

Etalonnage des Tiges Silicone Polaire (TSP) comme échantillonneur intégratif passif pour les micropolluants organiques dans les milieux aquatiques

C. Guillemain, C. Miège, P. Boutet, C. Margoum

Septembre 2021

Rapport final

Avec le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2020-2021, au titre de l'action FG2.1g du thème FG-Nouveaux outils et connaissances pour optimiser les stratégies de surveillance.

Auteurs :

Céline Guillemain
INRAE
celine.guillemain@inrae.fr

Cécile Miège
INRAE
cecile.miege@inrae.fr

Pierre Boutet
INRAE
pierre.boutet@inrae.fr

Christelle Margoum
INRAE
christelle.margoum@inrae.fr

Vérification du document :

Azziz Assoumani
INERIS
Azziz.ASSOUMANI@ineris.fr

Anne Togola
BRGM
a.togola@brgm.fr

Les correspondants

OFB : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@ofb.gouv.fr

INRAE : Marina Coquery, marina.coquery@inrae.fr

Référence du document : Céline Guillemain, Cécile Miège, Pierre Boutet, Christelle Margoum - Etalonnage des Tiges Silicone Polaire (TSP) comme échantillonneur intégratif passif pour les micropolluants organiques dans les milieux aquatiques - Rapport AQUAREF 2021 - 50p.

Droits d'usage :	<i>Accès public</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>

1. INTRODUCTION	8
2. THEORIE	9
2.1 Echantillonnage intégratif passif.....	9
2.2 Tige Silicone Polaire (TSP)	10
2.3 Théorie de l'accumulation dans les EIP	10
3. ÉTALONNAGE DES TSP EN LABORATOIRE.....	12
3.1 Matériel et méthodes	12
3.2 Traitements des données et critères appliqués.....	15
4. RESULTATS ET DISCUSSIONS	16
4.1 Contaminants non exploitables et contaminants non accumulés dans les tsp.....	16
4.2 Variabilité des concentrations des contaminants dans l'eau	16
4.3 Cinétiques d'accumulation pendant 14 jours	18
4.4 Cinétiques d'accumulation pendant 7 jours.....	24
4.5 Récapitulatif et synthèse sur les régimes d'accumulation, les taux d'échantillonnage et les constantes cinétiques obtenus	29
5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	30
6. BIBLIOGRAPHIE	33
7. ANNEXES.....	34

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Contaminants étudiés et propriétés physico-chimiques.....	13
Tableau 2 : Conditions appliquées et paramètres contrôlés pour l'étalonnage des TSP.....	15
Tableau 3 : Variabilité de la concentration des contaminants dans l'eau du robinet dopée durant la période d'exposition des TSP	17
Tableau 4 : Coefficient de détermination (R^2), nombre de points expérimentaux (date de prélèvement d'un triplicat de TSP) pour la modélisation des cinétiques d'accumulation et groupe identifié des 75 composés pour la durée d'exposition de 14j. Les groupes indiqués entre parenthèses signifient une assignation moins fiable du contaminant.....	19
Tableau 5 : Liste des contaminants avec concentrations constantes dans l'eau présentant des régimes d'accumulation dans les TSP linéaires jusqu'à 14j	19
Tableau 6 : Liste des contaminants avec concentrations constantes dans l'eau et présentant des régimes d'accumulation pseudo-linéaires jusqu'à 14j	21
Tableau 7 : Liste des contaminants avec concentrations constantes dans l'eau et avec atteinte de l'équilibre cinétique à 14j	22
Tableau 8 : Liste des contaminants avec des concentrations variables dans l'eau et présentant des régimes d'accumulation linéaires jusqu'à 14j	22
Tableau 9 : Liste des contaminants avec concentrations variables dans l'eau et présentant des régimes d'accumulation pseudo-linéaires jusqu'à 14j	23
Tableau 10 : Coefficient de détermination (R^2), nombre de points expérimentaux pour la modélisation des cinétiques d'accumulation et groupe identifié des 75 composés pour la durée d'exposition de 7j. Les groupes indiqués entre parenthèses signifient une assignation moins fiable du composé.	25
Tableau 11 : Liste des contaminants avec des concentrations constantes dans l'eau et présentant des régimes d'accumulation linéaires jusqu'à 7j	26
Tableau 12 : Liste des contaminants avec des concentrations constantes dans l'eau et présentant des régimes d'accumulation pseudo-linéaires jusqu'à 7j	27
Tableau 13 : Liste des contaminants avec des concentrations variables dans l'eau et présentant des régimes d'accumulation linéaires jusqu'à 7j	29
Tableau 14 : Liste des contaminants avec concentrations variables dans l'eau et présentant des régimes d'accumulation pseudo-linéaires jusqu'à 7j	29
Tableau 15 : Récapitulatif de l'accumulation des contaminants étudiés sur les TSP : constantes cinétiques et régimes d'accumulation à 7 et 14j	32

Liste des figures :

Figure 1 : Principe d'accumulation des contaminants dans l'échantillonneur passif	9
Figure 2 : Domaine d'application des principaux EIP disponibles en fonction du coefficient de partage eau-octanol des contaminants organiques ; avec Chemcatcher, Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS), Semi Permeable Membrane Device (SPMD), passive SBSE (Margoum et al., 2011).	9
Figure 3 : Photo d'une TSP prête pour une exposition dans l'eau (dimensions de la tige : 20x3x3 mm).	10
Figure 4 : Représentation schématique des régimes d'accumulation dans un EIP.	11
Figure 5 : Système d'étalonnage mis en place (adapté de Bonnaud, 2020)	14
Figure 6 : Cinétique d'accumulation de la cortisone dans les TSP pendant 14j	18
Figure 7: Cinétique d'accumulation de le tébuconazole dans les TSP pendant 14j	20
Figure 8 : Cinétique d'accumulation de la métamitron dans les TSP pendant 14j (avec un temps de retard au démarrage)	20
Figure 9 : Cinétique d'accumulation de la noréthindrone dans les TSP pendant 14j	21
Figure 10 : Variabilité des concentrations dans l'eau (A) et cinétique d'accumulation dans les TSP du diéthylstilbestrol pendant 14j (B)	22
Figure 11 : Cinétique d'accumulation du fludioxonil dans les TSP pendant 14j	23
Figure 12 : Cinétiques d'accumulation de la métamitron (A) et de l'imidaclopride (B) pendant 7j	27
Figure 13 : Cinétiques d'accumulation de la noréthindrone pendant 7j	28
Figure 14 : Variabilité des concentrations de l'androstérone dans l'eau (A) et cinétique d'accumulation dans les TSP (B) pendant 7j	28
Figure 15 : Comparaison des R_s obtenus aux durées d'exposition de 7j et 14j en fonction du $\text{Log } K_{ow}$ pour chaque contaminant	30

RESUME

L'échantillonnage intégratif passif est une technique alternative simple et économique aux échantillonnages ponctuels et moyennés automatisés pour la détermination de concentrations moyennes de micropolluants organiques dans les milieux aquatiques sur une durée d'exposition définie.

