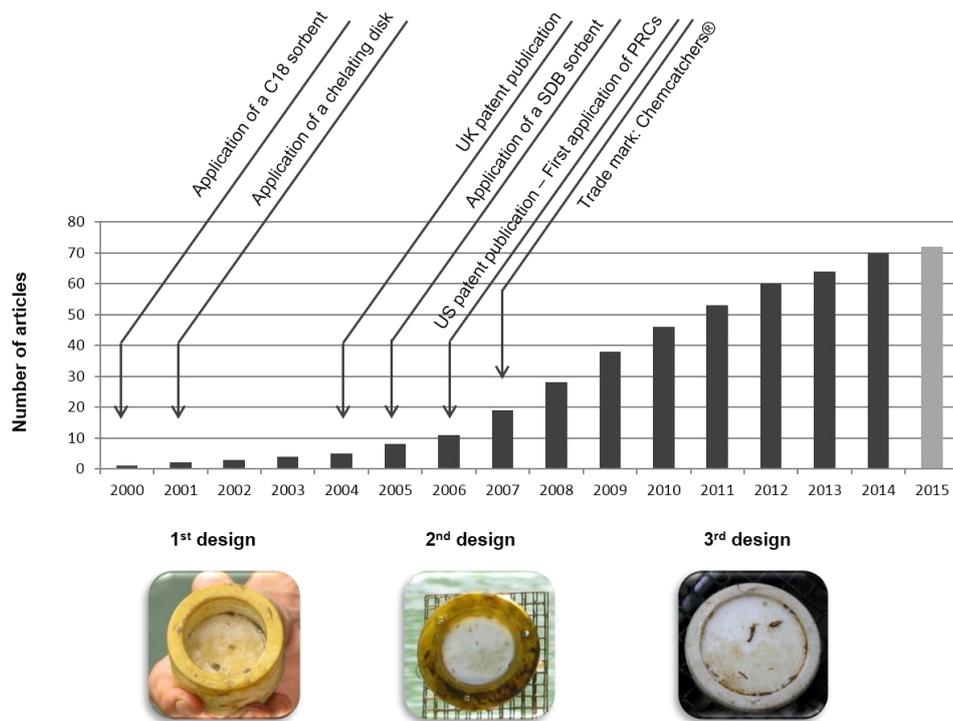


Figure 2. Principales étapes et nombre de publications relatives au développement du Chemcatcher d'après Charriau et al. (2016).

Le troisième modèle se compose de deux parties en PTFE qui se vissent afin de sceller la membrane et le disque de façon similaire au 1^{er} design. Cependant, la dépression de la cavité abritant la surface d'échange n'est plus que de 2 mm environ, maximisant ainsi les taux d'échantillonnage (et les soumettant inévitablement aux variations hydrodynamiques du milieu).

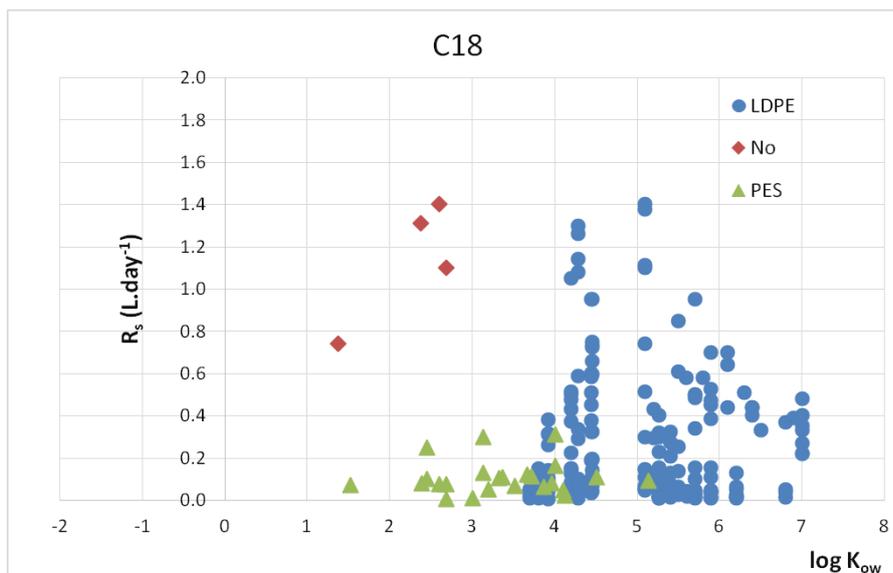


Figure 3. Taux d'échantillonnage déterminés pour diverses familles de composés (HAP, PCB, pesticides, résidus pharmaceutiques) en fonction des différentes configurations (membranes LDPE, PES ou Empore Disks sans membrane protectrice) d'après Charriau et al. (2016).

Par la suite, nous aborderont uniquement la configuration apolaire (membrane LDPE et Empore™ Disk C₁₈, en présence d'octanol afin de faciliter le transfert depuis la membrane vers l'adsorbant) qui a été étalonnée et utilisée pour des Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ainsi que des pesticides organochlorés (Vrana et al., 2006; Lobpreis et al., 2008; Vrana et al., 2010) (Figure 3). Au cours de cette note, 17 pesticides, dont l'endosulfan et le lindane, seront étalonnés et 2 HAP (acénaphène et phénanthrène) seront utilisés en tant que composés de référence et de performance afin de pouvoir se comparer avec les données de la littérature (Tableau 1).

Tableau 1. Taux d'échantillonnage (R_s) déterminés en laboratoire pour quelques HAP et pesticides organochlorés avec le Chemcatcher apolaire.

Composés	R _s (mL.j ⁻¹)	Configuration Chemcatcher	Conditions	Références
Endosulfan alpha	144-150	1 ^{er} design, membrane LDPE, phase Empore C ₁₈	18°C, milieu agité (étalonnage sur carrousel 40-70 tour.min ⁻¹)	Vrana et al. (2006)
Lindane	45	1 ^{er} design, membrane LDPE, phase Empore C ₁₈	18°C, milieu agité (étalonnage sur carrousel 40 tour.min ⁻¹)	
Acénaphène	310-314	1 ^{er} design, membrane LDPE, phase Empore C ₁₈	18°C, milieu agité (étalonnage sur carrousel 40-70 tour.min ⁻¹)	
	597-724	1 ^{er} design, membrane LDPE, phase Empore C ₁₈	18°C, milieu agité (étalonnage sur carrousel 40-70 tour.min ⁻¹)	
Phénanthrène	750	1 ^{er} design, membrane LDPE, phase Empore C ₁₈	18°C, milieu agité (étalonnage sur carrousel 40 tour.min ⁻¹)	Lobpreis et al. (2008)
	950	2 nd design, membrane LDPE, phase Empore C ₁₈		

3. MODELES ET THEORIE

La quantité d'un analyte donné dans un échantillonneur passif depuis la colonne d'eau peut être décrit par une cinétique d'ordre 1 (Vrana et al., 2006) :

$$(1) \quad m_s(t) = m_s(0) + (C_w K_{sw} V_s - m_s(0)) \times \left[1 - \exp\left(-\frac{k_0 A}{K_{sw} V_s} \times t\right) \right]$$

Où $m_s(0)$ est la quantité initiale (ng) dans la phase réceptrice (Empore™ Disk C18), $m_s(t)$ l'évolution de la quantité accumulée dans cette même phase au cours du temps d'exposition t , C_w la concentration des analytes (ng.L⁻¹) dans la colonne d'eau, K_{sw} (sans unité) la constante de distribution eau-phase réceptrice, V_s le volume de la phase réceptrice (0,6 mL dans le cas du Chemcatcher contenant un Empore disk C18; Vrana et al. (2006)), A la surface d'échange de la membrane, puis k_0 (cm.j⁻¹) le coefficient global de transfert de masse.

k_0 est affectée par la diffusion successive des analytes dans la couche limite de l'interface eau-membrane, puis la membrane elle-même (polyéthylène basse densité). La contribution de la phase réceptrice en termes de résistance globale est considérée comme négligeable (Vrana et al., 2005b). La résistance globale de transfert de masse ($1/k_0$) est donnée par la somme des résistances des différents compartiments :

$$(2) \quad \frac{1}{k_0} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_M}{D_M K_{MW}}$$

L'équation (2) indique que la résistance au transfert de masse augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite δ_w (l'épaisseur de la membrane δ_M étant constante) et diminue dans la diffusion dans l'eau (D_w) ou la membrane (D_M), ainsi qu'avec la constante de distribution eau-membrane K_{MW} .

