

# DEVELOPPEMENT DE NOUVELLES PHASES POUR L'ECHANTILLONNAGE PASSIF DE PESTICIDES

**G1 - Développement et validation des échantillonneurs  
passifs : des outils de prélèvements intégrateurs pour  
l'analyse des substances**

**G1c - Nouveaux outils ou nouvelles applications d'outils**

**C. Margoum, A. Assoumani, L. Chamblas, M. Coquery**  
Janvier 2014

Programme scientifique et technique  
Année 2013

Rapport d'étape

## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2013, Action G («Méthodes et technologies innovantes») dans le cadre du partenariat ONEMA-Irstea 2013, au titre de l'action 78 «Méthodes et technologies innovantes».

Auteur (s) : C. Margoum, A. Assoumani, L. Chamblas, M. Coquery

*Christelle Margoum*  
Irstea, Centre de Lyon-Villeurbanne  
[christelle.margoum@irstea.fr](mailto:christelle.margoum@irstea.fr)

*Azziz Assoumani*  
Irstea, Centre de Lyon-Villeurbanne  
[azziz.assoumani@irstea.fr](mailto:azziz.assoumani@irstea.fr)

*Laurianne Chamblas*  
Irstea, Centre de Lyon-Villeurbanne

*Marina Coquery*  
Irstea, Centre de Lyon-Villeurbanne  
[marina.coquery@irstea.fr](mailto:marina.coquery@irstea.fr)

---

Vérification du document :

*Anne Togola*  
BRGM  
[a.togola@brgm.fr](mailto:a.togola@brgm.fr)

## Les correspondants

---

Onema : Pierre-François Straub, ONEMA-DAST, [pierre-francois.staub@onema.fr](mailto:pierre-francois.staub@onema.fr)

Etablissement Marina Coquery, Irstea, [marina.coquery@irstea.fr](mailto:marina.coquery@irstea.fr)

Référence du document : Margoum C., Assoumani A., Chamblas L., Coquery M. (2013). Développement de nouvelles phases pour l'échantillonnage passif de pesticides. Irstea, Rapport Aquaref, 33 p.

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

## Contenu

|                                                                            |           |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>RESUME .....</b>                                                        | <b>5</b>  |
| <b>INTRODUCTION.....</b>                                                   | <b>6</b>  |
| <b>1. MATERIELS ET METHODES.....</b>                                       | <b>7</b>  |
| 1.1 Pesticides sélectionnés .....                                          | 7         |
| 1.2 Capacités d'accumulation : tests en laboratoire.....                   | 8         |
| 1.3 Désorption .....                                                       | 8         |
| 1.4 Analyse .....                                                          | 9         |
| <b>2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NOUVEAUX MATÉRIAUX .....</b>          | <b>11</b> |
| 2.1 Tiges en silicone .....                                                | 11        |
| 2.2 Tiges en silicone modifié .....                                        | 18        |
| <b>3. EXTRACTION DES PESTICIDES EN LABORATOIRE.....</b>                    | <b>20</b> |
| 3.1 Tiges PDMS.....                                                        | 20        |
| 3.2 Tiges PDMS modifié.....                                                | 22        |
| <b>4. PREMIÈRES APPLICATIONS IN SITU .....</b>                             | <b>25</b> |
| <b>CONCLUSION/PERSPECTIVES .....</b>                                       | <b>28</b> |
| <b>REFERENCES .....</b>                                                    | <b>29</b> |
| <b>ANNEXES.....</b>                                                        | <b>30</b> |
| CINÉTIQUES D'ACCUMULATION SUR LES BARREAUX SBSE ET LES TIGES EN PDMS ..... | 30        |
| RENDEMENTS D'EXTRACTION DES DIFFÉRENTS TYPES DE TIGES DE PDMS MODIFIÉ..... | 32        |

*DEVELOPPEMENT DE NOUVELLES PHASES POUR L'ECHANTILLONNAGE PASSIF DE PESTICIDES*

*Christelle MARGOUM, Azziz ASSOUMANI, Laurianne CHAMBLAS Marina COQUERY*

RESUME

L'échantillonnage passif, développé il y a une vingtaine d'années, représente une alternative simple et économique aux échantillonnages ponctuels et moyennés automatisés pour mieux évaluer les niveaux de contamination des milieux aquatiques.

Différents échantillonneurs passifs sont actuellement développés, suivant les caractéristiques physico-chimiques des composés ciblés. Le rapport Aquaref-Cemagref de 2011 [1] a montré l'intérêt de la technique « passive SBSE » pour l'échantillonnage passif de pesticides moyennement polaires à hydrophobes dans les cours d'eau.

La synthèse de tiges en polydiméthylsiloxane (PDMS), moins fragiles et moins onéreuses que les barreaux SBSE, est présentée dans ce rapport. Des cinétiques d'accumulation d'une sélection de pesticides de différentes familles ont été menées au laboratoire pour évaluer les capacités d'absorption de ces nouveaux outils comparativement aux barreaux SBSE. Les tiges en PDMS ont par ailleurs été appliquées *in situ* pour l'échantillonnage passif de pesticides dans un petit cours d'eau de bassin versant viticole. En complément, des premiers essais de synthèse de tiges en PDMS modifié ont été réalisés d'afin élargir la gamme des composés accumulés.

Les résultats ont montré que les tiges de PDMS peuvent être une alternative efficace et économique aux barreaux SBSE en tant qu'échantillonneurs passifs. Trois types de tiges en PDMS modifié ont été synthétisés de manière robuste, sans toutefois montrer de différence nette avec les rendements d'extraction des tiges en PDMS.

**Mots clés (thématique et géographique) :**

Echantillonnage passif, pesticides, PDMS, synthèse

## INTRODUCTION

L'échantillonnage passif intégratif, développé il y a une vingtaine d'années, permet un suivi en continu des pollutions et nécessite peu de maintenance. Cette technique permet d'intégrer les variations temporelles des concentrations des composés ciblés. Les barreaux SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) appliqués *in situ* en tant qu'échantillonneurs passifs (passive SBSE) de pesticides moyennement hydrophobes à hydrophobes ont montré des résultats intéressants et prometteurs [2,3,1].

Néanmoins, la fragilité du barreau SBSE en fait un outil peu adapté à des conditions sur le terrain variables (crue, présence de débris...) et la présence de l'aimant au sein du barreau ne s'avère pas utile. De plus, les barreaux SBSE sont commercialisés par une seule société à un prix relativement élevé, ce qui est d'autant plus dommageable lorsqu'ils sont altérés.

Pour tenter d'apporter une solution alternative à la passive SBSE, tout en conservant l'intérêt d'outil simple et de faible taille pour échantillonner les pesticides dans les cours d'eau, nous proposons dans ce rapport le développement de nouveaux échantillonneurs passifs sous forme de tiges en polydiméthylsiloxane (PDMS).

Par ailleurs, l'hydrophobicité du PDMS limite l'utilisation des tiges synthétisées aux pesticides les plus hydrophobes. En complément, des tiges en PDMS modifié avec trois composés modificateurs différents sont synthétisées afin d'élargir la gamme des pesticides accumulés. Les capacités d'absorption des différents outils synthétisés sont évaluées au laboratoire et les premières applications *in situ* sont présentées dans la dernière partie de ce rapport.

---

# 1. MATERIELS ET METHODES

## 1.1 PESTICIDES SELECTIONNES

Les pesticides sélectionnés dans cette étude pour tester les capacités d'accumulation des nouveaux outils synthétisés sont choisis parmi les molécules analysables au laboratoire après extraction sur barreaux SBSE, soit en thermodésorption couplée à la chromatographie en phase gazeuse (TD-GC-MS/MS, [4,5]) soit en désorption liquide couplée à la chromatographie en phase liquide (LD-LC-MS/MS, [6,7]). Les molécules sélectionnées ont par ailleurs des caractéristiques physico-chimiques différentes, représentant la diversité des pesticides retrouvés dans le milieu aquatique naturel (Tableau 1).

| Molécule            | Abréviation | Code SANDRE | Usage   | Log K <sub>ow</sub> | Analyse TD / LD |
|---------------------|-------------|-------------|---------|---------------------|-----------------|
| Azoxystrobine       | AZS         | 1951        | F       | 2,50                | LD              |
| Carbendazime        | CBZ         | 1129        | F       | 1,50                | LD              |
| Dimétomorphe        | DMM         | 1403        | F       | 2,68                | LD              |
| Procymidone         | PCM         | 1664        | F       | 3,30                | TD/LD           |
| Spiroxamine         | SPX         | 2664        | F       | 2,89                | LD              |
| Tébuconazole        | TBZ         | 1694        | F       | 3,70                | LD              |
| Acétochlore         | ATC         | 1903        | H       | 4,14                | TD/LD           |
| Atrazine            | ATZ         | 1107        | H       | 2,70                | LD              |
| Chlortoluron        | CTU         | 1136        | H       | 2,50                | LD              |
| Diflufénicanil      | DFF         | 1814        | H       | 4,20                | TD/LD           |
| Diuron              | DIU         | 1177        | H       | 2,87                | LD              |
| Flazasulfuron       | FLZ         |             | H       | -0,66               | LD              |
| Flumioxacine        | FMX         | 2023        | H       | 2,55                | LD              |
| Isoproturon         | IPU         | 1208        | H       | 2,50                | LD              |
| Linuron             | LINU        | 1209        | H       | 3,00                | LD              |
| Métolachlore        | MTC         | 1221        | H       | 3,40                | TD/LD           |
| Norflurazon         | NFZ         | 1669        | H       | 2,45                | LD              |
| Simazine            | SMZ         | 1263        | H       | 2,30                | LD              |
| 3,4-dichloroaniline | DCA         | 1586        | metab H | 2,69                | TD/LD           |
| Chlorfenvinphos     | CFV         | 1464        | I       | 3,80                | TD/LD           |
| Chlorpyrifos ethyl  | CPE         | 1083        | I       | 4,70                | TD/LD           |

|                     |     |      |   |      |       |
|---------------------|-----|------|---|------|-------|
| Chlorpyrifox méthyl | CPM | 1540 | I | 4,00 | TD/LD |
| Flufénoxuron        | FFX | 1676 | I | 5,11 | LD    |
| Fénitrothion        | FNT | 1187 | I | 3,32 | TD/LD |

Tableau 1: Liste des pesticides sélectionnés (F : fongicide, H : herbicide, I : insecticide), Analyse TD : thermodésorption ; LD : désorption liquide. **En rouge** : substances faisant partie de la liste des substances prioritaires de la DCE.