Afin de pouvoir déterminer la concentration des micropolluants dans le milieu aquatique, un étalonnage au laboratoire en conditions contrôlées de l'échantillonneur passif est nécessaire.

En effet, la concentration de micropolluants intégrée sur la période d'exposition est calculée à partir de la masse de contaminants accumulés dans l'échantillonneur, de la durée d'exposition et de constante cinétique d'accumulation et du taux d'échantillonnage obtenus lors de l'étalonnage.

L'échantillonneur passif Tige Silicone Polaire (TSP) a été développé en 2016 pour l'échantillonnage *in situ* des pesticides hydrophobes et hydrophiles. Cet échantillonneur a déjà été étalonné pour 24 pesticides avec des coefficients de partage eau-octanol ($\log K_{ow}$) compris entre 2 et 5,5 et sur une durée d'exposition de 7 jours.

L'objectif de ce travail est d'étalonner la TSP pour une centaine de contaminants organiques avec une large gamme de polarité ($-1,7 < \log K_{ow} < 5,5$).

L'étalonnage a été réalisé en conditions contrôlées avec un système en mode dynamique sur une durée de 14 jours.

L'étude des concentrations de contaminants accumulés dans les TSP a montré que 75 sur les 100 ciblés étaient accumulés.

Les cinétiques d'accumulation de ces 75 contaminants ont été modélisées pour deux périodes d'exposition de 7 jours et de 14 jours. Des régimes d'accumulation linéaires, pseudo-linéaires ou à l'équilibre ont été identifiés en fonction des contaminants et des durées d'exposition. Des critères d'acceptation ont été fixés, comme un nombre de points expérimentaux suffisants et un coefficient de détermination du modèle supérieur à 0,9, afin de s'assurer que les modélisations sont correctes. Les taux d'échantillonnage R_s ainsi que les constantes d'équilibre K_{sw} et $t_{1/2}$ quand cela était pertinent ont été déterminés pour ces 75 contaminants dans cette étude.

Mots clés :

Echantillonnage intégratif passif, TSP, micropolluants organiques, milieux aquatiques, étalonnage, constantes cinétiques, taux d'échantillonnage

1. INTRODUCTION

La surveillance et l'évaluation de la qualité des milieux aquatiques nécessitent la mise en œuvre de stratégies d'échantillonnage et d'analyse pour détecter et quantifier les contaminants. Différentes techniques d'échantillonnage existent. L'échantillonnage ponctuel permet de mesurer la concentration de contaminants d'un échantillon à un instant donné. L'échantillonnage composite automatisé collecte des échantillons à intervalles de temps ou de volumes passés réguliers. Il apporte donc l'information d'un niveau de contamination moyen sur la période de prélèvement. Toutefois, cette stratégie d'échantillonnage peut engendrer des problèmes de conservation des échantillons (dégradation des analytes dans la matrice eau). Ces deux techniques nécessitent de nombreux prélèvements et une logistique lourde pour être représentatives.

Ces vingt dernières années, l'échantillonnage intégratif passif s'est avéré être une solution alternative pour la surveillance des masses d'eau avec une meilleure prise en compte des variations temporelles des concentrations.

Les échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) permettent d'extraire et de préconcentrer *in situ* les contaminants du milieu aquatique. Théoriquement, la masse de contaminants accumulés dans l'outil permet de recalculer leurs concentrations moyennes dans le milieu pendant la période d'exposition. Pour cela, il est nécessaire de connaître certaines constantes cinétiques ou d'équilibre reflétant l'accumulation des contaminants dans l'échantillonneur. L'étalonnage au laboratoire ou *in situ* de ces EIP est un prérequis à la détermination de ces constantes et pour la détermination des concentrations de contaminants dans le milieu aquatique.

Les EIP de type TSP (Tige Silicone Polaire) ont été développés pour l'échantillonnage de pesticides moyennement hydrophobes et hydrophiles ($2 < \text{Log } K_{ow} < 5,5$) (Martin et al., 2016a). Cet outil ne présente pas de membrane, l'accumulation des contaminants y est donc plus rapide que dans les EIP pourvus de membrane permettant ainsi de capter des pics fugaces de contaminants dans le milieu aquatique (Mazzella et al., 2017).

Un premier étalonnage des TSP a déjà été réalisé par l'équipe LAMA d'INRAE pour 24 pesticides et métabolites (Martin, 2016b). L'objet ce rapport est de présenter les résultats de l'étalonnage en conditions contrôlées de laboratoire des TSP pour une plus large gamme de contaminants environnementaux, dont des pesticides, médicaments, hormones et produits de transformation. Pour cet étalonnage, 100 contaminants aux propriétés physico-chimiques diverses ont été sélectionnés afin d'évaluer la gamme d'utilisation de l'échantillonneur TSP. Le but de cet étalonnage est de suivre les cinétiques d'accumulation et de déterminer les taux d'échantillonnage pour chaque contaminant à deux durées d'exposition de 7 jours et 14 jours, qui permettront ultérieurement de calculer les concentrations dans le milieu aquatique moyennées durant la période d'exposition de ces nouveaux outils.

2. THEORIE

2.1 ECHANTILLONNAGE INTEGRATIF PASSIF

L'échantillonnage intégratif passif est une technique basée sur la diffusion passive de molécules présentes dans le milieu aquatique vers une phase réceptrice (Figure 1).