On définit également la constance globale d'échange k_e (j⁻¹) :

$$(3) \quad k_e = \frac{k_0 A}{K_{sw} V_s}$$

Puis le taux d'échantillonnage R_s (mL.j⁻¹) :

$$(4) \quad R_s = k_0 A = k_e K_{sw} V$$

Lorsque $t < t_{1/2} = (\ln 2)/k_e$, on admet l'accumulation comme étant linéaire au cours du temps, ce qui permet d'écrire la relation suivante :

$$(5) \quad m_s(t) = m_s(0) + C_w R_s t$$

Pour les échantillonneurs passifs hydrophobes, l'ajout de composés de référence et de performance (PRC) dans la phase réceptrice avant l'exposition du dispositif a été suggérée comme un moyen afin d'estimer les taux d'échantillonnage *in situ*, prenant ainsi en compte les effets de paramètres environnementaux tels que l'agitation du milieu, la température ou la formation de biofouling (Booij et al., 1998; Huckins et al., 2002; Booij and Smedes, 2010). L'utilisation de PRC nécessite de vérifier que les cinétiques d'accumulation et d'élimination d'un composé donné sont régies par la même loi de transfert de masse ; on parle également d'échanges isotropes. Lorsque les PRC sont absents dans le milieu aqueux échantillonné (cas des composés deutérés), alors la cinétique d'échange suit une cinétique d'ordre 1 que l'on peut relier à l'équation (1) :

$$(6) \quad m_s(t) = m_s(0) \times \exp(-k_e t)$$

Pour le Chemcatcher (configuration apolaire), la mise en œuvre de la démarche PRC repose sur l'existence d'un modèle empirique liant le R_s au $\log K_{ow}$ (coefficient de partage octanol-eau) des analytes Vrana et al. (2007) :

$$(7) \quad \log R_s = Pi + 22,755 (\log K_{ow}) + 4,061 (\log K_{ow})^2 + 0,231 (\log K_{ow})^3$$

Ce polynôme empirique, validé avec des HAP ayant des $\log K_{ow}$ compris entre 3,7 et 6,8, prédit une augmentation du R_s avec le $\log K_{ow}$, puis une diminution ($\log K_{ow} > 5$). Ce changement est interprété comme marquant le passage entre un contrôle de l'accumulation par la membrane (molécules hydrophiles), vers un contrôle par la couche limite d'eau (pour les molécules plus hydrophobes et pour lesquelles le volume/poids moléculaire va jouer sur la diffusion et prédominer en termes de résistance au transfert de masse). A noter que ce modèle a été initialement développé pour la première configuration du Chemcatcher mais demeure applicable aux versions qui lui ont succédé, pour ce qui est des HAP, puisqu'il met en jeu les interactions avec la membrane et l'adsorbant (ainsi que l'octanol présent entre les 2 compartiments), indépendamment de la géométrie du dispositif (i.e. profondeur de la cavité) (Lobpreis et al., 2008).

Selon Vrana et al. (2006), la constante d'équilibre K_{sw} pour un Chemcatcher peut également être liée à l'hydrophobicité des analytes d'après le modèle empirique :

$$(8) \quad \log K_{sw} = 1.382 \log K_{ow} - 1.77$$

Il est à noter que les coefficients de l'équation (8) ont été ajustés à partir de 4 HAP (acénaphène, fluorène, phénanthrène et pyrène), couvrant une gamme de polarité donnée ($\log K_{ow}=4-5,1$) et utilisés également en tant que PRC.

4. MATERIEL ET METHODES

4.1 PREPARATION ET TRAITEMENT DES CHEMCATCHERS

Les Chemcatchers utilisés dans cette étude, adaptés aux molécules hydrophobes, incorporent une phase réceptrice sous forme de disque Empore™ C₁₈ (47 mm de diamètre, Supelco, France) et une membrane en polyéthylène basse densité (LDPE, 50 µm d'épaisseur, 47 mm de diamètre, Sacs Direct, France). Il s'agit de la troisième et dernière configuration en date.

Les disques C₁₈ sont immergés durant une nuit dans du méthanol, de même que les membranes en LDPE dans du *n*-hexane (grade HPLC, Atlantic Labo Bruges, France). Ensuite, les disques C₁₈ sont disposés sur des « Disk Holders » (Supelco, France), préalablement rincés à l'acétone, et rincés avec 50 mL de méthanol. 150 mL d'eau ultrapure sont ensuite transférés sur le disque en guise de conditionnement, suivis de 100 mL de solution (dans de l'eau ultrapure) contenant les PRC potentiels (acénaphthène d10, phénanthrène d10, anthracène d10, DEA d6, simazine d5, diflufénicanil d3, acétochlore d11, trifluraline d14, prométryne d6) à une concentration de 15 ng.mL⁻¹. L'ensemble de ces étapes est réalisé sous vide (environ 53,33 kPa). L'emploi du vide peut occasionner un perçage du disque C₁₈, assez fragile. Ce problème a été solutionné par l'ajout d'un filtre en fibre de verre (47 mm de diamètre, porosité 20 µm, Whatmann) en-dessous du disque C₁₈, afin de servir de support. Après le dopage, le vide est maintenu environ 1 h afin de laisser sécher les disques. Les rendements de dopage sont représentés dans la Figure 4.

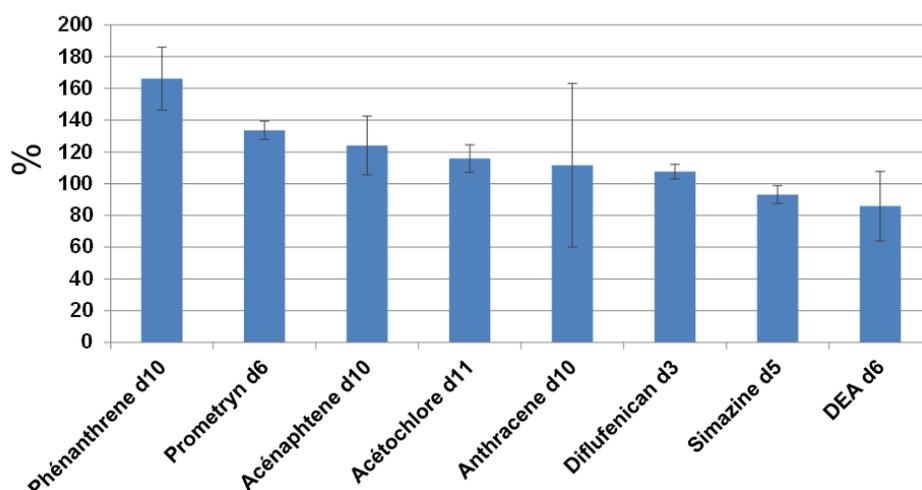


Figure 4. Rendements de dopage du disque Empore C₁₈ avec les PRC, les barres d'erreur représentant ± 1 écart-type (n=5).

Après dopage et séchage, les disques C₁₈ sont posés sur le corps en PTFE des Chemcatchers, et imprégnés avec 1 ml de mélange méthanol/octanol (grade HPLC, Atlantic Labo, Bruges, France) (55 : 45 v/v) (Vrana et al., 2005b). Après 5 min d'attente (pour laisser le méthanol s'évaporer), les disques sont recouverts d'une membrane en LDPE, en prenant garde d'éviter la formation de bulles d'air. Après quoi, l'ensemble est fermé avec la bague scellante en PTFE

(Figure 5), recouvert du couvercle de protection et stocké au réfrigérateur (4°C) jusqu'à la phase d'étalonnage.

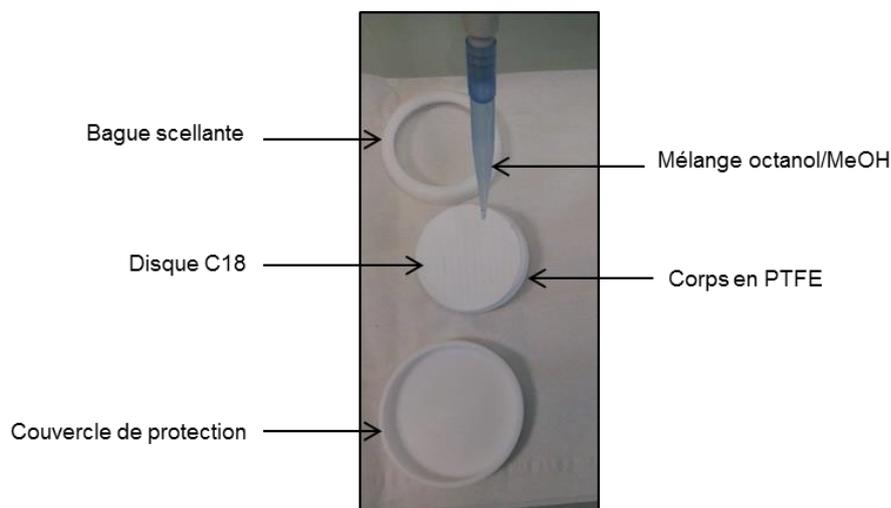


Figure 5. Montage d'un Chemcatcher.

Après exposition et démontage des Chemcatchers, la membrane est rincée au-dessus d'un bécher en verre avec 5 mL d'acétone (grade HPLC, Atlantic Labo, Bruges, France), transférés ensuite dans un tube en verre de 15 ml contenant le disque C₁₈ récupéré. Le tout est placé aux ultrasons pendant 5 min. L'éluat est ensuite transféré sur des cartouches SPE vides, remplies avec 2 g de Na₂SO₄ (Fluka, Sigma Aldrich) anhydre, afin d'éliminer toute trace d'eau. 5 mL de mélange 2,2,4-triméthylpentane (grade HPLC, Atlantic Labo, Bruges, France)/acétate d'éthyle (50 :50 v/v) sont ajoutés dans le tube contenant le disque, qui est de nouveau placé 5 min aux ultrasons. Tout comme précédemment, l'éluat est transféré sur la cartouche de Na₂SO₄. Le tube est rincé avec 2 mL du mélange précédent, transférés également sur la cartouche de Na₂SO₄. Toutes les fractions d'éluat sont reconstituées dans un tube en verre de 15 mL, et les 12 mL ainsi obtenus sont évaporés sous flux d'azote, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que l'octanol (approx. 450 µL, soit la totalité de l'octanol mis initialement dans le dispositif). L'octanol est transféré dans des vials d'analyse de 1,5 ml préalablement tarés, puis pesés afin de déterminer le volume exact d'octanol récupéré. Après quoi, l'échantillon est ajusté à 1 mL avec le volume d'acétate d'éthyle adéquat.