## 1.2 CAPACITES D'ACCUMULATION : TESTS EN LABORATOIRE

Les capacités d'accumulation des outils ont été évaluées au laboratoire par extraction d'eau dopée en pesticides (à l'équilibre ou en cinétique), en se basant sur les précédents travaux réalisés au laboratoire avec les barreaux SBSE [6].

Plusieurs types d'extractions ont été réalisés avec les barreaux SBSE et les différentes tiges synthétisées selon les expériences. Les extractions de pesticides dans une eau dopée (de 0.4 à 40 µg/L suivant les pesticides) ont été effectuées sous agitation (800 tr/min) jusqu'à 5h pour les tests cinétiques.

Avant l'extraction, les barreaux SBSE ou les tiges sont conditionnés. Les barreaux sont placés à l'étuve à 50°C pendant une nuit, puis lavés avec 10mL d'un mélange Méthanol/Acétonitrile (50/50, v/v) aux ultrasons pendant 30min. Les barreaux sont ensuite séchés à l'étuve à 50°C pendant 1h. 20mL des solutions aqueuses à extraire sont placés dans des flacons de 30mL en verre brun dans lesquels ont été préalablement pesés  $2,00 \pm 0,02$ g de NaCl, pour faciliter l'absorption des pesticides en augmentant la force ionique de l'eau. Le barreau SBSE ou la tige de PDMS est ensuite introduit dans le flacon et mis sous agitation à l'aide d'une plaque 15 postes Variomag Multipoint (Thermo Electron Corporation). Les tiges de PDMS sont accompagnées de barreaux aimantés en PTFE pour assurer l'agitation.

## 1.3 DESORPTION

Les protocoles de désorption liquide ou thermique sont identiques pour tous les outils. Après extraction, les barreaux ou les tiges chargés en pesticides sont placés au congélateur pendant une nuit (limitation des effets matrices et souplesse dans la gestion des analyses au laboratoire). La désorption liquide consiste à placer les outils dans des vials munis d'inserts contenant 200 µL de Méthanol/Acétonitrile (50/50, v/v) aux ultrasons pendant 15min, avec des glaçons dans le bac pour réguler la température.

Le désorbat est récupéré et est dilué dans un nouvel insert avec l'étalon interne et de l'eau ultra pure.

Toutes les tiges synthétisées et testées, au laboratoire ou *in situ*, sont à usage unique. Les barreaux SBSE sont réutilisés et sont donc soumis à un lavage supplémentaire dans 10 mL d'un mélange Acétonitrile/Méthanol (50/50, v/v) pendant 30 minutes aux ultrasons, puis 10mL d'un mélange Dichlorométhane/Méthanol (50/50, v/v) pendant 30 minutes aux ultrasons. Ils sont ensuite séchés à l'étuve à 50 °C et rangés jusqu'à la prochaine utilisation. Des blancs sont régulièrement réalisés au cours des séries d'analyses et il a été montré dans une étude précédente que des barreaux exposés à des concentrations élevées (>10 µg/L environ) ne peuvent pas être réutilisés [6].

## 1.4 ANALYSE

### DESORPTION LIQUIDE

L'analyse LC-MS/MS a été effectuée sur un chromatographe liquide Agilent 1100 Series couplé à un spectromètre de masse de type triple quadripôle API 4000 de ABSciex. La colonne utilisée pour la séparation est une Atlantis T3  $d_p = 3\mu\text{m}$ , 2,1mm x 100mm (Waters). La phase mobile est un gradient d'élution constitué d'eau ultra pure avec 0,1% d'acide formique et d'acétonitrile qualité MS avec 0,1 % d'acide formique. Le débit de la phase mobile est de 0,4 mL.min<sup>-1</sup>. Une analyse dure environ 17 minutes.

Les analytes ont été quantifiés par étalonnage interne à l'aide du diuron d-6 à 10 µg/l dans les échantillons. Avant l'extraction des échantillons d'eau, le Linuron d-6 (à 0.25 µg/L) est ajouté en tant que traceur analytique.

### DESORPTION THERMIQUE

L'analyse GC-MS/MS a été effectuée sur un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur de masse type trappe d'ions (4000 GC MS/MS, Varian). La détection a été réalisée en mode MS/MS avec une ionisation par impact électronique en source externe. La colonne utilisée était une ZB-5MS (Restek) et le système de désorption thermique (TDAS) a été fourni par CTC Analytics. Le gradient en température du four est le suivant : 50 °C maintenu pendant 10minutes, lors de la désorption thermique, puis 180°C à 30 °C/min, 240°C à 5 °C/min et enfin 280°C à 10 °C/min pour éluer les éventuels composés restés dans la colonne. L'étalon interne utilisé ici est l'hexabromobenzène (HBB) par dopage des tubes de thermodésorption avec 5 µL d'une

solution à 20 mg/L, et le traceur analytique est le Chlorpyrifos E d-10 à 0.25 µg/L dans les échantillons d'eau.

## **2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NOUVEAUX MATÉRIAUX**

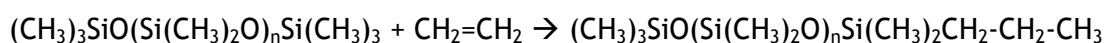
La première étape du travail présenté dans ce rapport a consisté à synthétiser de manière robuste des outils de taille réduite avec une phase absorbante similaire à celle recouvrant les barreaux SBSE, puis avec une phase modifiée afin d'échantillonner des molécules aux caractéristiques physico-chimiques élargies.

### **2.1 TIGES EN SILICONE**

#### **SYNTHÈSE DU POLYDIMETHYLSILOXANE (PDMS)**

Le Polydiméthylsiloxane (PDMS) est un polymère utilisé dans de nombreux domaines : de la médecine aux microsystèmes ou encore à la chimie

La polymérisation du PDMS se déroule de la façon suivante :



Dans la littérature, il ressort que trois paramètres ont un impact sur la réticulation du polymère : la quantité de fonctions vinyle (donc la masse d'agent de réticulation), la température de la réaction qui va influencer la cinétique de la réaction de réticulation, et enfin le temps de réaction. La quantité d'agent de réticulation est généralement fixée à 10 % en masse de monomère. En revanche, la température et le temps de réaction varient fortement.

Le niveau de réticulation a un impact sur les propriétés mécaniques du polymère : plus le matériau est réticulé et plus il est dur et cassant [8].

Dans le cadre de cette étude, nous souhaitons synthétiser un polymère qui puisse absorber des micropolluants organiques. Les performances d'absorption sont liées à la réticulation du matériau : plus il est réticulé, i.e. plus le maillage du polymère est complexe, moins les molécules organiques pourront s'accumuler au sein du matériau. Les conditions de synthèse devront ainsi être adaptées pour obtenir une réticulation intermédiaire du polymère, synonyme de bonne résistance mécanique et de grande capacité d'absorption.

#### **SYNTHÈSE DES TIGES EN PDMS**

##### ***Effet des paramètres de synthèse***

La réticulation du PDMS est effectuée à l'aide de PDMS non réticulé (visqueux) (kit Sylgard 184 Silicone Elastomer) et d'agent de réticulation (Sylgard Silicone Elastomer Curing Agent).

L'optimisation des conditions de synthèse des tiges en PDMS est réalisée grâce à un plan d'expériences. Les trois paramètres testés (température et durée de la synthèse, proportion d'agent réticulant) ont été supposés indépendants et, pour une manipulation moins lourde, un plan de type matrice d'Hadamard est choisi (Tableau 2). Ce type de plan d'expériences permet la quantification de l'effet de 3 facteurs en seulement 4 expériences. Il est utilisé dans les cas où le nombre de manipulations doit rester faible.

| Essai  | Température<br>(°C) | Temps<br>(h) | % <sub>massique</sub><br>réticulant |
|--------|---------------------|--------------|-------------------------------------|
| PDMS_1 | 70                  | 3            | 8                                   |
| PDMS_2 | 70                  | 1            | 12                                  |
| PDMS_3 | 90                  | 3            | 12                                  |
| PDMS_4 | 90                  | 1            | 8                                   |

Tableau 2 : Conditions du plan d'expériences pour la synthèse des tiges en PDMS

Les différentes synthèses ont été réalisées dans une boîte de Pétri placée dans un four maintenu à la température souhaitée pendant toute la durée de la réaction.

Pour la synthèse, les quantités souhaitées de PDMS visqueux et de l'agent réticulant sont mélangées vigoureusement pendant 2 min. Après dégazage, 20 g du mélange sont placés dans la boîte de Pétri de 9 cm de diamètre, de manière à former une plaque de PDMS de 3 mm d'épaisseur.

L'influence des paramètres de synthèse a été évaluée vis à vis des capacités d'absorption de 6 pesticides parmi la liste du Tableau 1 sur les tiges et les barreaux SBSE (Figure 2).

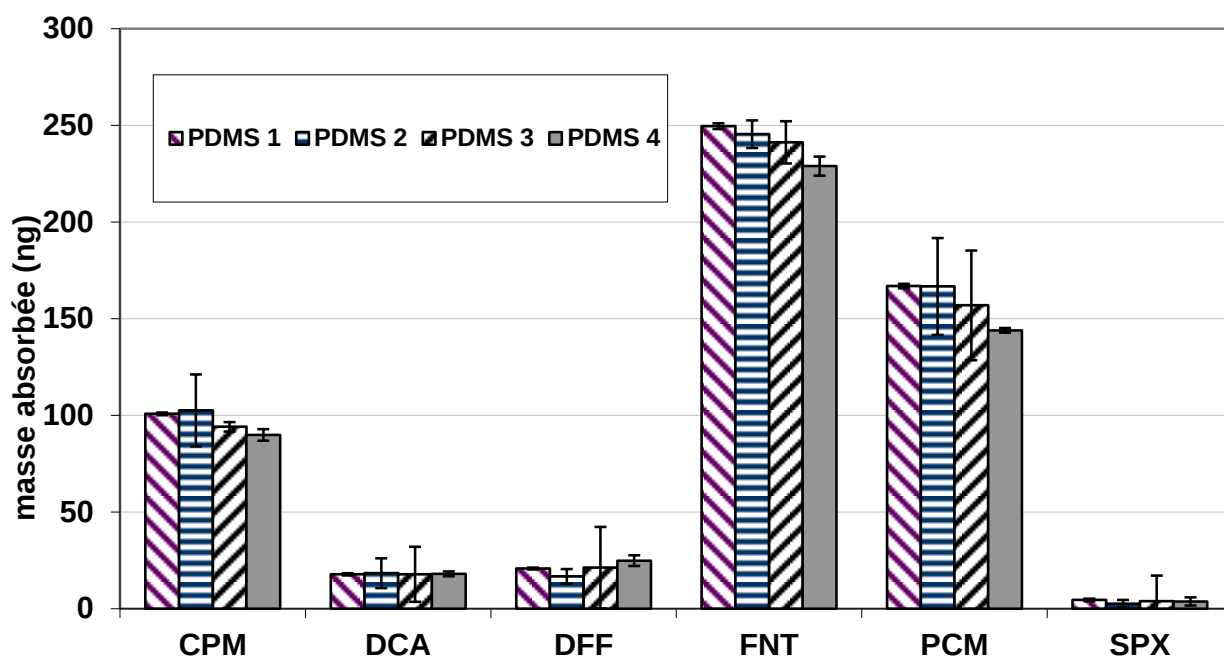


Figure 1 : Masses de pesticides absorbés pour les différentes conditions de synthèse. Les barres d'erreurs représentent  $\pm 1$  écart type (n=3).