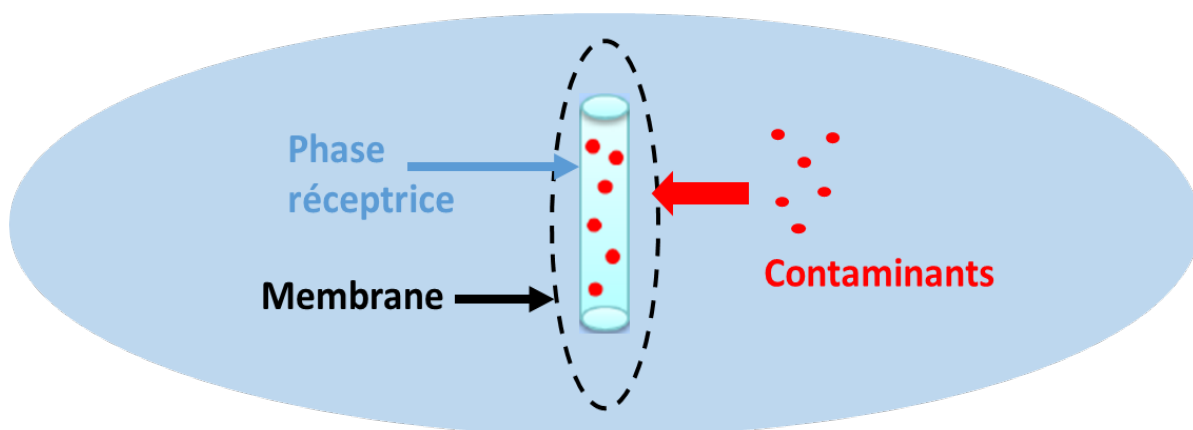


Figure 1 : Principe d'accumulation des contaminants dans l'échantillonneur passif

Différents EIP sont développés selon les caractéristiques physico-chimiques des contaminants organiques ciblés. Ils présentent une grande diversité de formes, de principes de fonctionnement (avec ou sans membrane) et de gammes de polarité des contaminants captés (Figure 2).

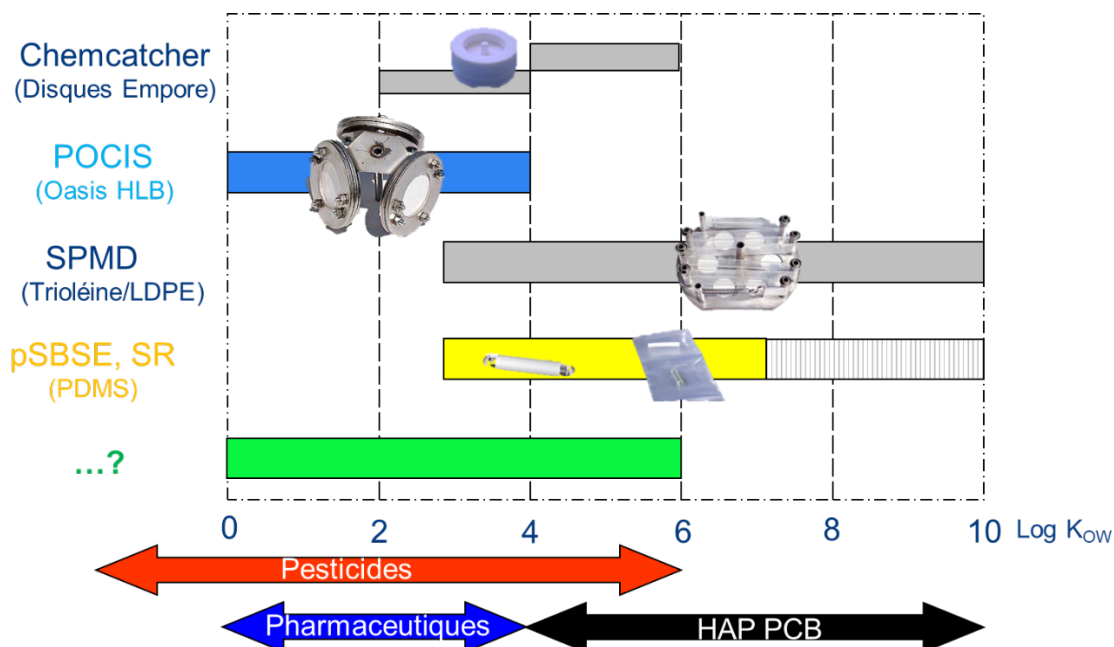


Figure 2 : Domaine d'application des principaux EIP disponibles en fonction du coefficient de partage eau-octanol des contaminants organiques ; avec Chemcatcher, Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS), Semi Permeable Membrane Device (SPMD), passive SBSE (Margoum et al., 2011).

2.2 TIGE SILICONE POLAIRE (TSP)

La TSP est un EIP développé en 2016 par l'équipe LAMA d'INRAE Lyon. Elle est constituée d'un matériau composite à base de polydiméthylsiloxane (PDMS, kit Sylgard® 184, Dow Corning) combiné à de la phase Oasis HLB (Waters) (Martin et al. 2016a). La synthèse de ce matériau est réalisée au laboratoire selon le protocole décrit par Martin et al. (2016a). La TSP se présente sous la forme d'une petite tige de ce matériau (20x3x3 mm) insérée dans un ressort métallique pour une exposition directe de la phase réceptrice dans l'eau (Figure 3).

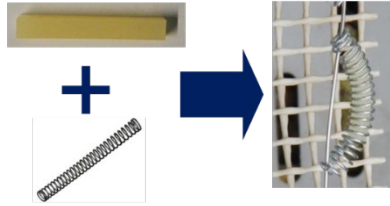


Figure 3 : Photo d'une TSP prête pour une exposition dans l'eau (dimensions de la tige : 20x3x3 mm).

2.3 THEORIE DE L'ACCUMULATION DANS LES EIP

La variation de la concentration d'un contaminant dans la phase réceptrice d'un EIP est décrite par des phénomènes d'accumulation et de désorption qui ont lieu de manière simultanée (Equation 1). L'accumulation du contaminant dans la phase réceptrice est supposée proportionnelle à sa concentration dans l'eau alors que sa désorption est proportionnelle à sa concentration dans la phase réceptrice :

$$\frac{dC_s}{dt} = k_u C_w - k_e C_s \quad \text{Équation 1}$$

avec C_s ($\mu\text{g.L}^{-1}$) la concentration du contaminant dans la phase solide réceptrice, C_w ($\mu\text{g.L}^{-1}$) sa concentration dans le milieu, k_u (j^{-1}) sa constante d'accumulation et k_e (j^{-1}) sa constante d'élimination.