Les éluats de Chemcatchers ainsi préparés contiennent environ 45 % d'octanol. Comme souligné par Vrana et al. (2005b), les premiers tests d'analyse en GC-MS/MS ont mis en évidence un fort encrassement de la colonne capillaire par l'octanol, aboutissant très rapidement à une altération de la largeur et symétrie des pics chromatographiques, ce qui dégrade progressivement la qualité de l'intégration et les limites de quantification. Ce problème a été solutionné en diluant les échantillons par un facteur trois avant l'analyse, réduisant ainsi le pourcentage d'octanol à 15 % environ. L'échantillon final est donc préparé avec 333 µl d'extrait de Chemcatcher (450 µL d'octanol préalablement complété à 1 mL avec de l'acétate d'éthyle afin de réduire la viscosité lors du pipetage), 656 µl d'acétate d'éthyle, puis 10 µL d'une solution de quatre étalons internes (atrazine d5, chlorpyrifos d10, lindane d6, métolachlore d6) à 10 ng.µL⁻¹.

4.2 ETALONNAGE DES CHEMCATCHERS EN LABORATOIRE

L'étalonnage a été réalisé en laboratoire, à l'aide d'un système précédemment utilisé pour l'étalonnage de POCIS (Fauvelle et al., 2012; Mazzella et al., 2013). L'aquarium a une contenance d'environ 80 L. Une pompe immergée associée à une rampe de diffusion maintient un courant constant en face de chaque échantillonneur, tandis qu'une pompe péristaltique et un pousse-seringue alimentent le dispositif en continu en eau de ville et en solution de pesticides concentrée (Figure 6). La pompe péristaltique évacue également le surplus d'eau (surverse). Le taux de renouvellement de l'eau est fixé à 25 % par jour.

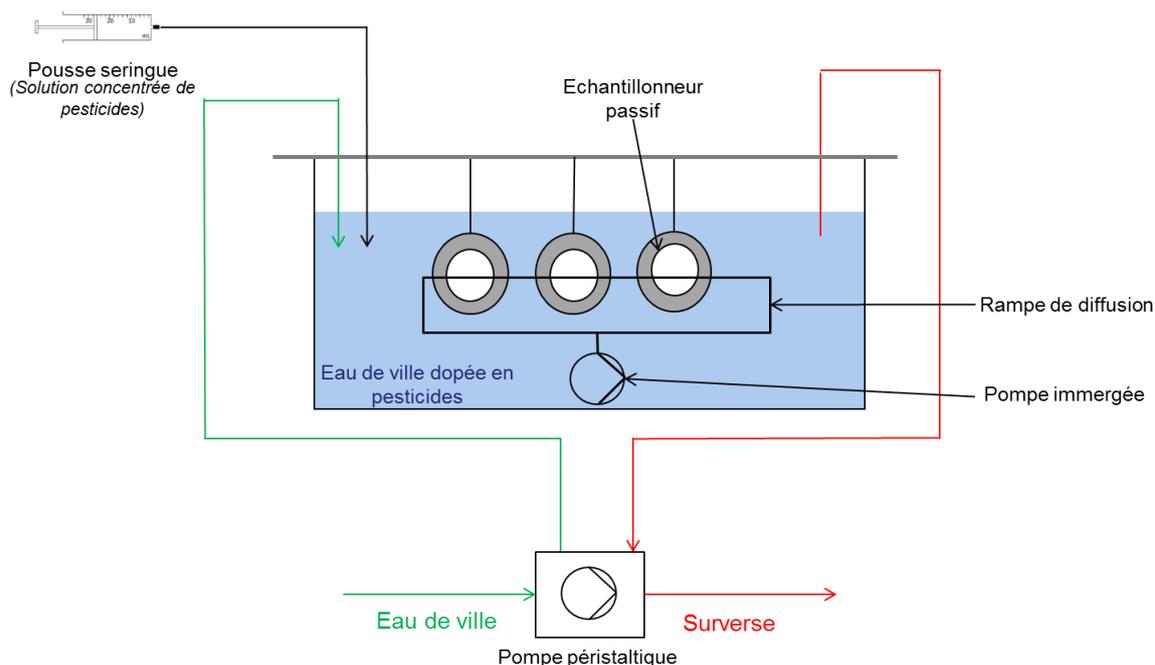


Figure 6. Schéma du dispositif utilisé pour la calibration des échantillonneurs passifs.

Les échantillonneurs passifs sont été récupérés en triplicats, à intervalles de temps réguliers et les conditions physiques du milieu (température et vitesse de courant mesurées) sont indiquées dans le Tableau 2. Le suivi des concentrations dans l'eau est fourni en annexe (Tableau 7).

Tableau 2. Paramètres utilisés lors de la calibration au laboratoire des Chemcatchers.

Nombre de Chemcatchers exposés	24
Jours de récupération	1, 2, 5, 7, 9, 14, 21, 29
Vitesse du courant	2,5 – 3 cm s ⁻¹
Température	17 °C (± 2)

4.3 TRAITEMENT DES DONNEES

Les constantes cinétiques k_e ainsi que de distribution K_{sw} associées à l'accumulation des analytes ont été modélisées à partir d'une régression non linéaire (équation (1)). Les paramètres et leurs écart-types associés ont été ajustés au moyen du logiciel XLSTAT version 2014.5.03 (Addinsoft). R_s a été déduit à partir de l'équation (4), l'écart-type étant obtenu au moyen des variances associées à k_e et K_{sw} . Le $t_{1/2}$ a été estimé à partir de la constante k_e et lorsqu'il était > 29 jours, alors une régression linéaire (équation (5)) a été appliquée afin de déterminer R_s . Dans ce même cas, il a été généralement constaté une incertitude élevée lors de l'estimation du K_{sw} (erreur relative $\geq 100\%$), du fait de l'ajustement du modèle pour une valeur tendant vers l'infini, ce qui n'a pas permis de renseigner ce paramètre.

Pour ce qui est des cinétiques de désorption des PRC, les k_e (et leurs écart-types) ont obtenus avec l'ajustement de l'équation (6).

De façon générale, en plus du coefficient de corrélation, l'étude de la distribution des résidus (diagrammes Quantile-Quantile et résidus normalisés) a été réalisée quel que soit le modèle afin d'évaluer la pertinence de l'ajustement. Une analyse de la variance a été réalisée lors d'une régression linéaire afin de déterminer la pertinence et validité du modèle (F-Test, $\alpha=0,05$).

5. RESULTATS ET DISCUSSION

5.1 CINETIQUES D'ACCUMULATION ET ESTIMATION DES CONSTANTES DE DISTRIBUTION

Parmi les 17 pesticides étalonnés (Tableau 3), des composés tels que l'acétochlore, le chlorfenvinphos, le métolachlore, la simazine et terbuthylazine ont montré des taux d'accumulation particulièrement faibles (de l'ordre du mL.j⁻¹) et des phases linéaires d'accumulation très courtes (< 10 jours). Dans le cas de la déséthylatrazine (DEA), le composé le plus polaire de la liste, les constantes d'accumulation et de distribution n'ont pu être déterminées faute de pouvoir quantifier cet analyte à l'intérieur de la phase réceptrice, quelle que soit la durée d'exposition. La polarité de ces composés, hormis dans le cas du chlorfenvinphos avec un log K_{ow} de 4,3, pourrait expliquer à ce stade les faibles taux d'accumulation observés et la configuration polaire du Chemcatcher (membrane PES) semblerait dès lors plus adaptée (Schäfer et al., 2008).

Tableau 3. Variables déterminées lors de l'étalonnage (R_s, log K_{sw}, t_{1/2}) et propriétés physico-chimiques (log K_{ow}, poids et volume moléculaires, surface polaire et groupements donneurs/accepteurs de liaisons H) estimées avec <http://www.chemicalize.org/> pour les composés d'intérêt.