La différence de réticulation du PDMS a un effet négligeable sur l'accumulation des pesticides, puisque nous n'observons pas de différence d'absorption pour les pesticides testés après 3 h d'agitation. Nous avons donc choisi de nous placer au centre de l'espace expérimental du plan pour déterminer les conditions de synthèse des tiges : 10 % (m/m) de réticulant, et 2 h de réticulation à 80 °C.

### *Répétabilité de la forme des tiges synthétisées*

La forme des tiges doit se rapprocher de celle des barreaux SBSE, afin de pouvoir garder le même protocole de désorption chimique et de pouvoir utiliser le four de désorption thermique. Une plaque de PDMS de 3mm d'épaisseur est préparée dans une boîte de Pétri, puis les tiges sont découpées à l'aide d'un guide et d'une lame de cutter (Figure 2).

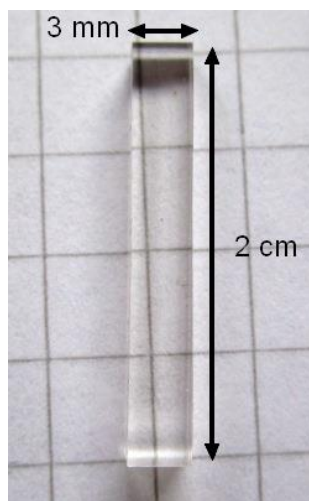


Figure 2 : Forme d'une tige de PDMS

Lors de la phase de synthèse et de fabrication des tiges, deux paramètres ont un effet sur la distribution en masses des tiges en PDMS obtenues ; l'horizontalité du four et la découpe au cutter. A l'aide d'un niveau à bulle, il a été possible de s'assurer de l'horizontalité du four et donc de l'uniformité de l'épaisseur de la plaque de PDMS produite. La dispersion en masse des tiges obtenues par la coupe au cutter d'une plaque de PDMS est présentée sur la Figure 3.

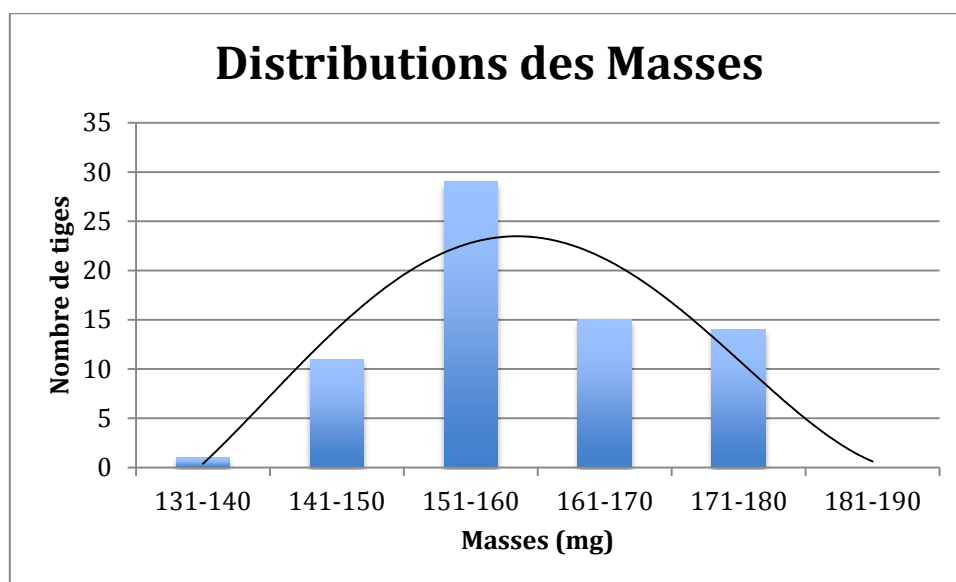


Figure 3 : Distribution des masses d'un batch de réticulation de tiges de PDMS (n = 70 ; moyenne = 160 mg ; écart-type = 10 mg).

La distribution obtenue sur la Figure 3 est de forme Gaussienne, et le coefficient de variation est seulement de 6 % sur la série complète, ce qui rend la population très homogène. Nous avons néanmoins souhaité connaître l'effet de la distribution en masse des tiges sur l'absorption des composés. Trois groupes de 5 tiges avec des masses de 135

$\pm 5\text{mg}$ ,  $154 \pm 5\text{mg}$  et  $185 \pm 5\text{mg}$  ont donc été préparés et sélectionnés. Des extractions ont été réalisées à partir d'une solution aqueuse dopée en pesticides, et les masses de pesticides absorbés ont été déterminées après analyse par LD-LC-MS/MS.

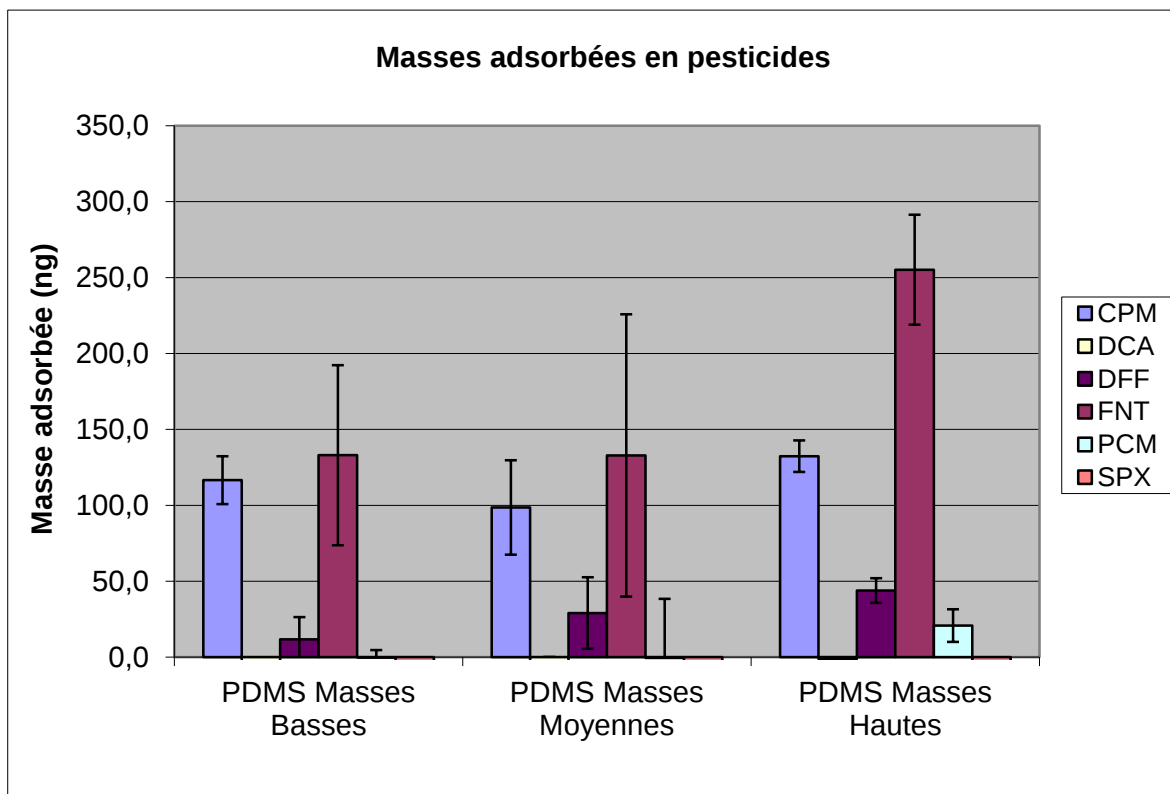


Figure 4 : Masses des pesticides accumulées sur des tiges en PDMS de masses différentes : 135, 154 et 185mg (n = 5). Les barres d'erreurs représentent  $\pm 1$  écart-type.

Sur les 4 pesticides accumulés par les tiges en PDMS, une ANOVA (analyse des variances pour la comparaison de moyennes) a montré que les masses de fénitrothion et diflufénicanil étaient significativement différentes d'une tige à l'autre. Les tiges de masses hautes (170-180mg) ont été sélectionnées pour la suite de l'étude, car elles permettent globalement d'accumuler plus de pesticides, en particulier le fénitrothion, et de quantifier la procymidone. La variabilité constatée est en outre plus faible (cf. barres d'erreur sur la figure 4, inférieures à 30% pour les tiges hautes masses).

#### CONDITIONNEMENT DES TIGES EN PDMS

Après synthèse, les tiges sont rincées comme les barreaux SBSE dans un mélange dichlorométhane/méthanol (50/50, v/v), puis séchées sur papier non pelucheux Kimtech et mises à l'étuve à  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 1 h.

Un traitement thermique à l'aide du Tube Conditioner TC 2 (Gerstel) est aussi appliqué aux différentes tiges pour compléter le conditionnement chimique et éliminer le maximum d'interférents encore présents dans la tige synthétisée au laboratoire.

Les tiges nettoyées chimiquement sont soumises à différentes conditions de désorption thermique (températures et durées). Les pertes de masse sont mesurées à l'aide d'une balance de précision et reportées sur la Figure 5.