La solution générale de l'équation cinétique d'ordre 1 (Equation 1) en considérant que C_w ne varie pas en fonction du temps, est donnée par l'Equation 2 :

$$C_s(t) = \frac{m_s(t)}{V_s} = C_0 + (C_w K_{sw} - C_0) \cdot [1 - \exp(-k_e t)] \quad \text{Équation 2}$$

avec C_0 ($\mu\text{g.L}^{-1}$) la concentration du contaminant dans la phase réceptrice de l'EIP avant exposition, m_s (μg) la masse du contaminant accumulé dans la phase réceptrice, V_s le volume de la phase réceptrice (L), K_{sw} (sans unité) le coefficient de partage du contaminant entre l'EIP et l'eau et t (j) le temps d'exposition de l'EIP.

L'Equation 2 admet que les constantes de d'accumulation et d'élimination sont indépendantes de la concentration des contaminants dans l'eau. Le K_{sw} peut aussi être mesuré à l'équilibre selon l'Equation 3 :

$$K_{sw} = \frac{C_s(eq)}{C_w(eq)} = \frac{k_u}{k_e} = \frac{C_s}{C_w} \quad \text{Équation 3}$$

La constante d'élimination, k_e , dépend des caractéristiques et des propriétés de la phase réceptrice :

$$k_e = \frac{k_0 A \alpha}{K_{sw} V_s} = \frac{R_s}{K_{sw} V_s} \quad \text{Équation 4}$$

avec k_0 ($\text{L} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) le coefficient de transfert de masse global du contaminant. V_s (L), A (cm^2) et α (sans dimension) correspondent respectivement au volume, à l'aire et à la porosité de la phase réceptrice. R_s ($\text{L} \cdot \text{j}^{-1}$) représente le taux d'échantillonnage de l'outil. Ce taux correspond au volume d'eau épuré par l'EIP par unité de temps pour un contaminant donné.

Pour un EIP exempt de contamination avant exposition, l'Equation 2 se simplifie (Equation 5) :

$$C_s = C_w K_{sw} (1 - \exp(-k_e t)) \quad \text{Équation 5}$$

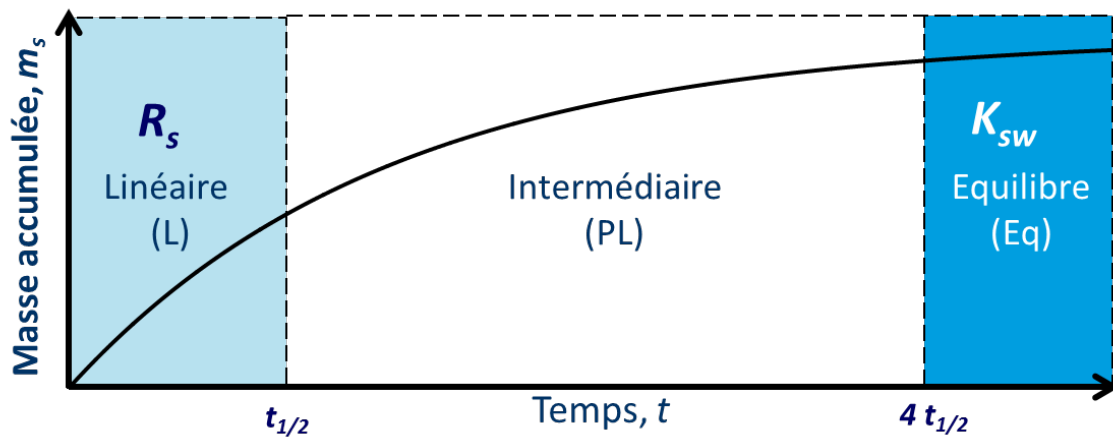


Figure 4 : Représentation schématique des régimes d'accumulation dans un EIP.

Le $t_{1/2}$ (j) représente la durée nécessaire pour atteindre la moitié de la concentration à l'équilibre du contaminant dans la phase réceptrice. Il est obtenu grâce à la modélisation de la cinétique d'accumulation et est égal à :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_e} = \frac{\ln 2 K_{sw} V_s}{R_s} \quad \text{Équation 6}$$

Le profil général d'accumulation est caractérisé par 3 régimes (Figure 4). Le premier régime est une phase d'accumulation linéaire pendant laquelle l'échantillonneur passif est dit « intégratif » (EIP). Durant cette phase, le phénomène d'élimination du contaminant déjà accumulé est négligeable car sa concentration dans la phase réceptrice est faible (Equation 1). Le phénomène d'accumulation est largement majoritaire et l'EIP accumule ainsi le contaminant sans « perte notable d'information ». Dans cette phase, l'EIP peut notamment intégrer les variations de concentrations du milieu d'exposition. Pendant cette période, où t (temps d'exposition du TSP) est inférieur à $t_{1/2}$:

$$m_s(t) = C_w R_s t \quad \text{Équation 7}$$

Le second régime, entre $t_{1/2}$ et $4*t_{1/2}$, correspond à une phase intermédiaire, un régime pseudo-linéaire, où l'accumulation n'est plus linéaire et où l'équilibre n'est pas encore atteint. L'échantillonnage n'est plus intégratif. En effet, une partie des contaminants accumulés dans l'échantillonneur commence à s'éliminer de façon non négligeable par

rapport à l'accumulation. La concentration des contaminants dans le milieu est donnée par l'Equation 8 (Huckins et al., 2006) :

$$Cw = \frac{m_s}{V_s K_{sw} \left[1 - \exp\left(-\frac{R_s t}{V_s K_{sw}}\right) \right]} \quad \text{Équation 8}$$

La troisième phase d'accumulation, après $4 \cdot t_{1/2}$, se caractérise par l'atteinte de l'état d'équilibre entre l'échantillonneur passif et le milieu à échantillonner.

Les paramètres cinétiques et d'équilibre (R_s , k_e , k_u et K_{sw} , $t_{1/2}$) sont propres à chaque couple composé étudié/EIP et sont déterminés lors d'une étape d'étalonnage en conditions contrôlées de laboratoire.

3. ÉTALONNAGE DES TSP EN LABORATOIRE

3.1 MATERIEL ET METHODES

3.1.1 Contaminants étudiés

Dans cette expérimentation, 100 contaminants organiques (39 médicaments et métabolites, 20 hormones et 41 pesticides et métabolites) ont été étudiés. L'accumulation de molécules dans les TSP dépend des propriétés de l'outil et de celles des molécules. Les contaminants ciblés dans cette étude représentent différentes familles chimiques et sont caractérisés par des propriétés physico-chimiques différentes comme l'hydrophobie (estimée par le logarithme du coefficient de partage du contaminant entre l'eau et l'octanol : $\log K_{ow}$), le volume de Van der Waals ainsi que l'ionisation au pH de l'eau d'exposition. Ces propriétés influencent les mécanismes d'accumulation des contaminants dans les EIP et sont utilisées pour l'interprétation des résultats (Tableau 1).