Composés	R _s (cal)	r ₂	log K _{sw} (cal)	t _{1/2} (j)	log K _{ow}	Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	Volume moléculaire (Å ³)	Surface polaire (Å ²)	Donneurs de liaison H	Accepteur de liaison H
Acétochlore	1,1 (0,3)	0,959	1,53	9,6	3,5	269	255	30	0	2
Chlorfenvinphos	1,4 (0,4)	0,914	1,43	6,8	4,3	358	273	45	0	1
Chlorpyriphos	382 (68)	0,982	4,20	14,7	4,8	349	252	41	0	1
DEA	N.D. ^a	N.D. ^a	N.D. ^a	N.D. ^a	1,5	187	156	77	2	5
Diflufénicanil	47 (8)	0,935	2,87	6,1	5,1	394	300	51	1	2
Endosulfan 1	225 (33)	0,977	3,85	11,3	3,8	404	253	36	0	2
Endosulfan 2	116 (3)	0,978	N.D. ^b	>29	3,8	404	253	36	0	2
Endosulfan Sulfate	8 (5)	0,931	2,78	20,0	3,7	420	262	53	0	2
Lindane	33 (2)	0,961	N.D. ^b	>29	4,4	288	187	0	0	0
Métolachlore	0,9 (0,4)	0,830	1,00	3,5	3,5	283	273	30	0	2
Oxadiazon	21 (10)	0,976	3,35	28,0	5,3	344	290	51	0	3
Pendiméthaline	411 (59)	0,964	3,94	7,6	4,8	281	257	104	1	5
Procymidone	3,7 (0,2)	0,990	N.D. ^b	>29	3,4	283	222	37	0	2
Prosulfocarbe	120 (16)	0,954	3,23	5,1	4,2	251	252	20	0	1
Simazine	1,6 (0,6)	0,876	0,95	1,8	2,2	201	174	63	2	5
Terbuthylazine	0,9 (0,3)	0,820	1,18	5,0	3,2	229	208	63	2	5
Trifluraline	236 (38)	0,984	3,91	12,3	4,6	335	272	95	0	5

^a Accumulation trop faible (< LQ) ne permettant pas d'estimer les paramètres

^b Accumulation linéaire sur 29 j.

On constate ensuite un groupe de substances comme le lindane, l'endosulfan sulfate, l'oxadiazon et la procymidone qui présentent des accumulations plutôt faibles (3,7-33 mL.j⁻¹) mais relativement linéaires sur toute la durée d'exposition. L'accumulation de l'endosulfan bêta est également linéaire au cours du temps (Figure 7). Toutefois, nous avons observé pour ce composé un taux d'échantillonnage nettement plus élevé par rapport aux 3 précédents. Il est à noter que les taux d'échantillonnage du lindane et le stéréo-isomère bêta de l'endosulfan sont en bon

accord avec ce qui avait été déterminé auparavant dans la littérature avec le 1^{er} design du Chemcatcher, dans un milieu agité et une température proche de celle appliquée durant cette étude (Tableau 1) (Vrana et al., 2006). Cette accumulation linéaire n'a d'ailleurs pas permis d'estimer la constante K_{sw} lorsque le $t_{1/2}$, déduit à partir de la constante k_e , elle-même issue de l'application d'un modèle non linéaire (équation (1)), était nettement supérieur à 29 j (cas du lindane, de la procymidone et l'endosulfan bêta).

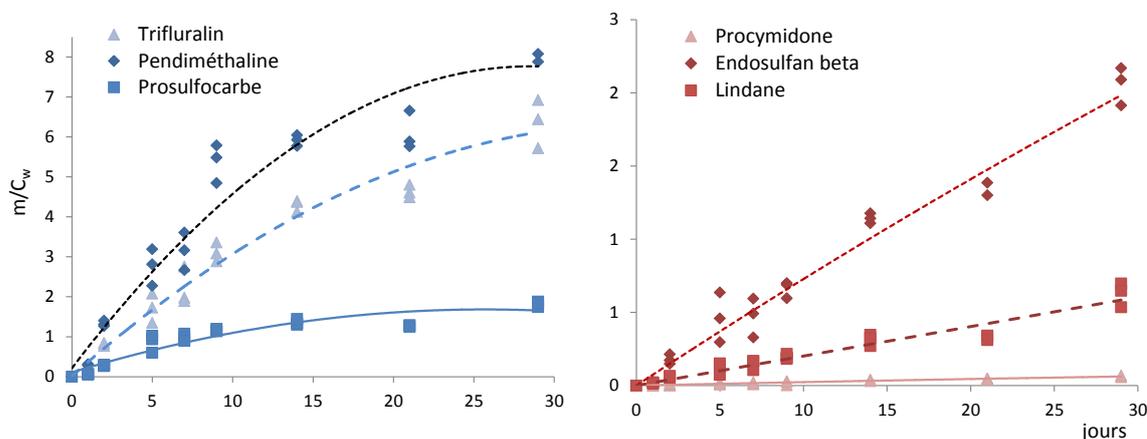


Figure 7. Courbes d'accumulation obtenues pour quelques pesticides étalonnés durant cette étude.

Enfin, il ressort un ensemble de substances (chlorpyrifos, endosulfan alpha diflufénicanyl, pendiméthaline, prosulfocarbe, trifluraline) avec des phases linéaires d'accumulation de l'ordre de 1 à 2 semaines, puis des taux d'échantillonnage ainsi que des $\log K_{sw}$ nettement plus élevés, mis à part le diflufénicanyl, bien qu'étant particulièrement hydrophobe ($\log K_{ow}=5,1$).

5.2 PREDICTION DES CONSTANTES D'EQUILIBRE EAU-CHEMCATCHER

Dans la littérature, concernant les dispositifs comportant une membrane LDPE (cas du Chemcatcher apolaire), il a été mis en évidence de façon empirique des relations entre $\log K_{sw}$ et $\log K_{ow}$ pour des composés du type HAP, PCB, PCDD (polychlorodibenzo-p-dioxines) et quelques pesticides organochlorés (lindane, DDT, endosulfan) (Huckins et al., 2006; Lohmann and Muir, 2010).

Nous avons appliqué l'équation (8) afin d'estimer les $\log K_{sw}$ (Vrana) des composés étudiés, à partir de leurs $\log K_{ow}$, puis tracé (Figure 8) la correspondance avec les $\log K_{sw}$ (cal) (Tableau 3). La droite de régression obtenue à partir des données expérimentales vs. les données estimées possède un intervalle de confiance comprenant la droite 1:1 et il en ressortirait que les valeurs issues des 2 approches ne sont pas significativement différentes pour un seuil $\alpha=0,05$. Cependant, il est à noter que l'écart-type associé à la prédiction via cette approche est de 0,75 unité \log pour les composés d'intérêt. Ceci se traduit par un facteur 5, aussi cette incertitude relativement élevée quant à l'estimation du $\log K_{sw}$ par l'intermédiaire de l'équation (8) peut être expliquée par le fait que cette relation a été établie initialement avec des HAP et couvre un domaine de $\log K_{ow}$ allant de 4 à 5,1, l'ensemble des composés ayant pu être étalonnés durant cette étude couvrant des $\log K_{ow}$ s'étendant de 2,2 à 5,1 (avec toutefois un espace interquartile de 3,45 à 4,6, donc une majorité de composés modérément hydrophobes).

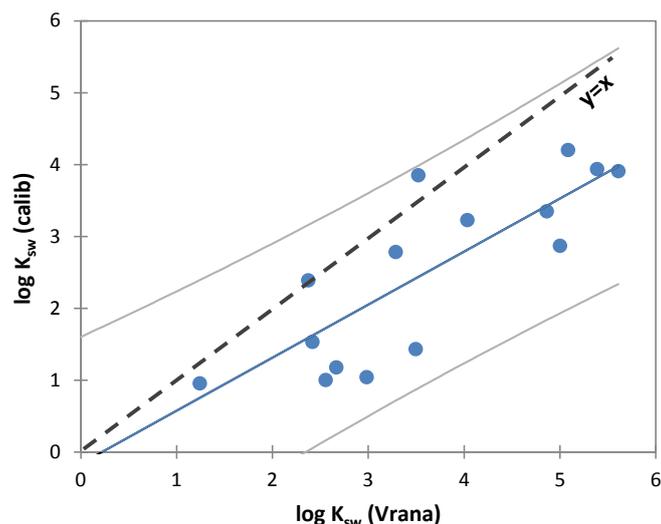


Figure 8. Corrélation entre les $\log K_{sw}$ déterminés lors de cette étude et ceux estimés au moyen de la relation proposée par Vrana et al. (2006). La droite 1:1 est représentée par des traits discontinus noirs, la régression linéaire à partir des données en bleu ($r^2=0,743$, $n=16$, $p<0,05$, $s=0,75$) avec son intervalle de confiance à 95 % (droites en pointillés bleus).

L'intérêt de relations telles que l'équation (8) est également d'estimer les constantes de distribution K_{sw} des PRC qui servent ensuite à prédire les taux d'échantillonnage, connaissant les constantes cinétiques de désorption de ces mêmes PRC (équation (4)). Une fois les R_s des PRC déterminés, on peut en déduire la constante P_i (équation (7)) qui va ensuite servir à réestimer les R_s des composés accumulés simultanément, suivant les mêmes conditions expérimentales.

5.3 PREDICTION DES TAUX D'ECHANTILLONAGE

L'Empore™ Disk C₁₈ a été dopé avec 9 PRC potentiels : acénaphthène d10, phénanthrène d10, anthracène d10, DEA d6, simazine d5, diflufénicanil d3, acétochlore d11, trifluraline d14 et prométryne d6. Ces composés ont été choisis en raison des données disponibles dans la littérature (cas des 3 HAP), soit parce qu'ils ont montré une accumulation curvilinéaire lors de l'étalonnage, voire une très faible rétention (DEA d6) et enfin, d'un point de vue pratique, lorsque les étalons deutérés étaient disponibles.