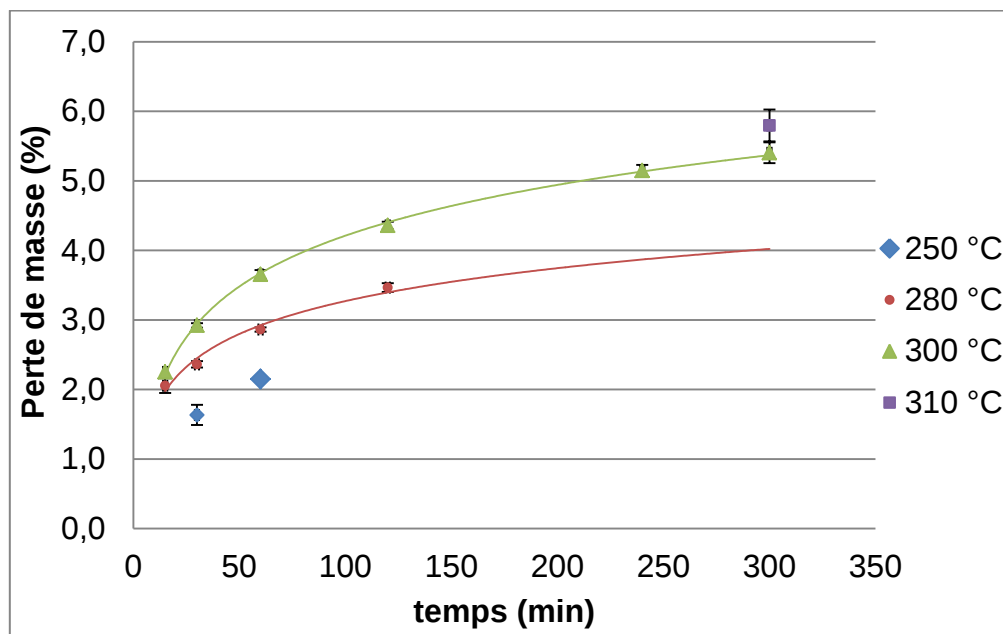


Figure 5: Pertes de masse obtenues lors du traitement thermique des tiges (n = 3) pour différentes températures et durées

Les traitements les plus longs et à températures les plus élevées (300 et 310 °C) entraînent une perte de masse plus importante. Ces conditions semblent être les plus adaptées pour un traitement le plus efficace possible. Le choix d'un traitement à 310 °C pendant 5 h est à privilégier pour se situer à une température supérieure à celle de la thermodésorption (300 °C) ce qui limite le risque de relargage de résidus par la suite.

En complément, nous avons vérifié que les capacités d'extraction de ces tiges sont équivalentes à celles obtenues avec les tiges seulement rincées au solvant qui servent de point de comparaison (Figure 6).

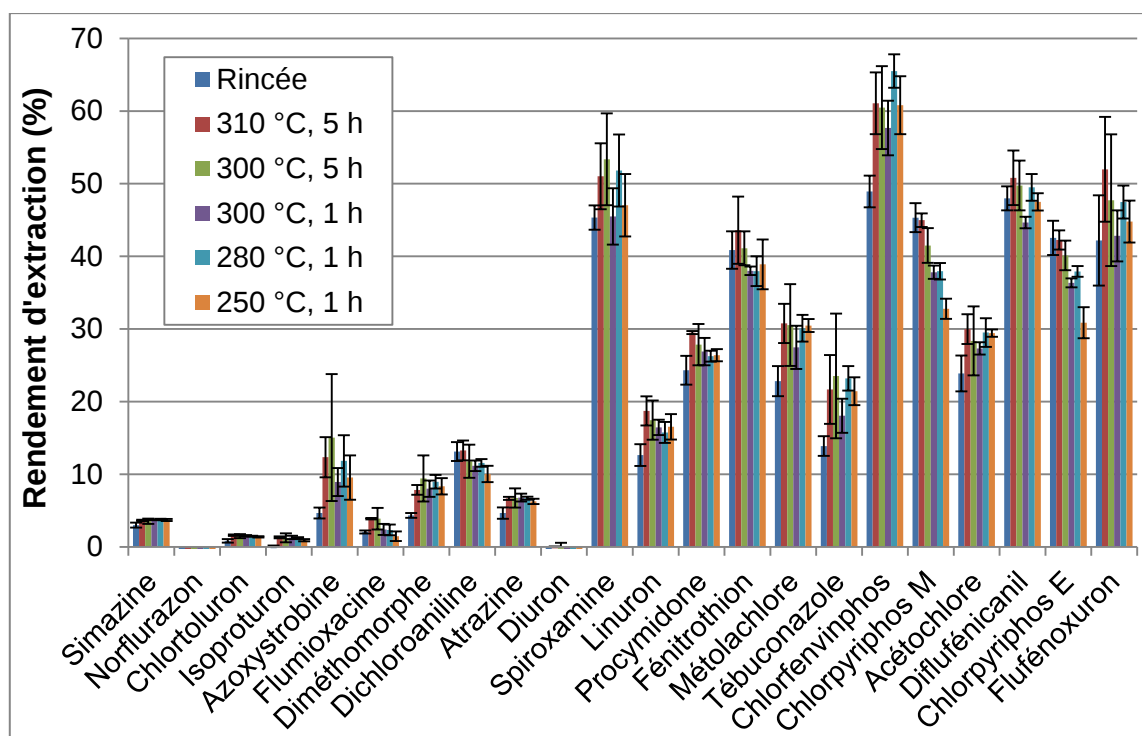


Figure 6 : Influence du mode de conditionnement des tiges sur les rendements d'extraction (n = 3). Les barres d'erreurs représentent  $\pm 1$  écart-type.

Sur la Figure 6, on peut voir que les rendements d'extraction atteints avec les tiges traitées chimiquement et thermiquement sont en moyenne 1,5 fois supérieurs à ceux obtenus avec les tiges seulement rincées aux solvants. Néanmoins, les barres d'erreur (écarts-types) sont légèrement plus importantes, notamment pour des températures et des durées de traitement élevées, mais restent acceptables.

Le traitement thermique des tiges pendant 5 h à 310 °C est validé en complément du rinçage chimique.

#### CONCLUSION SUR LA SYNTHÈSE DES TIGES EN PDMS

Les conditions de synthèse des tiges sont donc été établies comme suit :

Le PDMS réticulé est synthétisé à l'aide du kit Sylgard 184 (Dow Corning) qui comprend une base PDMS et un réticulant. La base PDMS et 10 % (m/m) de réticulant sont mélangés, dégazés et placés dans une boîte de Petri et chauffé à 80 °C pendant 2 h. Le polymère ainsi obtenu est découpé sous forme de tiges de 20 x 3 x 3 mm, avec une masse comprise entre 170 et 180mg. Les tiges sont rincées avec un mélange dichlorométhane/méthanol (50/50, v/v), puis conditionnées thermiquement à 310 °C pendant 5 h.

## 2.2 TIGES EN SILICONE MODIFIE

Le PDMS est un matériau hydrophobe qui absorbe moins efficacement les polluants hydrophiles (Figure 4). Nous avons alors envisagé d'utiliser un autre polymère, plus hydrophile, qui pourrait permettre d'obtenir de meilleurs résultats pour des contaminants plus polaires.

La base des tiges de PDMS modifié est le kit Sylgard 184. Des mélanges ternaires avec la base PDMS, le réticulant 10 % (m/m) et différents pourcentages massiques de composés modificateurs sont réalisés. Ces mélanges sont ensuite chauffés dans les mêmes conditions de synthèse que le PDMS et les tiges obtenues sont rincées de la même façon que les tiges de PDMS.

### PDMS MODIFIE A BASE DE PEG

L'éthylène glycol apporte un caractère hydrophile au copolymère avec le PDMS. La présence d'atomes d'oxygène favorise les interactions de type dipôle-dipôle et les liaisons hydrogène.

Le produit retenu pour la modification des tiges de PDMS est le poly[dimethylsiloxane-co-methyl(3-hydroxypropyl)siloxane]-*graft*-poly(éthylène glycol) éthylether (Sigma-Aldrich) qui contient 80 % en masse de motifs polyéthylène glycol.

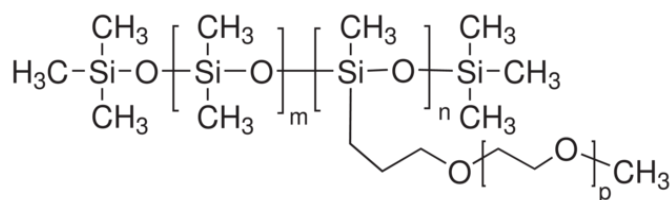


Figure 7 : Poly[dimethylsiloxane-co-methyl(3-hydroxypropyl)siloxane]-*graft*-poly(éthylène glycol) éthyl ether(PEG)

Des tiges avec 1, 3, 5 et 10 % massiques de PEG sont synthétisées.

A l'instar des barreaux SBSE EG-Silicone vendus par Gerstel qui permettent d'extraire des composés semi polaires à apolaires [9], les tiges modifiées avec ce produit pourraient élargir la gamme de polarité des pesticides extraits.

## PDMS MODIFIE AVEC DES GROUPEMENTS PHENYL

L'ajout de composés comportant des groupements phényl substitués aux groupements méthyl sur le PDMS permet d'augmenter les interactions  $\pi$ - $\pi$ . Par analogie avec les colonnes de chromatographie gazeuse, la sélectivité de ce matériau pourrait être meilleure que celle du PDMS seul vis-à-vis des pesticides comportant un noyau aromatique.

Deux composés avec des groupements phényl ont été choisis pour être ajouté au PDMS :

- Le poly(dimethylsiloxane-co-diphenylsiloxane), divinyl terminated (Sigma-Aldrich)

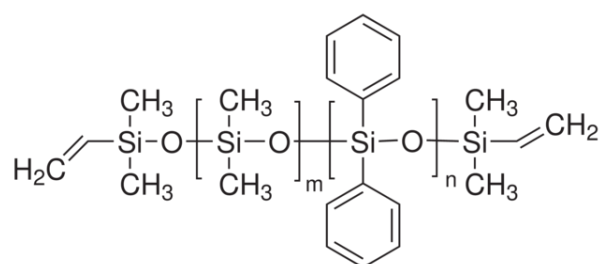


Figure 8 : Poly(dimethylsiloxane-co-diphenylsiloxane), divinyl terminated (Diphényl)

De masse molaire moyenne 9300 g/mol, il possède un ratio diméthylsiloxane : diphénylsiloxane de 84 : 16. Du fait de la présence de doubles liaisons à ses extrémités comme la base PDMS utilisé pour la synthèse des tiges, on peut penser qu'il pourra être réticulé.

- Le poly(dimethylsiloxane-co-methylphenylsiloxane) (Sigma-Aldrich).