Le dosage des différents contaminants a été réalisé par chromatographie liquide ultra haute performance (UHPLC) couplée à la spectrométrie de masse en tandem (UHPLC Acquity - Spectromètre de masse Xevo TQ-XS Waters).

Les limites de quantification dans l'eau pour chaque contaminant sont présentées dans le Tableau 1.

Les différentes méthodes de dosage et les contrôles qualité appliqués sont présentés en Annexe 1. Le protocole de désorption des TSP est présenté en Annexe 2.

Tableau 1 : Contaminants étudiés et propriétés physico-chimiques

Composé	Abréviation	Famille	N° CAS	Formule	Masse Da	Log Kow	Ionisation à pH 8	Volume van der waals (Å³)	LQ eau (ng/L)	Composé	Abréviation	Famille	N° CAS	Formule	Masse Da	Log Kow	Ionisation à pH 8	Volume van der waals (Å³)	LQ eau (ng/L)
Acébutolol	ACE	Bétabloquant	34381-68-5	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₄	336,2	1,7	cationique	340,6	25	Flécaïne	FLEC	antiarythmique	54143-55-4	C ₁₇ H ₂₀ F ₆ N ₂ O ₃	414,1	3,8	neutre	341,2	25
Acétochlore	ATC	Herbicide	34256-82-1	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269,1	4,1	neutre	260,7	50	Fludioxonil	FDX	Fongicide	131341-86-1	C ₁₂ H ₈ F ₃ N ₂ O ₂	248,0	4,1	neutre	190,5	5
Acétylsulfaméthoxazole	ACSMX	Métabolite	21312-10-7	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₅	295,1	1,2	anionique	240,4	25	Flufénoxuron	FFX	Insecticide	101463-69-8	C ₂₁ H ₂₁ ClF ₆ N ₂ O ₃	488,0	5,1	neutre	373,0	50
Acide Fénofibrique	AC FENO	Hypolémiant	42017-89-0	C ₁₇ H ₁₅ ClO ₄	318,1	4,0	anionique	285,4	25	Flumioxazine	FMX	Herbicide	103361-09-7	C ₁₉ H ₁₅ FN ₂ O ₄	354,1	2,6	anionique	316,3	200
Acionifen	ACF	Herbicide	74070-46-5	C ₁₂ H ₉ ClN ₂ O ₃	264,0	4,0	anionique	214,7	200	Flurtamone	FTM	Herbicide	96525-23-4	C ₁₈ H ₁₄ F ₃ NO ₂	333,1	2,9	anionique	286,7	2
alpha Estradiol	aE2	Estrogène	57-91-0	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	271,2	3,8	neutre	269,2	25	Furosémide	FURO	Diurétique	54-31-9	C ₁₂ H ₁₁ ClN ₂ O ₅ S	330,0	2,0	anionique	253,4	100
alpha Ethinylestradiol	EE2	Estrogène	57-63-6	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	295,2	3,9	neutre	298,5	10	Gemfibrozil	GEM	Hypolipémiant	25812-30-0	C ₁₅ H ₂₂ O ₄	250,2	4,8	anionique	260,6	25
Alprazolam	APZ	Benzodiazépine	28981-97-7	C ₁₇ H ₁₃ ClN ₄	308,1	2,1	neutre	255,9	10	Imidaclopride	IMI	Insecticide	138261-41-3	C ₉ H ₈ ClN ₂ O ₂	255,1	0,6	neutre	203,2	10
Amisulpride	AMISUL	Neuroleptique	71675-85-9	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₅ S	369,2	-1,6	cationique	343,1	25	Isoproturon	IPU	Herbicide	34123-59-6	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	206,1	2,9	neutre	213,1	20
Androstènedione	ANDRO	Stéroïde	63-05-8	C ₁₉ H ₂₆ O ₂	287,2	2,8	neutre	297,4	10	Isoproturon monodesméthyl	IPUD	Métabolite Herb	34123-57-4	C ₁₈ H ₂₆ N ₂ O	192,1	2,6	neutre	195,8	2
Androstérone	ANDROSTER	Stéroïde	53-41-8	C ₁₉ H ₃₀ O ₂	291,2	3,8	cationique	302,7	250	Isoxabène	IXB	Herbicide	82558-50-7	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₄	332,2	3,9	anionique	314,7	2
Aténolol	ATE	Bétabloquant	29122-68-7	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₃	266,2	0,2	neutre	265,3	10	Kétoprofène	KETO	Anti-inflammatoire	22071-15-4	C ₁₆ H ₁₄ O ₃	254,1	3,1	neutre	244,1	10
Atrazine	ATZ	Herbicide	1912-24-9	C ₈ H ₁₄ ClN ₃	215,1	2,6	neutre	186,0	1	Lamotrigine	LAMO	Anti-épileptique	84057-84-1	C ₁₆ H ₁₂ ClN ₃	255,0	1,4	neutre	187,3	25
Atrazine Deséthyl	DEA	Métabolite Herb	6190-65-4	C ₈ H ₁₂ ClN ₃	187,1	1,5	neutre	151,4	25	Levonorgestrel	LEVO	Progestogène	797-63-7	C ₂₁ H ₂₈ O ₂	313,2	3,8	neutre	329,4	50
Atrazine Desisopropyl	DIA	Métabolite Herb	1007-28-9	C ₉ H ₁₆ ClN ₃	173,0	1,5	cationique	134,1	10	Linuron	LINU	Herbicide	330-55-2	C ₈ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂	248,0	3,0	anionique	200,4	1
Azithromycine	AZI	Antibiotique	117772-70-0	C ₁₈ H ₁₉ N ₅ O ₁₂	748,5	4,0	neutre	753,6	500	Mecoprop	MCPP	Herbicide	7085-19-0	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	214,0	3,1	neutre	189,3	25
Azoxystrobine	AZS	Fongicide	131860-33-8	C ₂₂ H ₂₁ N ₃ O ₅	403,1	2,5	neutre	362,0	5	Médoroxprogestérone	MEDROXY	Progestogène	520-85-4	C ₂₂ H ₃₂ O ₂	345,2	3,7	neutre	358,1	25
beta Estradiol	bE2	Estrogène	50-28-2	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	271,2	3,8	anionique	269,2	50	Mégesterol Acétate	MEG AC	Progestogène	595-33-5	C ₁₈ H ₂₂ O ₄	385,2	3,7	neutre	396,2	25
Bézafrilate	BEZA	Hypolipémiant	41859-67-0	C ₁₉ H ₂₀ ClNO ₄	361,1	4,3	neutre	330,9	25	Métamitron	MTM	Herbicide	41394-05-2	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O	202,1	0,8	anionique	182,9	50
Boscalide	BOS	Herbicide	188425-85-6	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	342,0	4,0	neutre	285,0	50	Métamitron désaminé	MTMD	Métabolite Herb	36993-94-9	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O	187,1	1,4	neutre	171,9	50
Carbamazépine	CARBA	Anti-épileptique	298-46-4	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236,1	2,5	neutre	218,8	25	Métazachlore	MTZ	Herbicide	67129-08-2	C ₁₈ H ₁₆ ClN ₂ O	277,1	2,1	anionique	245,4	10
Carbamazépine-10,11-époxyde	CARBA EP	Métabolite	36507-30-9	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	252,1	1,3	neutre	217,9	10	Métazachlore éthansulfonique acide	MTZ-ESA	Métabolite Herb	172960-62-2	C ₁₈ H ₁₄ ClN ₂ O ₅ S	323,1	-0,03	anionique	275,0	100
Carbendazime	CBZ	Fongicide	10605-21-7	C ₈ H ₈ N ₂ O ₂	191,1	1,5	cationique	155,1	2	Métazachlore oxanilique acide	MTZ-OA	Métabolite Herb	1231244-60-2	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₃	273,1	1,5	cationique	245,1	25