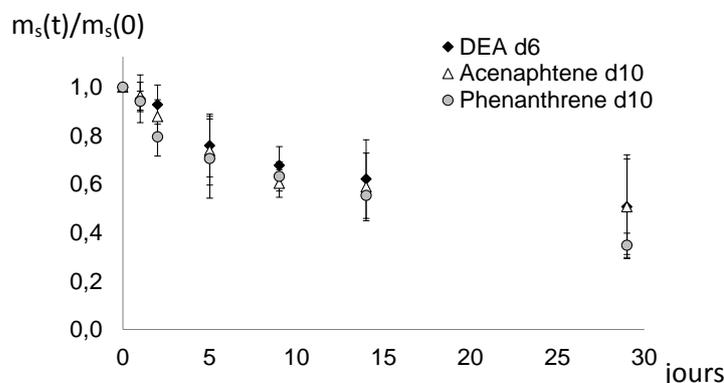


Figure 9. Cinétiques d'élimination de la DEA d6, du phénanthrène d10 et de l'acénaphthène d10 (barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type, $n=3$ par date).

Parmi ces composés, seuls la DEA d6, l'acénaphène d10 et le phénanthrène d10 ont désorbé de façon significative après 29 jours (35 à 51 % de la quantité initiale de PRC, Tableau 4) et ces désorptions ont pu être décrites par une cinétique d'ordre 1 (r^2 allant de 0,84 à 0,94) (Figure 9). Nous avons également observé une désorption significative de l'antracène d10 avec toutefois une perte très rapide (54 ± 9 % de la quantité initiale après 24 h seulement), puis une quantité résiduelle qui est demeurée constante par la suite (53 ± 10 % après 29 jours). La désorption de ce composé apparaissant biphasique, il n'a pas été possible d'appliquer une cinétique d'ordre 1 (équation (6)) pour ce composé et donc de comparer sa constante k_e avec celle issue de la littérature (Vrana et al., 2007). Les cinétiques d'élimination des autres composés étant fournies à titre indicatif en annexe (Figure 15). Dans le cas des composés ayant été accumulés simultanément lors de l'étalonnage (simazine, diflufénicanil, acétochlore, trifluraline), nous avons constaté des échanges anisotropes, comme on peut le voir graphiquement pour la simazine (Figure 10), avec l'absence d'une interception des courbes d'accumulation et d'élimination à 50 % de l'équilibre. Le même constat a été fait quant à l'acétochlore d11, la trifluraline d14 ou le diflufénicanil d3, puisque les valeurs de k_e déterminées lors de l'étalonnage (respectivement $0,055 \pm 0,016 \text{ j}^{-1}$, $0,049 \pm 0,008 \text{ j}^{-1}$ et $0,095 \pm 0,019 \text{ j}^{-1}$) sont apparues comme très largement supérieures à celles déterminées à partir des cinétiques d'élimination (k_e non significativement différent de 0 pour les 3 composés). Cette anisotropie pourrait s'expliquer par le fait d'utiliser un adsorbant en tant que phase réceptrice (Shaw and Müller, 2005) et/ou la sélectivité, en termes de diffusion, d'un polymère tel que le LDPE en tant que membrane (Rusina et al., 2007; Booij and Smedes, 2010).

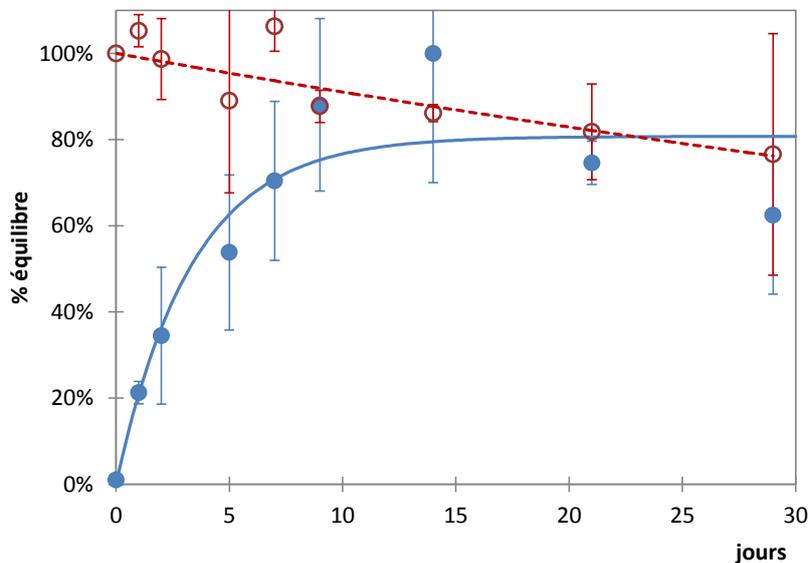


Figure 10. Anisotropie des échanges cinétiques pour la simazine (● accumulation, ○ désorption).

Pour ce qui est de la DEA d6, l'absence d'accumulation quantifiable n'a pas permis de vérifier cette propriété d'isotropie des échanges. Toutefois, après avoir estimé les K_{sw} (l'équation (8)) et utilisé la valeur de k_e issue de l'étalonnage (Tableau 4), nous avons estimé un $R_s \approx 3,83 \cdot 10^{-5} \text{ mL} \cdot \text{j}^{-1}$ au moyen de l'équation (4)), ce qui semblerait cohérent au vue de la très faible accumulation constaté expérimentalement. Concernant l'acénaphène d10 et du phénanthrène d10, nous n'avons pas d'information sur les cinétiques d'accumulations, cependant les R_s de 0,083 et 0,885 $\text{mL} \cdot \text{j}^{-1}$ déduits à partir des $\log K_{ow}$ et k_e sont en bon accord avec ce qui avait été

précédemment déterminé dans un milieu agité et les designs antérieurs du Chematcher apolaire (Tableau 1).

Tableau 4. Résumé des paramètres déduits à partir des cinétiques d'élimination des PRC après 29 jours d'étalonnage en laboratoire.

	log K _{ow}	% PRC après 29 j	k _e (j ⁻¹)	Estimation R _s (L d ⁻¹)	Pi
DEA d6	1,5	51±19	0,028 ± 0,004	3,83.10 ⁻⁵	-30,71
Acenaphthene d10	3,5	51±21	0,031 ± 0,005	0,083	-41,84
Phenanthrene d10	4,6	35±5	0,042 ± 0,003	0,885	-41,35

Connaissant les R_s, nous sommes en mesure de déterminer les constantes Pi (équation (7)) qui, dans le cas de l'acénaphthène d10 et du phénanthrène d10, sont pas significativement différentes des valeurs de -41,28 ± 4.16 et -41,32 ± 4.16 déterminées également en laboratoire, dans un milieu agité et à 18°C (Vrana et al., 2007). En revanche, la valeur de Pi obtenue pour la DIA d6 est nettement inférieure (et non cohérente car sa prise en compte amènerait à un écart de quasiment 2 unités log pour les log de R_s, soit un facteur 100 au final) et cela pourrait probablement s'expliquer par le fait que le modèle a été établi initialement pour des HAP avec des log K_{ow} allant de 3,7 à 6,8.

Par la suite, afin de vérifier l'adéquation aux modèle proposé par Vrana et al. (2007) et tenter de prédire les R_s à partir du log K_{ow} des composés d'intérêt, nous avons considéré uniquement les Pi de l'acénaphthène d10 et du phénanthrène d10 en réalisant la moyenne des 2 valeurs et en l'intégrant dans l'équation (7). Ce choix a été réalisé par défaut compte tenu de l'absence de désorption, ou bien la constatation d'échanges anisotropes, pour les pesticides considérés également comme des PRC potentiels (simazine d5, diflufénicanil d3, acétochlore d11, trifluraline d14 et prométryne d6).

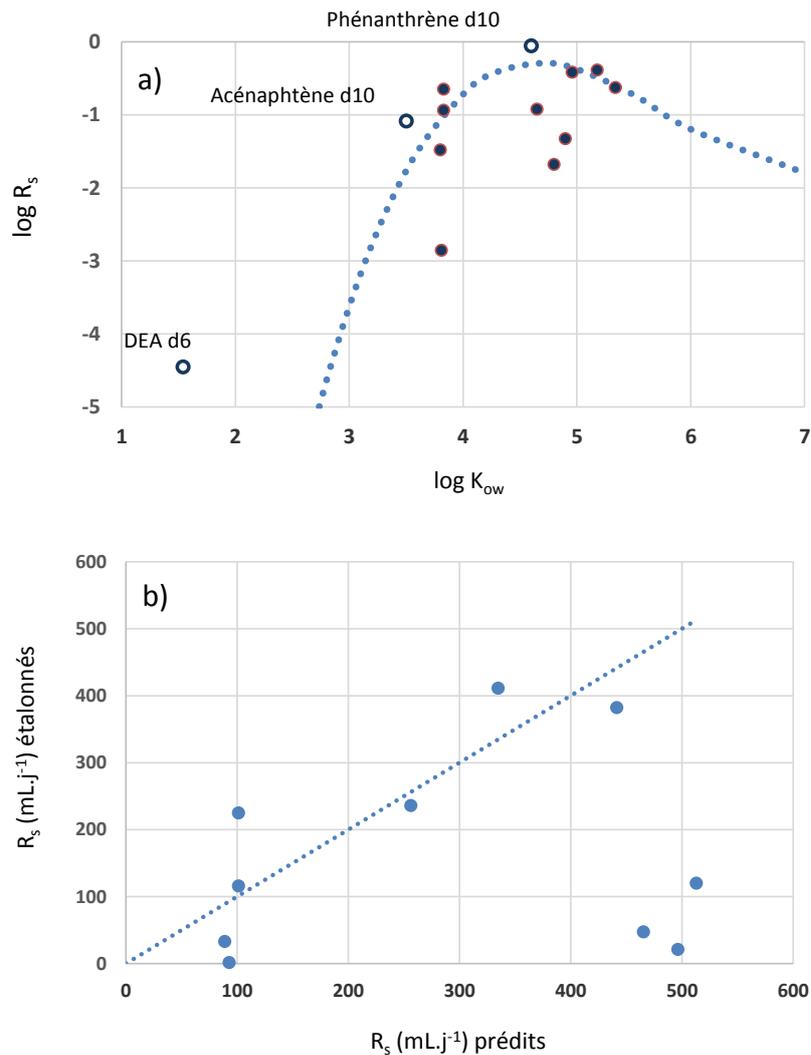


Figure 11. (a) Représentation des $\log R_s$ (étalonnés) en fonction du $\log K_{ow}$ ainsi que la courbe associée à l'équation (7) (Vrana et al., 2007), les PRC étant représentés par des ronds blancs. (b) Projection des R_s issus de l'étalonnage vs. les R_s prédits au moyen de l'équation (7).