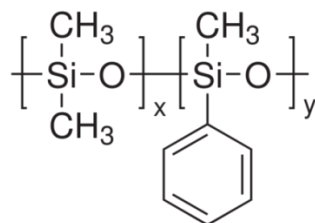


Figure 9 : Poly(dimethylsiloxane-co-methylphenylsiloxane) (Phényl)

Les tiges synthétisées avec ces deux composés modificateurs en contiennent 5, 10, 15 et 20 % massiques.

### 3. EXTRACTION DES PESTICIDES EN LABORATOIRE

Des extractions d'eau dopée en 6 pesticides représentatifs de la diversité des molécules sélectionnées ( $2,69 < \log K_{ow} < 4,20$ ) ont été réalisées sur les tiges synthétisées (PDMS et PDMS modifié) pour différentes durées, afin d'approcher les cinétiques d'accumulation des pesticides sur les différents outils.

#### 3.1 TIGES PDMS

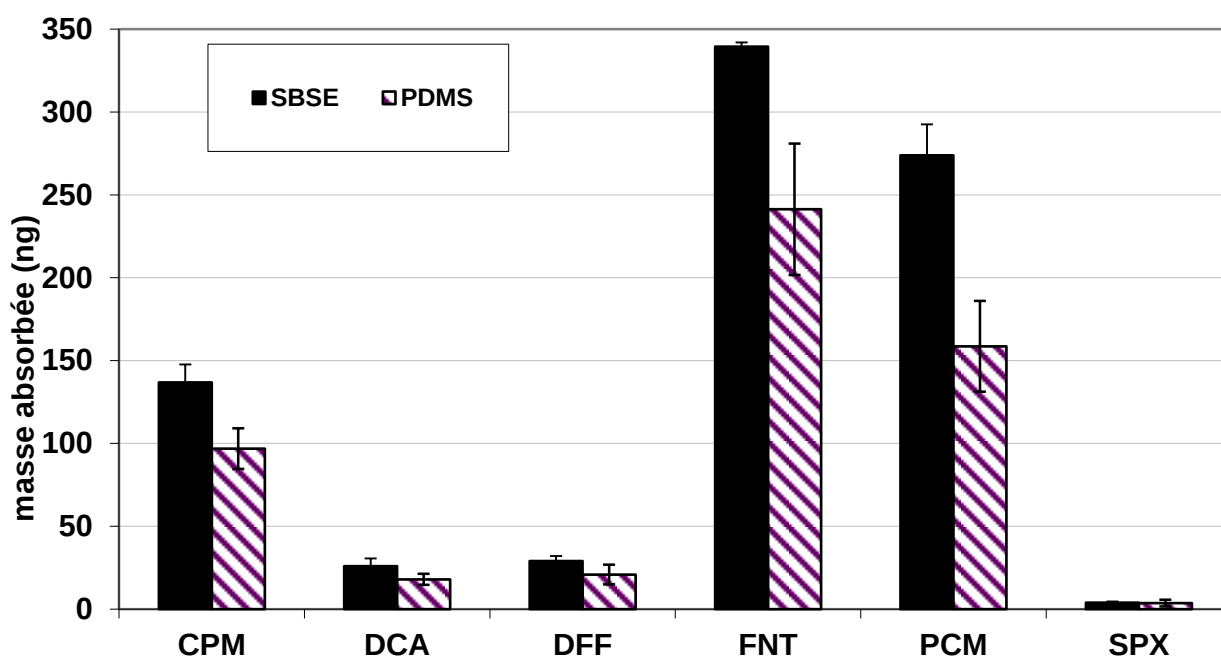


Figure 10: Masses moyennes de pesticides absorbés par les tiges PDMS synthétisées et sur les barreaux SBSE.

Les masses de pesticides absorbées par les tiges en PDMS synthétisées (moyenne de tous les essais réalisés dans le plan d'expériences du Tableau 2,  $n=12$ ) sont en moyenne 1,5 fois moins élevées que dans les barreaux SBSE. La faible variabilité obtenue sur les mesures d'absorption des pesticides dans les tiges indique que la synthèse de ces tiges est très robuste et permet d'obtenir rapidement des outils simples, peu coûteux et dont les performances s'approchent de celles que l'on obtient avec les barreaux SBSE.

Les résultats précédents mettent en évidence des quantités de pesticides adsorbés inférieures pour les tiges de PDMS. Une explication pourrait être une cinétique d'absorption plus lente. Une étude comparative des cinétiques d'absorption des 6

pesticides a été effectuée afin de vérifier cette hypothèse. Un temps de cinétique maximum de 5h a été choisi pour des raisons expérimentales.

A titre d'exemples, seules les cinétiques du chlorpyriphos M (CPM) et de la spiroxamine (SPX) sont présentées ici (Figure 11 et Figure 12) ; les cinétiques des autres composés sont données en **ANNEXES**.

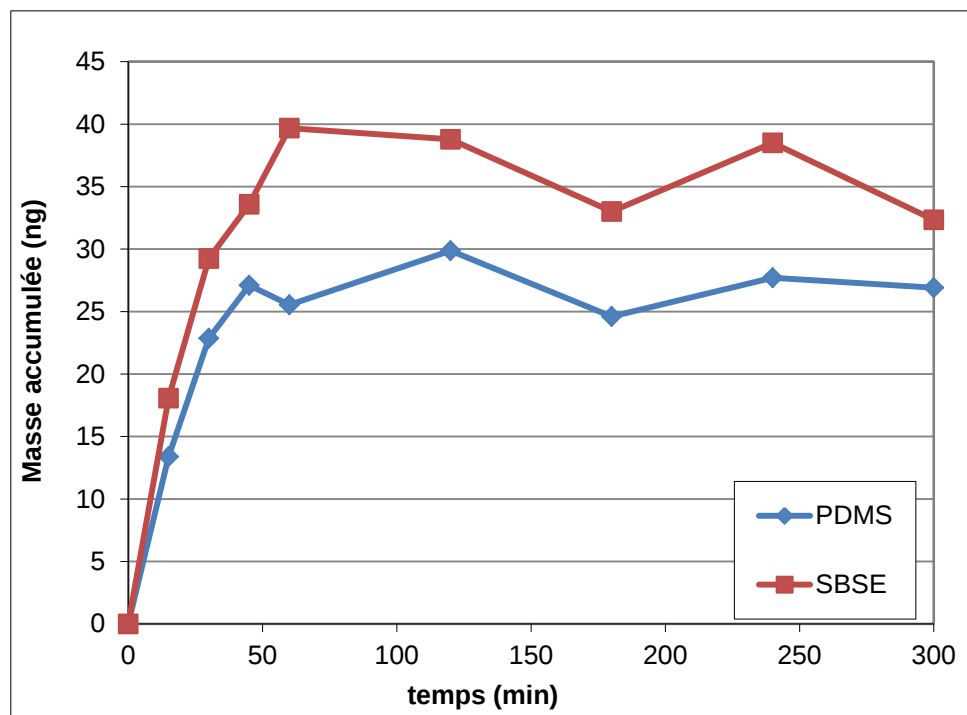


Figure 11 : Cinétique d'accumulation du chlorpyriphos M (CPM, n=1)

Pour les pesticides CPM, DCA, DFF, FNT et PCM, les cinétiques d'accumulation sur tiges de PDMS et barreaux SBSE sont équivalentes : l'équilibre est atteint en 1h. De même, les résultats précédents sont confirmés avec une capacité d'accumulation des tiges de PDMS inférieures de 25% à 50% aux barreaux SBSE.

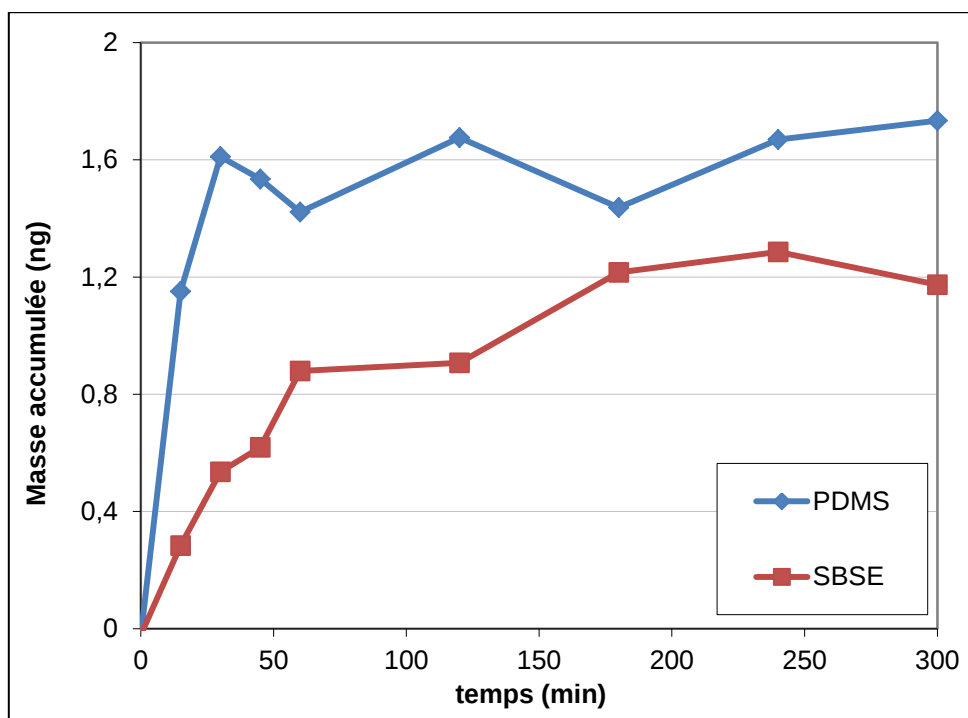


Figure 12 : Cinétique d'accumulation de la spiroxamine (SPX)

La cinétique d'accumulation de la spiroxamine est différente des autres car elle montre une inversion des comportements sur les 2 matériaux. Toutefois, compte tenu des très faibles quantités de SPX retrouvées sur les outils (proches de la limite de quantification) les conclusions tirées de ce graphe doivent être considérées seulement comme des hypothèses.

### 3.2 TIGES PDMS MODIFIÉ

Les capacités d'extraction des différents types de tiges de PDMS modifié sont testées et comparées à celles des tiges de PDMS. Des triplicats sont réalisés.

Des extractions d'eau dopée en pesticides ont été réalisées pour chaque composé modificateur et différents pourcentages de chacun (graphes en **ANNEXES**) afin d'évaluer l'effet de la concentration en modificateur sur les rendements d'extraction des pesticides. Pour un composé modificateur donné, il n'y a pas de différence significative des rendements d'extraction quel que soit le pourcentage ajouté.