Céliprolol	CELI	Antihypertensive agent	56980-93-9	C ₂₀ H ₂₃ N ₃ O ₄	379,2	1,9	neutre	386,2	10	Metformine	METFOR	Anti-diabétique	1115-70-4	C ₄ H ₁₁ N ₅	129,1	-0,5	neutre	127,5	10
Chlorfenvinfos	CFV	Insecticide	18708-86-6	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ O ₃ P	358,0	3,8	neutre	282,9	50	Métolachlore	MTC	Herbicide	51218-45-2	C ₁₅ H ₁₂ ClNO ₂	283,1	3,1	cationique	278,0	25
Chlorpyrifos Ethyl	CPE	Insecticide	2921-88-2	C ₈ H ₁₁ Cl ₃ N ₂ O ₃ PS	348,9	4,7	neutre	254,4	200	Métoprolol	MET	Bétabloquant	56392-17-7	C ₁₅ H ₁₈ NO ₃	267,2	1,9	neutre	274,2	10
Chlorpyrifos Méthyl	CPM	Insecticide	5598-13-0	C ₇ H ₇ Cl ₃ N ₂ O ₃ PS	320,9	4,0	neutre	218,8	200	Métronidazole	METRO	Antibiotique	443-48-1	C ₆ H ₈ N ₂ O ₃	171,1	-0,02	anionique	140,5	10
Chlortoluron	CTU	Herbicide	15545-48-9	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₂ O	212,1	2,5	cationique	193,7	2	Naproxène	NAPROX	Anti-inflammatoire	22204-53-1	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	230,1	3,2	anionique	214,7	100
Clarithromycine	CLARI	Antibiotique	81103-11-9	C ₁₈ H ₁₉ NO ₁₃	747,5	3,2	neutre	748,7	25	Acide Niflumique	AC NIFLU	Anti-inflammatoire non stéroïdien	4394-00-7	C ₁₁ H ₉ F ₃ N ₂ O ₂	282,1	2,5	neutre	226,2	10
Clindamycine	CLUNDA	Antibiotique	58207-19-5	C ₁₈ H ₁₃ ClN ₂ O ₅ S	424,2	2,2	neutre	392,2	10	Nordiazépam	NDZ	Benzodiazépine	1088-11-5	C ₁₃ H ₁₁ ClN ₂ O	270,1	2,9	neutre	234,0	25
Cortisol	CORT-OH	Glucocorticoïde	50-23-7	C ₂₁ H ₃₀ O ₅	363,2	1,6	neutre	358,4	10	Noréthindrone	NORE	Progestogène	68-22-4	C ₂₀ H ₂₈ O ₂	299,2	-1,7	neutre	312,1	10
Cortisone	CORT	Glucocorticoïde	53-06-5	C ₂₁ H ₂₈ O ₅	361,2	2,0	neutre	355,8	10	Norflouxacine	NORFLO	Antibiotique	70458-96-7	C ₁₈ H ₁₈ FN ₂ O ₃	319,1	0,5	neutre	286,9	200
Cyclophosphamide	CYCLO	Anticancéreux	6055-19-2	C ₇ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₃ P	260,0	0,6	neutre	207,1	25	Norflurazon	NFZ	Herbicide	27314-13-2	C ₁₂ H ₈ ClF ₃ N ₂ O	303,0	2,5	anionique	239,9	2
Déxaméthasone	DEXA	Glucocorticoïde	50-02-2	C ₂₂ H ₂₉ FO ₅	393,2	1,8	neutre	379,1	25	Ofloxacine	OFLO	Antibiotique	82419-36-1	C ₁₈ H ₁₈ FN ₂ O ₄	361,1	-0,4	neutre	318,0	200
Diazépam	DIAZ	Benzodiazépine	439-14-5	C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂ O	284,1	2,8	neutre	251,3	10	Oryzalin	ORZ	Herbicide	19044-88-3	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₆ S	346,1	3,7	neutre	294,9	200
Dichlorophénylméthylurée	DCPMU	Métabolite Herb	3567-62-2	C ₈ H ₆ Cl ₂ N ₂ O	218,0	2,5	anionique	174,3	1	Oxazépal	OXA	Benzodiazépine	604-75-1	C ₁₄ H ₁₁ ClN ₂ O ₂	286,1	2,2	neutre	242,8	10
Diclofénac	DICLO	Anti-inflammatoire	15307-79-6	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	295,0	4,5	neutre	244,7	25	Paracétamol	PARA	Antalgique	103-90-2	C ₈ H ₉ NO ₂	151,1	0,5	neutre	141,7	25
Diénoestrol	DIEN	Estrogène	84-17-03	C ₁₈ H ₁₈ O ₂	265,1	4,8	neutre	269,9	100	Pirimicarb	PIRI	Insecticide	23103-98-2	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₂	238,1	1,7	neutre	226,6	10
Diéthylstilbestrol	DES	Estrogène	56-53-1	C ₁₈ H ₂₀ O ₂	267,1	5,2	neutre	272,5	50	Procyimidine	PCM	Fongicide	32809-16-8	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	283,0	3,3	neutre	231,3	200
Diflufenicanil	DFF	Herbicide	83164-33-4	C ₁₈ H ₁₁ F ₃ N ₂ O ₂	394,1	4,2	neutre	311,0	50	Progestérone	PROG	Progestogène	57-83-0	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	315,2	4,2	cationique	332,0	50
Diméthoate	DIM	Insecticide	60-51-5	C ₅ H ₁₂ NO ₂ PS ₂	229,0	0,8	neutre	186,6	10	Propranolol	PROP	Bétabloquant	318-98-9	C ₁₆ H ₁₈ NO ₂	259,2	3,5	cationique	254,2	10
Diméthomorphe	DMM	Fongicide	110488-70-5	C ₁₂ H ₁₃ ClNO ₄	387,1	2,7	neutre	353,2	10	Salbutamol	SALBU	Bronchodilatateur	18559-94-9	C ₁₃ H ₁₃ NO ₂	239,2	0,6	neutre	239,6	10
Diuron	DIU	Herbicide	330-54-1	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	232,0	2,7	neutre	191,6	1	Simazine	SMZ	Herbicide	122-34-9	C ₇ H ₁₂ ClN ₃	201,1	2,2	cationique	168,7	50
Drosiprénone	DROSPI	Progestogène	67392-87-4	C ₂₄ H ₃₀ O ₃	367,2	3,4	neutre	355,6	10	Sotalol	SOT	Bétabloquant	959-24-0	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	272,1	0,2	cationique	251,8	10
Epitestostérone	EPI TESTO	Stéroïde	481-30-1	C ₁₉ H ₃₀ O ₂	289,2	3,0	cationique	300,1	10	Spiroxamine	SPX	Fongicide	118134-30-8	C ₁₈ H ₁₈ NO ₂	297,3	5,5	anionique	323,7	5
Erythromycine	ERY	Antibiotique	114-07-8	C ₂₇ H ₄₀ NO ₁₃	733,5	3,1	neutre	731,4	25	Sulfaméthoxazole	SULFA	Antibiotique	723-46-6	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₅ S	253,1	0,9	neutre	199,7	10
Estriol	E3	Estrogène	50-27-1	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	287,2	2,7	neutre	278,0	1000	Tébuconazole	TBZ	Fongicide	107534-96-3	C ₁₈ H ₂₂ ClN ₂ O	307,1	3,7	neutre	282,6	25
Estrone	E1	Estrogène	53-16-7	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	269,2	4,3	neutre	266,6	100	Testostérone	TESTO	Androgène	58-22-0	C ₁₉ H ₂₈ O ₂	289,2	3,4	anionique	300,1	10
Fénofibrate	FENO	Hypolipémiant	49562-28-9	C ₂₀ H ₂₁ ClO ₄	360,1	5,2	anionique	337,2	50	Théophylline	THEO	Bronchodilatateur	58-55-9	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂	180,1	-0,02	cationique	145,0	25
Flazasulfuron	FLZ	Herbicide	104040-78-0	C ₁₃ H ₁₂ F ₃ N ₂ O ₅ S	407,1	1,1	cationique	304,1	100	Triméthoprim	TRIM	Antibiotique	738-70-5	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	290,1	0,9	cationique	258,7	25