On peut voir sur la Figure 11 (a) que les $\log R_s$ des PRC, hormis la DEA d6, sont effectivement proches de la courbe du modèle. Quant aux composés étalonnés et ayant un $\log K_{ow} > 3,7$ (afin de respecter le domaine de validité du modèle), seuls l'endosulfan alpha et bêta, le chlorpyrifos, la pendiméthaline et la trifluraline ont des $\log R_s$, puis R_s (Figure 11 (b)), prédits de façon acceptable. Pour les 5 autres composés (prosulphocarbe, diflufénicanil, oxadiazon, chlorfenvinphos et lindane), on constate des écarts d'1 à 2 unité(s) log, soit un facteur 10 à 100, qui sont très largement supérieurs à l'écart-type de 0,22 unités log du modèle décrit dans la littérature (Vrana et al., 2007).

Ce type de résultat amène à la première constatation qu'un modèle basé sur des HAP ne paraît pas généralisable à d'autres familles de composés avec des hydrophobicités comparables. Ainsi, on peut s'interroger sur la pertinence de prendre en compte uniquement le $\log K_{ow}$ afin de prédire les R_s en constatant l'absence de corrélation significative entre ces deux paramètres (Figure 12).

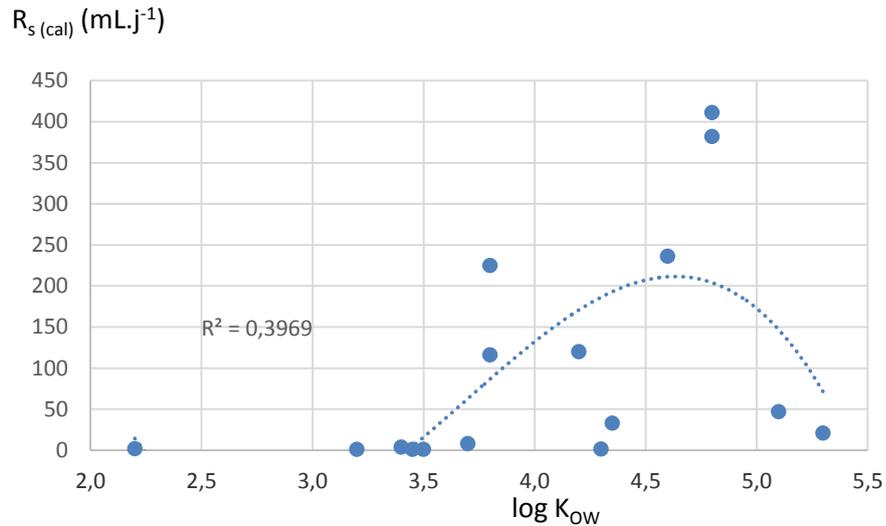


Figure 12. Relation entre les taux d'échantillonnage et la polarité.

Des travaux (Booij et al., 2003; Huckins et al., 2006) ont montré que pour certaines classes de contaminant, dans le cas de la SPMD (constituée également d'une membrane en LDPE), le R_s est alors une simple fonction du poids moléculaire pour des composés ayant des $\log K_{ow} > 4,5$. Selon cette hypothèse, on considère que les composés les plus hydrophobes sont essentiellement limités, en termes de résistance au transfert de masse, par la diffusion dans l'eau et/ou le polymère constituant la membrane (équation (2)). Or, la Figure 13 montre qu'il n'y a pas de relation notable entre le R_s et le poids moléculaire, y compris pour les composés les plus hydrophobes (ronds blancs).

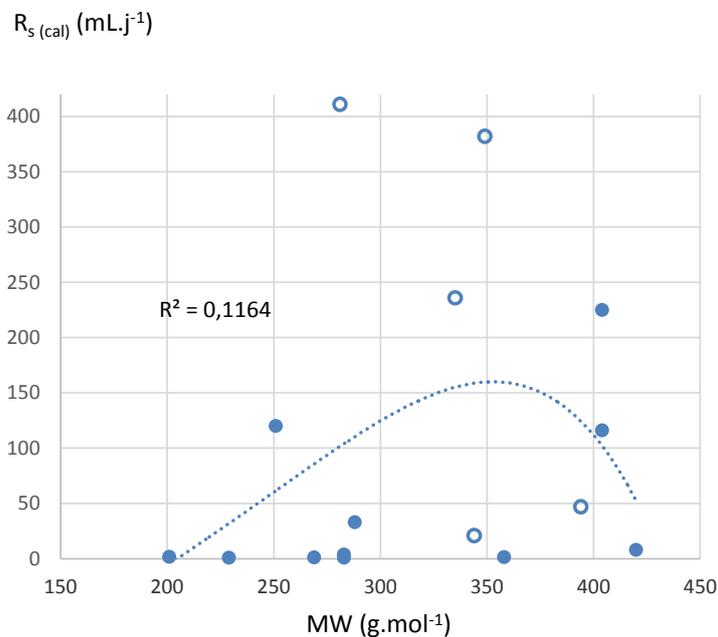


Figure 13. Relation entre les taux d'échantillonnage et le poids moléculaire (MW). Les ronds blancs correspondent aux composés caractérisés par des $\log K_{ow} > 4,5$.

Les paramètres habituels tels que la polarité et le poids/volume moléculaires paraissent insuffisants en tant que variables explicatives pour ce qui est des R_s . Toutefois, cela n'exclut pas le fait qu'il y ait une interaction entre ces 2 paramètres et/ou que d'autres propriétés physicochimiques interviennent. Contrairement aux HAP et PCB, la plupart des composés que nous avons étalonnés contiennent des hétéroatomes qui sont susceptibles de former des liaisons hydrogènes. C'est le cas des groupements contenant des fonctions éthers, esters, amines/amides, etc. Aussi, en faisant un parallèle avec les phénomènes de diffusion passive dans les membranes cellulaires, la surface polaire (\AA^2), mais aussi la présence de groupements donneurs/accepteurs de liaisons hydrogènes, peut affecter l'absorption des composés (Palm et al., 1997) et donc constituer un descripteur des phénomènes observés pour ce qui est de l'accumulation.

Afin d'identifier de possibles corrélations, nous avons réalisé une analyse en composantes principales en considérant les données renseignées dans le Tableau 3 (ne sont pas prises en compte les observations dont le R_s et/ou le $\log K_{sw}$ n'ont pu être estimés).