De plus, pour un pourcentage donné (10 %, Figure 13), les rendements d'extraction ne sont pas différents entre les différents types de PDMS modifié et le PDMS seul.

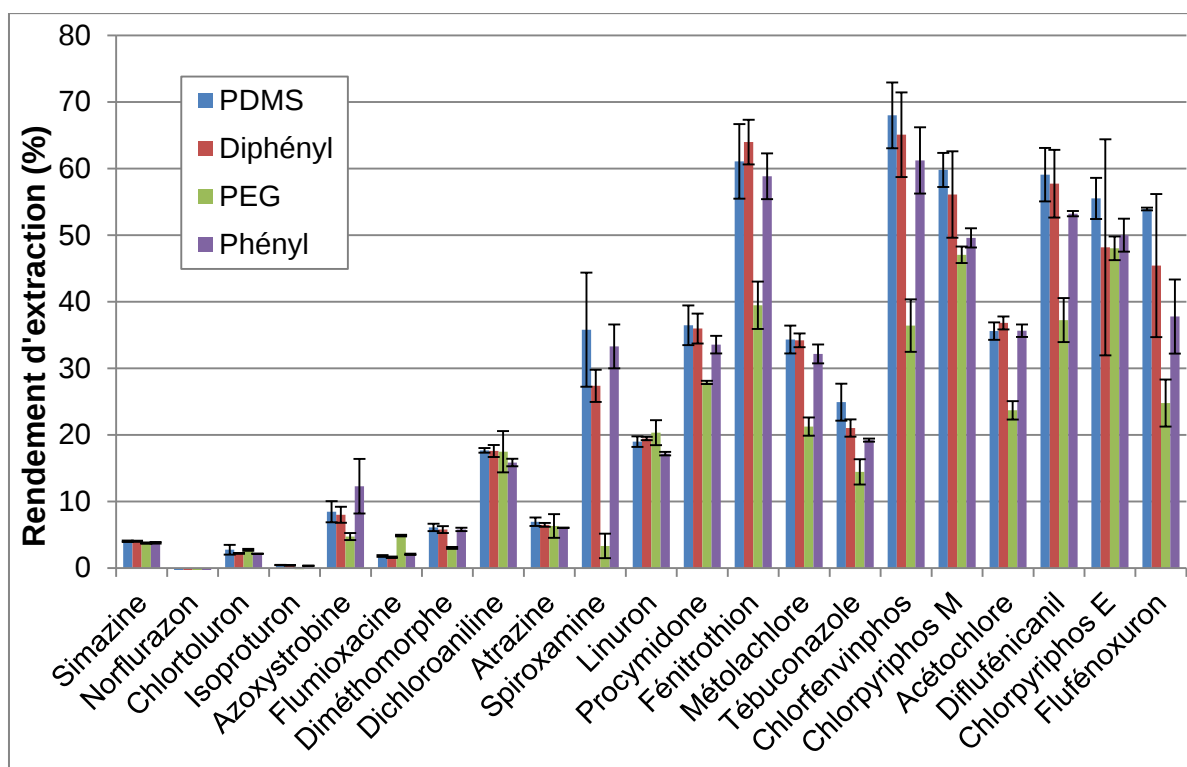


Figure 13 : Comparaison des rendements d'extraction des tiges de PDMS et de PDMS modifié avec 10 % de modificateur

Une légère baisse des rendements d'extraction des composés les plus hydrophobes est observée pour les tiges avec du PEG. Cela peut s'expliquer par le fait que la modification avec un composé plus polaire entraîne une diminution de l'affinité des pesticides les plus hydrophobes pour la tige. La modification de ces tiges avec du PEG n'a toutefois pas permis d'augmenter le rendement d'extraction des pesticides les plus polaires.

Les tiges de PDMS modifié donnent des répétabilités similaires aux tiges de PDMS. On peut donc dire que leur synthèse est robuste et répétable. Pour tenter d'expliquer la similitude des rendements d'extraction entre les différents types de tiges, nous avons souhaité caractériser les différents outils synthétisés.

Parmi les trois types de tiges de PDMS modifié, seules celles contenant du diphényl ont été caractérisées dans un premier temps. En effet, le diphényl contient des doubles liaisons en bout de chaîne, comme la base PDMS, et peut donc être susceptible de réagir lors de la réticulation. Des analyses thermiques (Analyse calorimétrique différentielle - DSC et Analyse thermogravimétrique - ATG) des tiges de PDMS/diphényl avec 10 % de réticulant synthétisées 2 h à 70 °C ont été réalisées et comparées aux tiges de PDMS. Les thermogrammes ATG obtenus pour les tiges en PDMS et les tiges PDMS/diphényl sont présentés sur la Figure 14.

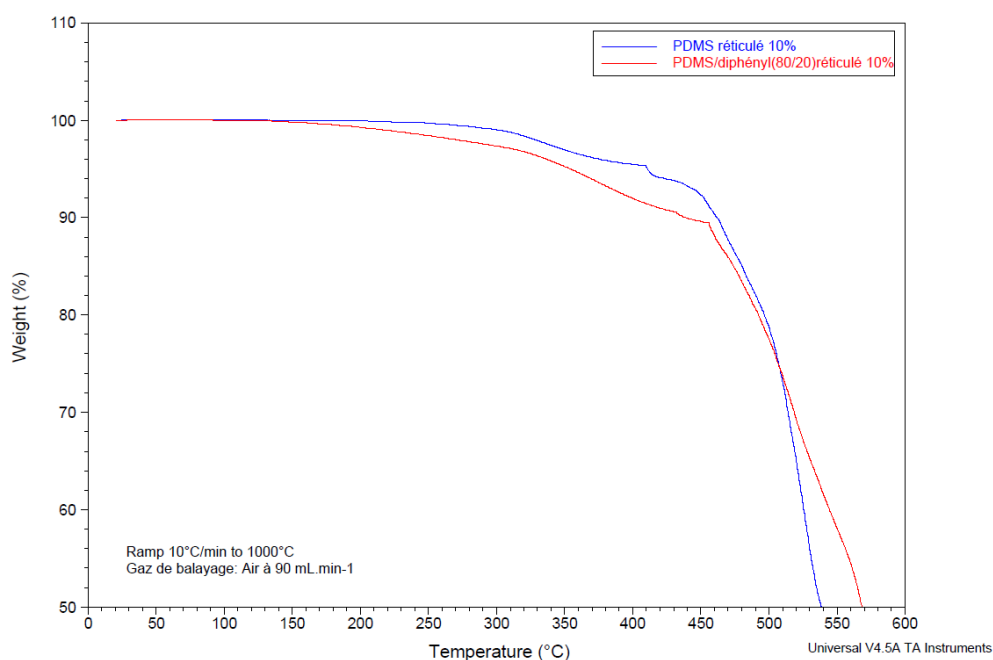


Figure 14 : Comparaison des thermogrammes ATG tiges de PDMS (bleu) et des tiges de PDMS/diphényl (rouge).

La tige en PDMS/diphényl subit une perte de masse plus importante et plus rapide que la tige en PDMS : respectivement 2,67 % et 0,96 % à 300 °C. Cela peut être expliqué par le relargage d'une partie du diphényl dès 150 °C et ensuite le relargage du PDMS qui suit le même profil que la tige de PDMS. Ces résultats indiqueraient donc une non-réticulation du diphényl, qui est ainsi plus facilement éliminé.

Les tiges de PDMS modifié n'ont pour l'instant pas permis d'améliorer les rendements d'extraction des pesticides les plus hydrophiles. Même si la synthèse des tiges est robuste, la réticulation des composés modificateurs ajoutés reste incertaine. D'autres composés ou d'autres voies de synthèse sont à explorer pour modifier plus efficacement le PDMS.

#### 4. PREMIERES APPLICATIONS IN SITU

Des barreaux SBSE et des tiges en PDMS ont été utilisés *in situ* en tant qu'échantillonneurs passifs de pesticides dans un cours d'eau d'un bassin versant viticole du Beaujolais, soumis à une contamination des eaux par les pesticides, variable dans le temps et dans l'espace [10]. Les différents outils sont placés dans des ballots [1] pour éviter des contacts avec des éléments solides de la rivière. Ils sont ensuite attachés dans une cage qui est elle-même fixée à l'aide de cordes dans la rivière. Les barreaux et les tiges ont été exposés pendant deux semaines. Après deux semaines d'exposition, les échantillonneurs ont été retirés de la cage et mis dans des flacons en verre brun pour éviter tout risque de contamination externe, puis désorbés au laboratoire, suivant le protocole présenté précédemment.

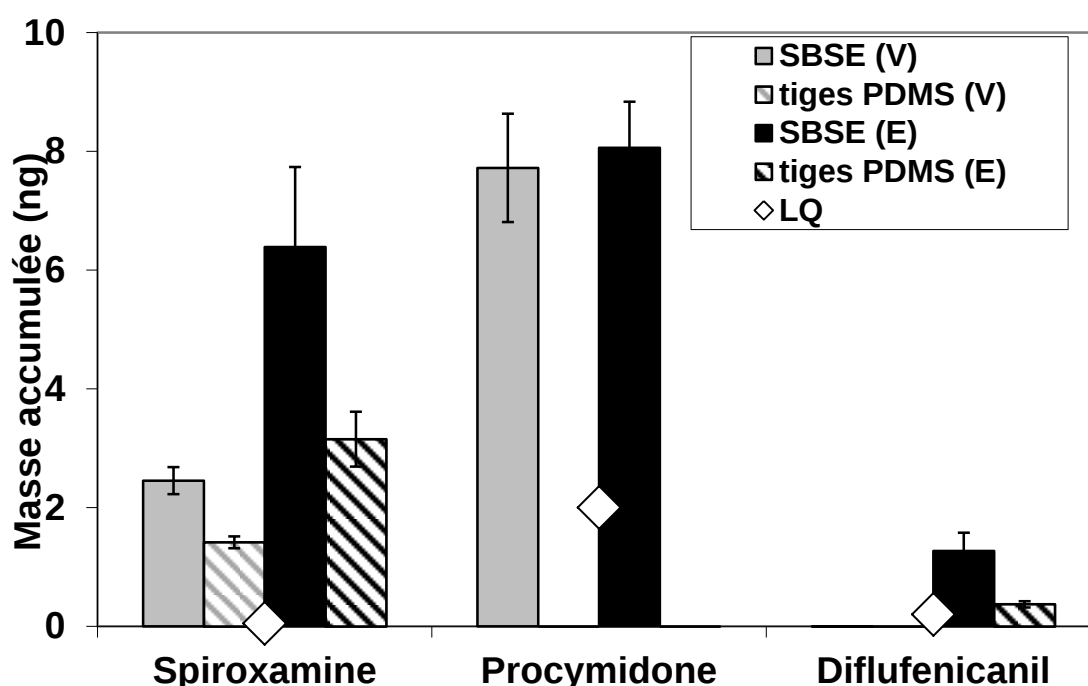


Figure 15 : Masses de pesticides accumulés pendant 2 semaines par les barreaux SBSE et les tiges de PDMS sur le site intermédiaire de la rivière (V) et sur le site aval (E). (n=3)

Seuls les pesticides retrouvés et quantifiés sur les échantillonneurs passifs sont présentés sur la Figure 15.