3.1.2 Protocole expérimental de étalonnage

Les TSP ont été exposées jusqu'à 14 jours dans des aquariums de 50 L contenant de l'eau du robinet dopée avec les 100 contaminants, et selon le système présenté en Figure 5 et décrit par Bonnaud (2020). Le courant dans ces aquariums est assuré par des pompes immergées qui font circuler l'eau dopée dans des tiges en verre qui dirigent le flux vers les échantillonneurs.

Les aquariums sont alimentés en continu en eau dopée à environ $5\mu\text{g/L}$ via la chambre de mélange et d'alimentation qui permet le mélange entre une solution concentrée des 100 contaminants (pousse-seringue) et de l'eau du robinet issue du bac de réserve. L'alimentation en continu des aquariums avec de l'eau dopée est réalisée à l'aide d'une pompe péristaltique, qui assure un taux de renouvellement de 15 %. Cela permet de compenser les pertes par dégradation ou adsorption dans le système et de garder les concentrations des contaminants constantes dans l'eau.

Les aquariums sont placés dans un bain marie thermostaté à 20°C . La température est suivie toutes les 10 minutes à l'aide d'une sonde Tinytag (modèle TG-4100).

Les surplus d'eau dopée dans l'aquarium et dans la chambre de mélange et d'alimentation sont éliminés par le biais de surverses et sont dépollués avant rejet à l'égout au moyen d'une colonne de charbon actif (système dynamique ouvert).