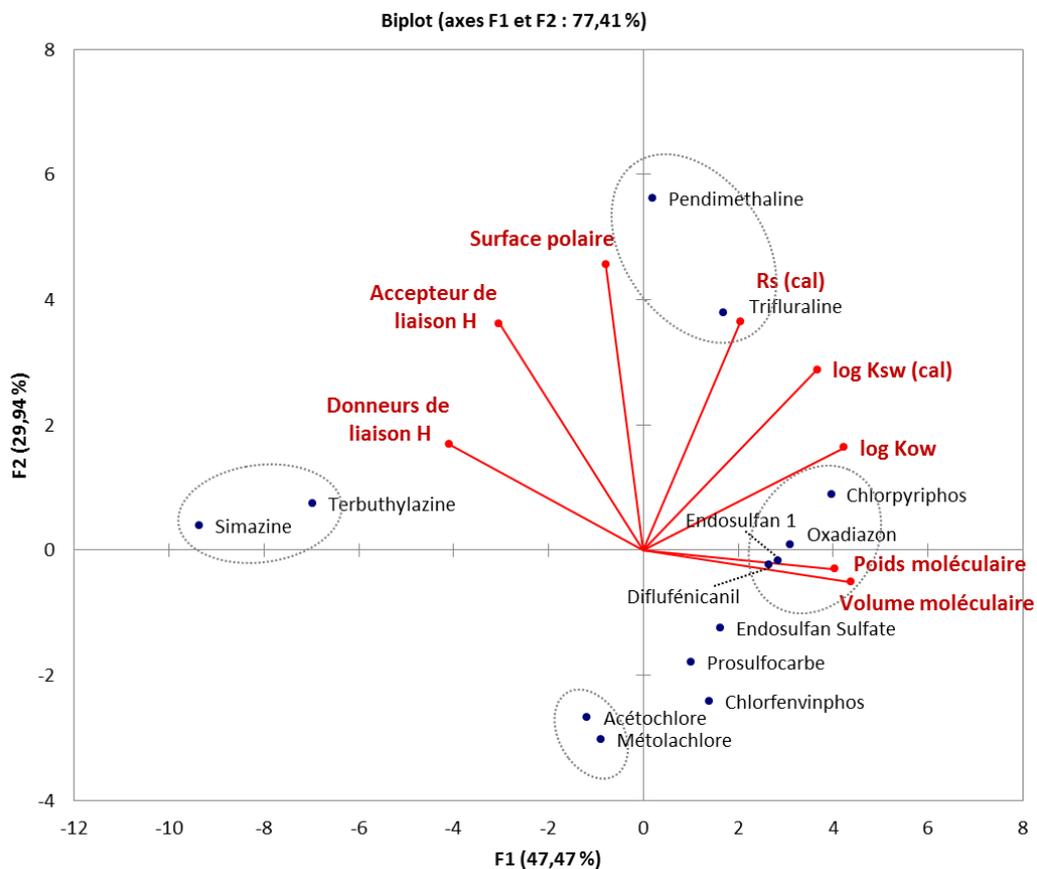


Figure 14. Analyse en composante principale représentant les variables explorées (taux d'échantillonnage, constantes d'équilibre eau-Chemcatcher et eau-octanol, surface polaire, groupements donneurs/accepteurs de liaisons H, volume et poids moléculaires) et les observations (pesticides étalonnés).

On peut distinguer 4 groupes de substances :

- La simazine et la terbuthylazine ont des R_s et $\log K_{sw}$ très faibles a priori expliqués par la présence de groupements accepteurs/donneurs de liaison H défavorables à la diffusion dans un milieu hydrophobe comme le LDPE ou l'octanol. Ils sont également anti-corrélés avec le poids/volume moléculaire (ce qui devrait faciliter la diffusion de ces analytes) et le $\log K_{ow}$ (diminue l'affinité avec la membrane et la phase réceptrice).
- L'acétochlore et le métolachlore ont des surfaces polaires réduites (et peu d'interactions type liaisons H) ainsi que des poids/volumes moléculaires assez bas. Les faibles R_s et $\log K_{sw}$ constatés seraient donc probablement liés à l'anticorrélation avec le $\log K_{ow}$.
- Le chlorpyrifos, l'oxadiazon, l'endosulfan alpha, le diflufenicanil ont des R_s significativement plus élevés, bien que variables (21-382 mL.J⁻¹), principalement expliqués par le $\log K_{ow}$ et/ou le poids/volume moléculaire.
- La pendiméthaline et trifluraline sont caractérisées par des R_s et $\log K_{ow}$ ainsi qu'une surface polaire et une hydrophobicité élevés.

Puis, l'endosulfan Sulfate, le prosulfocarbe et le chlorfenvinphos, avec des R_s variables et $\log K_{ow}$, pour lesquels on ne peut attribuer clairement les explicatives prises en compte.

Même s'il semble ressortir quelques groupes à partir de cette analyse, on pressent des interactions comme par ex. une compensation entre une surface polaire élevée, diminuant l'absorption dans des milieux hydrophobes comme le LDPE, puis des $\log K_{ow}$ également élevés, agissant de façon inverse. Par ailleurs, des liaisons H peuvent se former avec les silanols libres de la phase réceptrice C₁₈, impliquant une forte rétention de ces composés (et pouvant expliquer également l'absence de désorption pour la trifluraline d14, par ex.).

Ces comportements très variables selon les composés et leurs propriétés, en lien avec la structure, groupements fonctionnels et géométrie, s'expliquent probablement par le fait que l'outil contient différents compartiments (membrane en LDPE sélective, octanol puis phase adsorbante C₁₈) qui sont susceptibles d'interagir, faciliter ou à l'inverse réduire le transfert de masse.

Ainsi, le Chemcatcher semble peu adapté pour échantillonner la plupart de ces composés et, en l'état des connaissances, il n'est pas envisageable de proposer un modèle permettant de prédire les $\log K_{sw}$ et R_s à partir des propriétés physico-chimiques des substances. Il ressort également de cette étude l'impossibilité d'utiliser les PRC du type HAP proposés dans la littérature, ni même des substances analogues à celles étudiées fautes d'échanges isotropes.

6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Il ressort de cette étude que les R_s ne peuvent être prédits uniquement à partir de caractéristiques physico-chimiques telles que le $\log K_{ow}$ ou la constante de diffusion de ces analytes dans l'eau. En outre, l'utilisation de PRC du type HAP et les modèles cinétiques associés, disponibles dans la littérature, ne semblent pas être représentatifs des composés étudiés. Ainsi, il conviendrait probablement de se limiter à une famille de composés donnés (pesticides organochlorés, organophosphorés), lors de la phase d'étalonnage ultérieure, afin de mieux définir le domaine d'application et les paramètres (hydrophobicité, poids/volume moléculaires, surface polaire et présence de groupements fonctionnels liés à la famille de substances) pouvant être utilisés comme variables explicatives, dans le but de modéliser et prédire les R_s et constantes K_{sw} , si cela apparaît comme envisageable.

Par ailleurs, nous avons observé des échanges anisotropes pour certains composés (absence de désorption bien qu'un équilibre ait été atteint lors de l'accumulation, après 29 jours d'exposition), ce qui empêcherait théoriquement l'utilisation de l'approche PRC afin d'estimer ensuite les R_s *in situ*, en fonction des conditions du milieu.

En l'état des connaissances et au vu des résultats acquis expérimentalement, le Chemcatcher ne semble pas applicable à terme pour des estimations quantitatives des concentrations pondérées dans le temps, pour les composés d'intérêt présentant notamment des échanges anisotropes. Il serait donc sans doute préférable et plus prometteur de s'intéresser par la suite à des outils de conception moins complexe (dispositifs monophasiques à base de silicone, par exemple), même s'il existe à ce stade essentiellement des données relatives aux polluants organiques persistants (HAP, PCB, PBDE) et encore très peu, voire aucune concernant les composés d'intérêt, incluant des substances réglementaires comme le chlorpyrifos ou encore la trifluraline.

BIBLIOGRAPHIE

2013/39/CE, 2013. Directive 2013/39/CE du Parlement et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les Directives 2000/60/CE et 2008/105/CE sur les substances prioritaires dans le domaine de l'eau. Journal officiel L226 du 24 août 2013. 17.

Booij, K., Hofmans, H.E., Fischer, C.V., Van Weerlee, E.M., 2003. Temperature-Dependent Uptake Rates of Nonpolar Organic Compounds by Semipermeable Membrane Devices and Low-Density Polyethylene Membranes. *Environ. Sci. Technol.* 37, 361-366.

Booij, K., Sleiderink, H.M., Smedes, F., 1998. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 1236-1245.

Booij, K., Smedes, F., 2010. An improved method for estimating in situ sampling rates of nonpolar passive samplers. *Environ Sci Technol.* 44, 6789

Charriau, A., Lissalde, S., Poulier, G., Mazzella, N., Buzier, R., Guibaud, G., 2016. Overview of the Chemcatcher® for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments Part A: Principles, calibration, preparation and analysis of the sampler. *Talanta* 148, 556-571.

Fauvelle, V., Mazzella, N., Delmas, F., Madarassou, K., Eon, M., Budzinski, H., 2012. Use of Mixed-Mode Ion Exchange Sorbent for the Passive Sampling of Organic Acids by Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS). *Environmental Science & Technology* 46, 13344-13353.

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

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

Jacquet, R., Miège, C., Smedes, F., Tixier, C., Tronczynski, J., Togola, A., Berho, C., Valor, I., Llorca, J., Barillon, B., Marchand, P., Coquery, M., 2014. Comparison of five integrative samplers in laboratory for the monitoring of indicator and dioxin-like polychlorinated biphenyls in water. *Chemosphere* 98, 18-27.

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. Monitor.* 2, 487 - 495.

Lissalde, S., Charriau, A., Poulier, G., Mazzella, N., Buzier, R., Guibaud, G., 2016. Overview of the Chemcatcher® for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments Part B: Field handling and environmental applications for the monitoring of pollutants and their biological effects. *Talanta* 148, 572-582.

Lobpreis, T., Vrana, B., Dominiak, E., Dercová, K., Mills, G.A., Greenwood, R., 2008. Effect of housing geometry on the performance of Chemcatcher™ passive sampler for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environmental Pollution* 153, 706-710.

Lohmann, R., Muir, D., 2010. Global Aquatic Passive Sampling (AQUA-GAPS): Using Passive Samplers to Monitor POPs in the Waters of the World. *Environmental Science & Technology* 44, 860-864.

Mazzella, N., Togola, A., Fauvelle, V., Morin, N., Berho, C., Miège, C., 2013. Etalonnage des échantillonneurs passifs du type POCIS pour des pesticides polaires - Essai d'intercomparaison et recommandations pour l'harmonisation des données d'étalonnage en laboratoire, rapport Aquaref. 40.