Une bonne répétabilité des résultats est obtenue pour les 2 types d'outils ; répétabilité qui inclut les étapes de synthèse (dans le cas des tiges PDMS), le conditionnement des outils, l'extraction *in situ* et la désorption au laboratoire des pesticides accumulés. Les différences de quantités accumulées sur les tiges PDMS par rapport aux barreaux SBSE

sont encore plus élevées que dans le cas des expériences menées au laboratoire et présentées précédemment. D'autre part, la procymidone, plus polaire que le diflufénicanil, n'est pas retrouvée sur les tiges de PDMS alors qu'elle est quantifiée sur les barreaux SBSE aux 2 sites. La limite de quantification de ce composé (2 ng) pourrait expliquer en partie ce résultat. Les différences observées entre les 2 outils peuvent aussi être liées à un phénomène de désorption plus rapide à partir des tiges de PDMS, puisque, pour ces premiers essais *in situ*, les outils ont été plongés pendant 2 semaines dans le cours d'eau dont la contamination en pesticides peut être très variable dans le temps. Des tests plus poussés pour évaluer les cinétiques de désorption doivent être envisagés.

Une deuxième campagne d'exposition *in situ* a été réalisée sur une autre rivière du même bassin versant du Beaujolais. Un triplicat de tiges de PDMS a été exposé chaque semaine du 28 mai au 25 juin 2013 sur 3 sites situés d'amont en aval (C = amont, P = intermédiaire, Z = aval). Les quantités de pesticides accumulés, regroupés par familles, sont présentées dans les graphes de la Figure 16 pour les 3 sites d'études et les 4 semaines d'exposition.

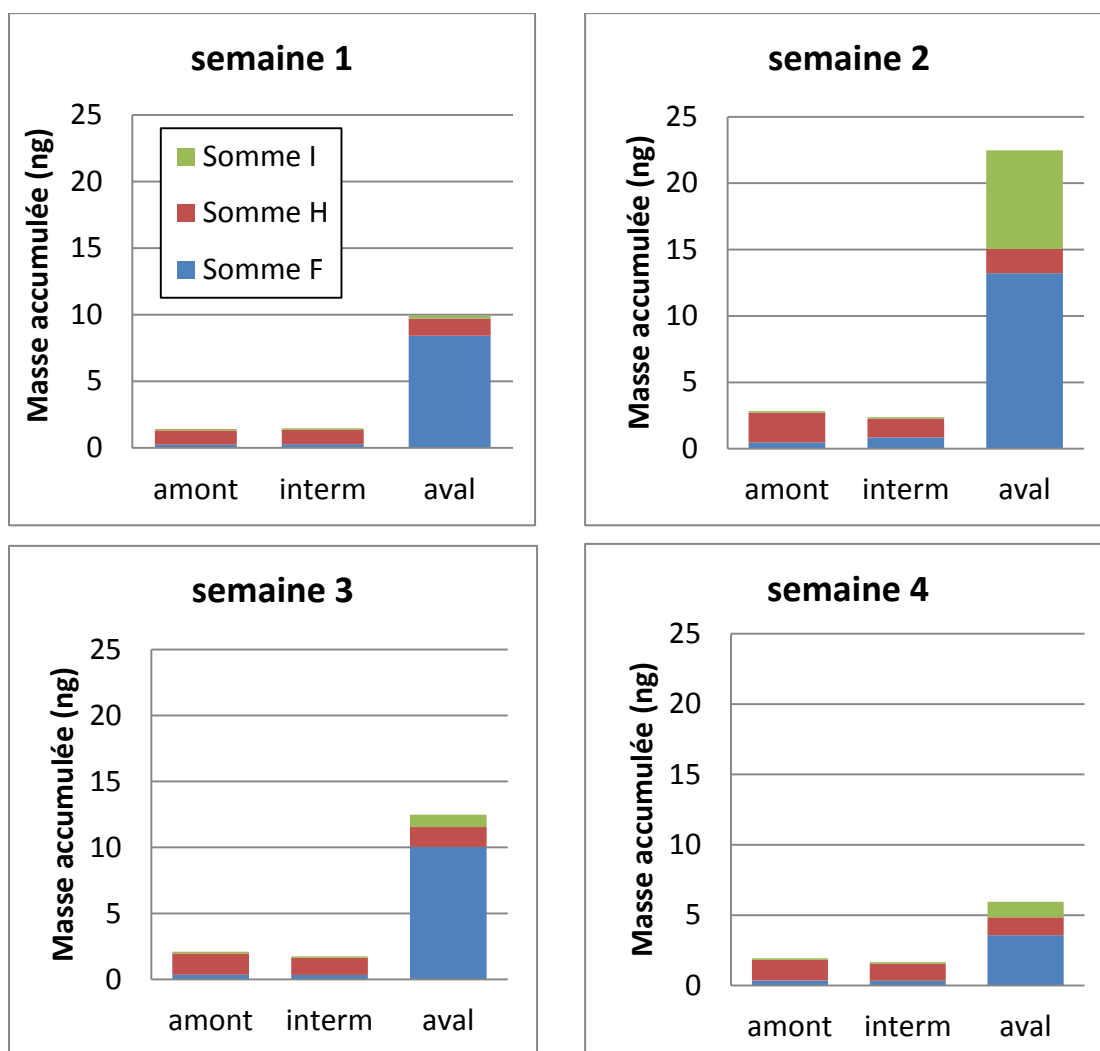


Figure 16 : Quantités de pesticides accumulés (regroupés en famille) sur les tiges de PDMS pendant 4 x 1 semaine d'exposition *in situ*, sur 3 sites d'amont en aval d'une rivière (I : insecticides ; H : herbicides ; F : fongicides)

Les graphes de la Figure 16 montrent que les tiges en PDMS synthétisées au laboratoire et déployées *in situ* en tant qu'échantillonneurs passifs de pesticides dans une rivière permettent de rendre compte de la variabilité de la contamination dans l'espace (points amont-aval pour chaque date) et dans le temps (différences suivant les semaines d'exposition).

---

## **CONCLUSION/PERSPECTIVES**

Les tiges en PDMS, synthétisées au laboratoire à partir d'un kit commercial contenant une base PDMS non réticulé et un réticulant, ont prouvé être une alternative possible aux barreaux SBSE, du fait de la facilité pour les former et le faible coût de chaque tige (< 0,10 € la tige). Des tiges de 2cm x 3mm x 3mm, dont les masses sont comprises entre 170 et 180 mg sont retenues. Le plan d'expérience mené pour la synthèse a montré que les facteurs température, temps de réaction et pourcentage d'agent réticulant n'ont pas d'effet notable sur les quantités de pesticides accumulés. Les paramètres retenus sont donc un temps de mise au four de 2h à 80°C et avec 10% en masse d'agent de réticulation. Chaque tige synthétisée est décontaminée d'abord chimiquement (avec des mélanges de solvants) et thermiquement, par chauffage à 310 °C pendant 5 h.

Au laboratoire, les cinétiques d'accumulation des pesticides ont été étudiées en système « batch » pour les tiges de PDMS et les barreaux SBSE, utilisés en tant que référence. Les résultats ont montré des cinétiques d'accumulation similaires pour les deux outils, avec l'atteinte d'un équilibre au bout de 3 h. En revanche, les capacités d'accumulation des tiges en PDMS sont légèrement moins élevées que les barreaux SBSE, probablement en raison d'une différence de qualité des PDMS des tiges et des barreaux SBSE. Afin d'atteindre une plus grande pureté et possiblement des meilleures capacités d'accumulation, un autre kit ou d'autres voies de synthèse de PDMS pourront être testés.

L'exposition *in situ* des tiges en PDMS et des barreaux SBSE a donné des résultats encourageants (détection des pesticides, mise en évidence d'un gradient de concentration amont-aval dans la rivière). Ces résultats représentent une première utilisation semi-quantitative des outils synthétisés et confirment le fait que les tiges en PDMS pourraient être une bonne alternative aux barreaux SBSE en tant qu'échantillonneurs passifs simples et peu coûteux. Le coût de la synthèse est inférieur à 1€ contre environ 50 € pour l'achat d'un barreau SBSE (certes réutilisable mais au maximum une dizaine de fois en milieu naturel).

Concernant les tiges en PDMS modifiées, leurs capacités d'extraction se sont avérées similaires à celles des tiges de PDMS et n'ont pas permis d'élargir la gamme de pesticides ciblés. Cependant, la synthèse des deux types de tiges est robuste et répétable. D'autres tests de modification de la nature chimique du PDMS seront entrepris, notamment en empruntant d'autres voies de synthèse du matériau.