Palm, K., Stenberg, P., Luthman, K., Artursson, P., 1997. Polar Molecular Surface Properties Predict the Intestinal Absorption of Drugs in Humans. *Pharmaceutical Research* 14, 568-571.

Petersen, J., Paschke, A., Gunold, R., Schuurmann, G., 2015. Calibration of Chemcatcher passive sampler for selected highly hydrophobic organic substances under fresh and sea water conditions. *Environmental Science: Water Research & Technology* 1, 218-226.

Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J., Booij, K., Holoubek, I., 2007. Polymer selection for passive sampling: A comparison of critical properties. *Chemosphere* 68, 1344-1351.

Schäfer, R.B., Paschke, A., Liess, M., 2008. Aquatic passive sampling of a short-term thiacloprid pulse with the Chemcatcher: Impact of biofouling and use of a diffusion-limiting membrane on the sampling rate. *Journal of Chromatography A* 1203, 1-6.

Shaw, M., Müller, J.F., 2005. Preliminary evaluation of the occurrence of herbicides and PAHs in the Wet Tropics region of the Great Barrier Reef, Australia, using passive samplers. *Marine Pollution Bulletin* 51, 876-881.

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

Vrana, B., Mills, G., Greenwood, R., Knutsson, J., Svensson, K., Morrison, G., 2005b. Performance optimisation of a passive sampler for monitoring hydrophobic organic pollutants in water. *Journal of Environmental Monitoring* 7, 612-620.

Vrana, B., Mills, G.A., Dominiak, E., Greenwood, R., 2006. Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environ. Pollut.* 142, 333-343.

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

Vrana, B., Mills, G.A., Leonards, P.E.G., Kotterman, M., Weideborg, M., Hajslova, J., Kocourek, V., Tomaniova, M., Pulkrabova, J., Suchanova, M., Hajkova, K., Herve, S., Ahkola, H., Greenwood, R., 2010. Field performance of the Chemcatcher passive sampler for monitoring hydrophobic organic pollutants in surface water. *Journal of Environmental Monitoring* 12, 863-872.

ANNEXES

Conditions analytiques

Les analyses ont été réalisées avec un chromatographe en phase gazeuse « TRACE GC ULTRA » (THERMO Scientific) muni d'un passeur d'échantillons liquides « AS 3000 Autosampler » (THERMO Scientific) et couplé à spectromètre de masse « Quantum GC » (THERMO Scientific) équipé d'un triple quadripôle. Le pilotage du système se fait via le logiciel Xcalibur 1.5.

Colonne Rxi-5Sil MS (Restek) (30 m x 0,25 mm, 0,25 μ m) ou équivalent (DB-5ms, VF-5ms, CP-Sil 8 Low-Bleed/MS, DB-5ms UI, Rtx-5Sil MS, etc.).

Phase mobile : Hélium.

Débit : 1,2 mL.min⁻¹

Injecteur : 280°C, mode splitless avec surge (surpression), voie de split fermée 0,5 minutes puis ouverture avec débit de fuite de 100 ml.min⁻¹, surpression de 350 kPa pendant 0,5 minutes.

Volume d'injection : 1 μ L

Paramètres de détection : mode d'ionisation du type impact électronique (EI)

Courant d'émission : 25 μ A

Pression du gaz de collision (Argon) : 1,2 mTorr

Acquisition en mode scheduled programmé SRM, cycle-time : 200 ms, résolution unitaire.

Tableau 5. Gradient de temperature utilisé pour la GC.

Temps (min)	Température (°C)
0	50
1	190
18	220
22	300
30	50

Tableau 6. Transitions et énergies de collision lors de l'analyse GC-MS/MS des composés étalonnés et des PRC.

Analyte	Transition 1	Collision Energy (V)	Transition 2	Collision Energy (V)
Acetochlor	223>132	15	223>146	15
Chlorfenvinphos	323>267	15	267>159	15
Chlorpyriphos	314>258	15	314>286	12
Diflufenican	394>266	10	266>246	10
Endosulfan alpha + beta	241>206	20	272>237	15
Endosulfan sulfate	387>241	15	272>237	15
Lindane	217>181	15	219>183	15
Metolachlor	238>162	15	162>133	15
Oxadiazon	258>175	10	304>260	10
Pendimethalin	252>162	12	252>191	12
Procymidone	283>96	15	283>255	10
Prosulfocarb	251>128	10	251>218	10
Simazine	201>172	10	201>138	10
Terbuthylazine	214>104	10	214>132	10
Trifluralin	264>160	15	306>264	15
Acenaphtene D10 ^a	162>160	15		
Anthracène d10 ^a	188>160	10		
Acetochlor d11 ^a	233>139	15		
Atrazine d5 ^b	205>105	20		
Chlorpyrifos d10 ^b	324>260	10		
DEA D6 ^a	175>105	15		
Diflufénicanil d3 ^a	269>241	10		
Lindane d6 ^b	224>187	15		
Metolachlor d6 ^b	242>166	10		
Phenanthrene d10 ^a	188>160	10		
Prométryne d6 ^a	247>190	15		
Simazine d5 ^a	206>176	10		
Trifluralin d14 ^a	315>267	15		

^a PRC

^b Etalon interne

Cinétiques de désorption des composés de référence et de performance

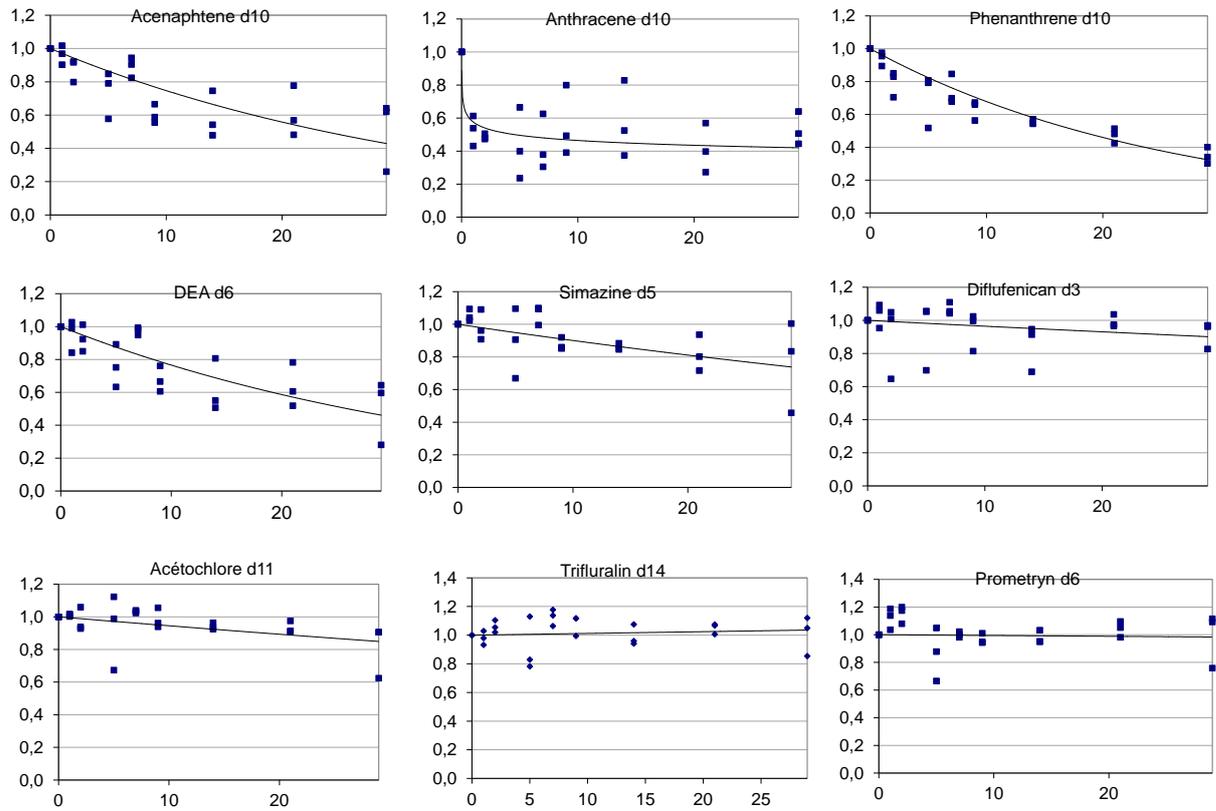


Figure 15. Cinétiques d'élimination des 9 PRC évalués.

Suivi des concentrations dans l'eau durant l'étalonnage de Chemcatchers

Tableau 7. Concentrations dans l'eau ($\mu\text{g.L}^{-1}$) des analytes durant 29 jours d'exposition

	Cw moyenne (n=13)	Ecart-type
Acétochlore	1,0	0,2
Chlorpyriphos	0,2	0,1
Chlorfenvinphos	2,0	0,6
DEA	0,2	0,1
Diflufenican	1,0	0,4
Endosulfan alpha	0,3	0,1
Endosulfan beta	0,2	0,1
Endosulfan sulfate	0,8	0,3
Lindane	0,6	0,2
Métolachlore	1,4	0,5
Oxadiazon	0,8	0,2
Pendiméthaline	0,7	0,3
Procymidone	0,3	0,1
Prosulfocarbe	0,7	0,3
Simazine	1,0	0,3
Terbutylazine	1,3	0,4
Trifluraline	0,2	0,1