---

---

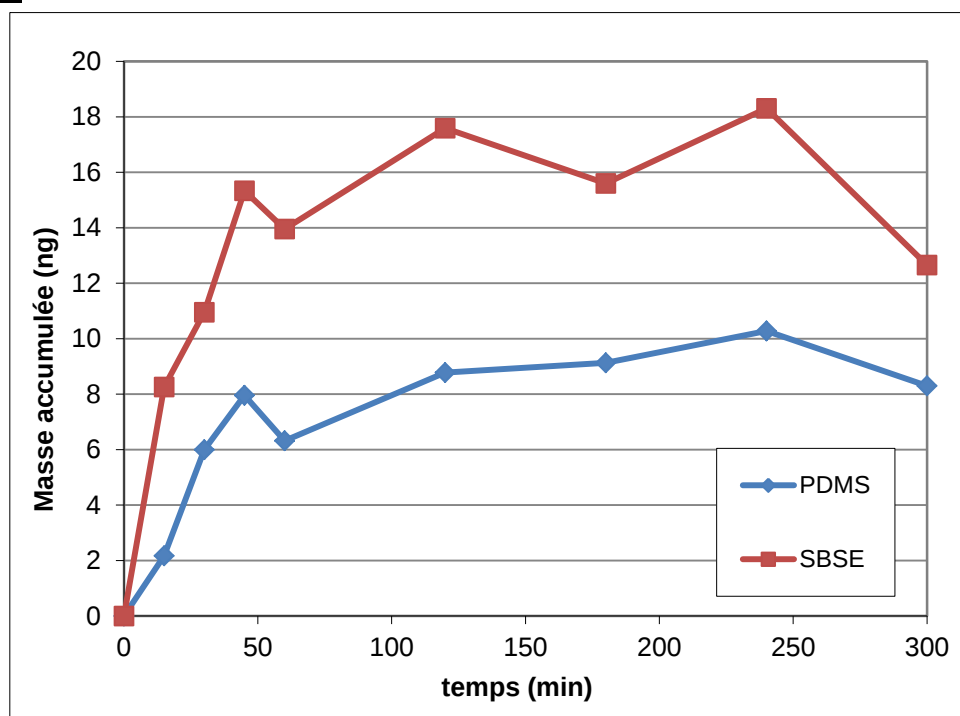
## **REFERENCES**

1. Margoum C, Assoumani A, Coquery M (2011) Utilisation des SBSE in situ comme échantillonneurs passifs de pesticides moyennement polaires à hydrophobes. Détermination en laboratoire des cinétiques et taux d'échantillonnage et première application in situ. . Cemagref,
2. Assoumani A, Margoum C, Chataing S, Guillemain C, Lige L, Coquery M (2013) Développement et application in situ de l'extraction sur barreau pour la quantification de pesticides agricoles dans les eaux de surface. *Spectra Analyse* (291):47-51
3. Assoumani A, Lissalde S, Margoum C, Mazzella N, Coquery M (2013) In situ application of stir bar sorptive extraction as a passive sampling technique for the monitoring of agricultural pesticides in surface waters. *Science of the Total Environment* 463-464:829-835
4. Assoumani A, Margoum C, Guillemain C, Coquery M (2014) Use of experimental designs for the optimization of stir bar sorptive extraction coupled to GC-MS/MS and comprehensive validation for the quantification of pesticides in freshwaters. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* In press
5. Margoum C (2013) Fiche méthode Aquaref. MA-32 - Produits phytosanitaires. Méthode d'analyse dans les eaux - Phase dissoute. Irstea,
6. Margoum C, Guillemain C, Yang X, Coquery M (2013) Stir bar sorptive extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of pesticides in water samples: Method validation and measurement uncertainty. *Talanta* 116 (0):1-7. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.04.066>
7. Margoum C (2013) Fiche méthode Aquaref. MA-15 - Produits phytosanitaires. Méthode d'analyse dans les eaux - Phase dissoute. Irstea,
8. Heine DR, Grest GS (2004) Atomistic simulations of end-linked poly(dimethylsiloxane) networks: Structure and relaxation. *Macromolecules* 37 (10):3857-3864
9. Gilart N, Miralles N, Marcé RM, Borrull F, Fontanals N (2013) Novel coatings for stir bar sorptive extraction to determine pharmaceuticals and personal care products in environmental waters by liquid chromatography and tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* (774):51-60
10. Rabiet M, Margoum C, Gouy V, Carlier N, Coquery M (2008) Transfert des pesticides et métaux dans un petit bassin versant viticole. Etude préliminaire de l'influence des conditions hydrologiques sur le transport de ces contaminants, Ingénieries EAT, numéro spécial Azote, phosphore et pesticides. *Stratégies et perspectives de réduction des flux. Ingénieries - EAT (Numéro spécial Azote, phosphore et pesticides. Stratégies et perspectives de réduction des flux.):*65-75

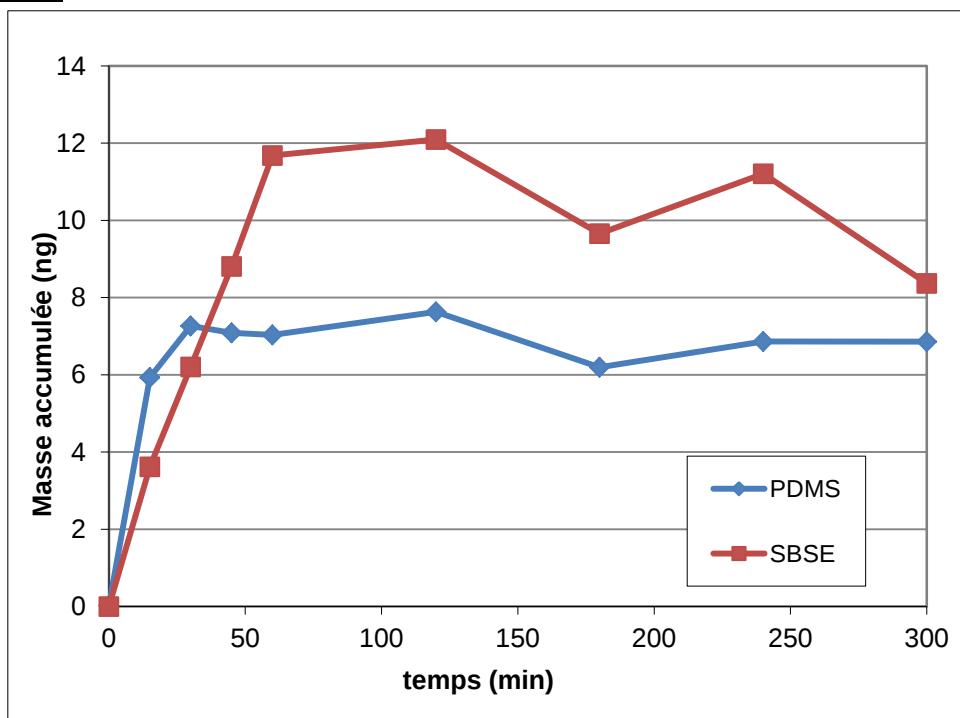
## ANNEXES

### CINETIQUES D'ACCUMULATION SUR LES BARREAUX SBSE ET LES TIGES EN PDMS

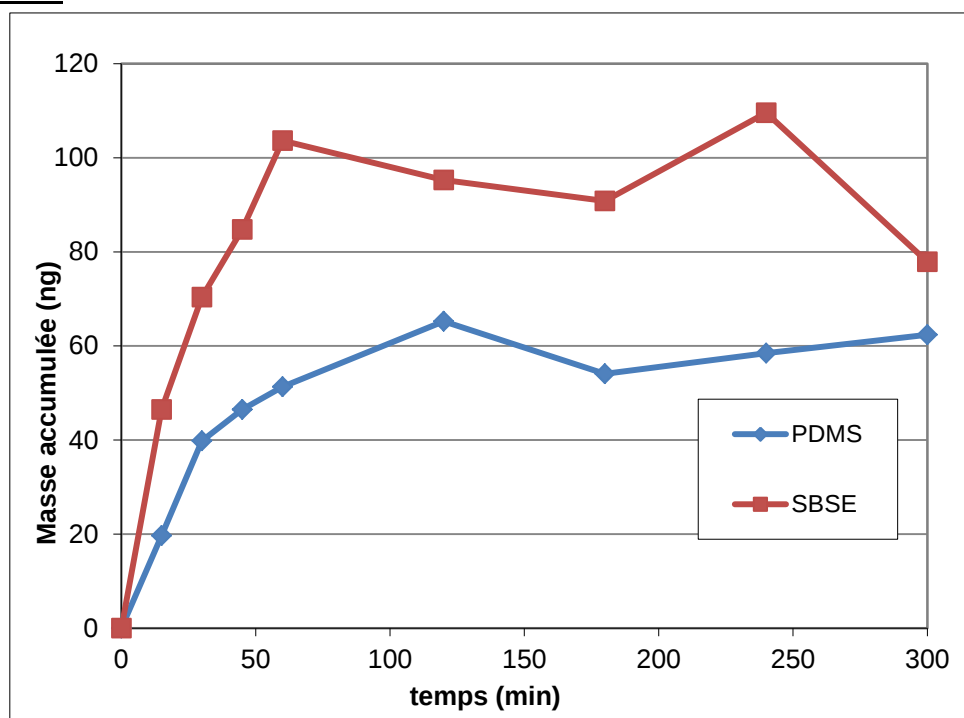
#### DCA



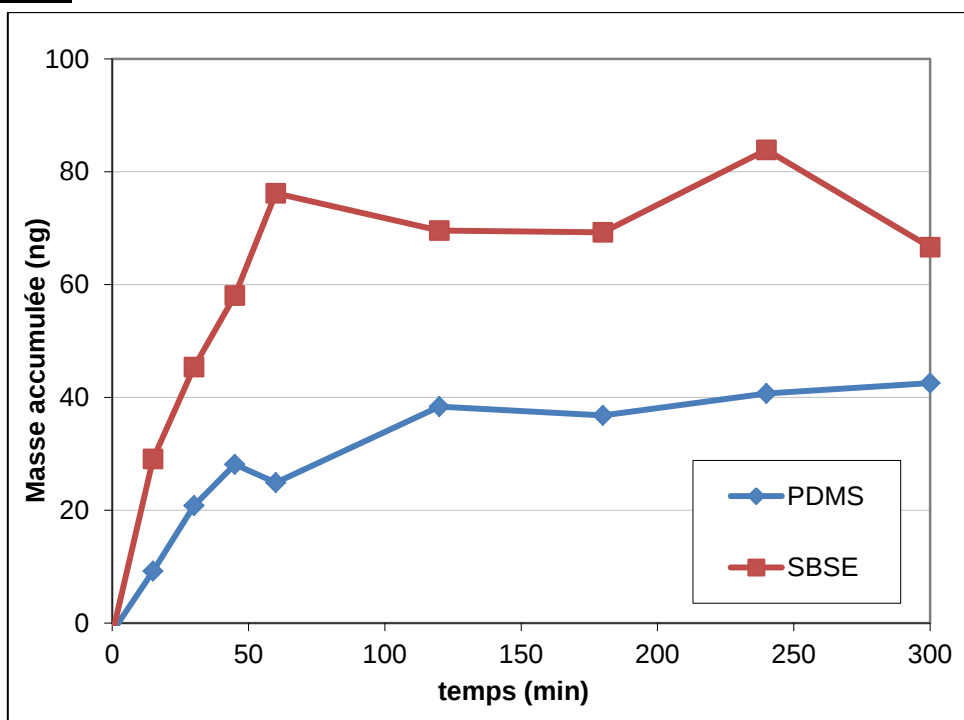
#### DFF



## FNT



## PCM



## RENDEMENTS D'EXTRACTION DES DIFFERENTS TYPES DE TIGES DE PDMS MODIFIE