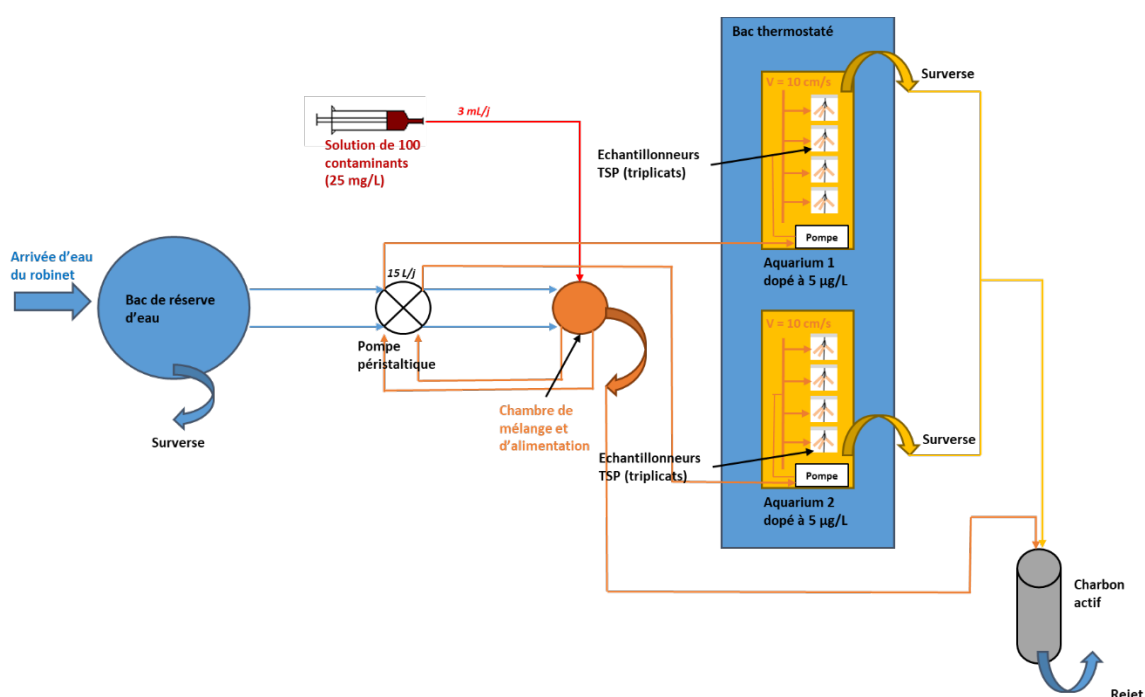


Figure 5 : Système d'étalonnage mis en place (adapté de Bonnaud, 2020)

La mise en place du système et le dopage en contaminants ont été réalisés 24h avant le démarrage de l'étalonnage à T_0 afin de s'assurer de l'absence de fuites et de la bonne homogénéisation des concentrations de contaminants dans le système. Le Tableau 2 présente les conditions appliquées et les paramètres suivis sur la période d'exposition des TSP.

Tableau 2 : Conditions appliquées et paramètres contrôlés pour l'étalonnage des TSP

Concentration dopage eau aquarium (µg/L)	5
Concentration dopage pousse-seringue (mg/L)	25
Taux de renouvellement (%)	15
Volume cuve (L)	100
Volume seringue (mL)	10
Durée d'exposition (j)	14
Débit pompe péristaltique (L/j)	15
Débit pousse-seringue (mL/j)	3
Vitesse de courant dans les aquarium (cm/s)	8
Température du bac thermostaté (°C)	20,7
pH aquarium 1	8,2
pH aquarium 2	8,1
Conductivité aquarium 1 (µS/cm)	374,5
Conductivité aquarium 2 (µS/cm)	373,3

Afin de suivre la cinétique d'accumulation des 100 contaminants, un triplicat de TSP est retiré à différents temps d'exposition : T_0 , T_0+3h , T_0+12h , T_0+24h (J1), T_0+48h (J2), T_0+96h (J4), T_0+168h (J7), T_0+240h (J10) et T_0+336h (J14).

De plus, les concentrations de contaminants dans l'eau des aquariums ont été contrôlées régulièrement au cours de la période d'exposition par prélèvements ponctuels en deux points dans chaque aquarium et à différents temps d'exposition : T_0 , T_0+24h (J1), T_0+48h (J2), T_0+144h (J6), T_0+216h (J9), T_0+312h (J13) et T_0+384h (J16).

3.2 TRAITEMENTS DES DONNEES ET CRITERES APPLIQUES

3.2.1 Variabilité des concentrations des contaminants dans l'eau

A partir des concentrations de contaminants mesurées dans les aquariums pendant l'étalonnage, une concentration moyenne pour chaque contaminant a été calculée ainsi qu'un coefficient de variation. Si celui-ci est inférieur à 30 %, la concentration du contaminant est considérée constante sur la durée d'exposition ; dans le cas contraire, la concentration du contaminant est considérée significativement variable (> incertitudes analytiques obtenues lors de validation de méthode).

3.2.2 Modélisation des cinétiques d'accumulation

Les cinétiques expérimentales d'accumulation des contaminants dans les TSP sont modélisées par un modèle non linéaire grâce à la méthode des moindres carrés sur le solveur Excel 2016. Elles représentent l'évolution du ratio de la concentration des contaminants accumulés dans les triplicats de TSP sur leur concentration moyenne dans l'eau ($C_s/C_{w\text{ moyen}}$) en fonction du temps. Le $C_{w\text{ moyen}}$ représente la concentration moyenne du contaminant à laquelle la TSP a été exposée jusqu'au moment de son retrait. L'équation du modèle non linéaire utilisé s'obtient grâce aux équations 4 et 5 :

$$\frac{C_s}{C_{w\text{ moyen}}} = K_{sw} \times \left(1 - \exp\left(-\frac{R_s \times t}{V_s \times K_{sw}}\right) \right) \quad \text{Équation 9}$$

Le solveur Excel permet la détermination, pour chacun des contaminants étudiés, des paramètres cinétiques d'accumulation et d'équilibre comme le taux d'échantillonnage R_s , le $t_{1/2}$ ainsi que le coefficient de partage à l'équilibre K_{sw} .

Lorsque la cinétique d'accumulation d'un contaminant est linéaire sur 14 jours, l'équation ci-dessus, par manque d'information, prédit des valeurs de K_{sw} très élevées, éloignées de la valeur réelle. Pour une accumulation linéaire, l'équation du modèle peut donc se simplifier :

$$\frac{C_s}{C_w} = \frac{R_s t}{V_s} \quad \text{Équation 10}$$

Le K_{sw} n'apparaît plus dans cette nouvelle expression mathématique. Une durée d'étalonnage plus longue serait nécessaire pour la détermination du K_{sw} et du $t_{1/2}$.

Certains composés peuvent présenter des cinétiques d'accumulation qui ne débutent pas à T_0 , lors de l'exposition initiale des TSP. Quand de tels retards à l'accumulation sont constatés, l'équation du modèle utilisée est modifiée pour prendre en compte ce retard ($T_{lagtime}$) et ainsi avoir un meilleur coefficient de détermination de la modélisation :

$$\frac{C_s}{C_{w \text{ moyen}}} = K_{sw} \times \left(1 - \exp\left(-\frac{R_s \times (t - t_{lagtime})}{V_s \times K_{sw}}\right) \right) \quad \text{Équation 11}$$

Afin de fiabiliser cette modélisation, un nombre minimum de points expérimentaux (date de prélèvement d'un triplicat de TSP) a été fixé. Pour qu'une cinétique d'accumulation soit modélisée, il faut qu'au moins les deux tiers des points expérimentaux soient disponibles, soit 6 à 9 points pour une durée d'exposition de 14j et 5 à 7 points pour une durée d'exposition de 7j. De plus, il faut que le coefficient de détermination R^2 calculé pour le modèle soit supérieur à 0,90.

4. RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 CONTAMINANTS NON EXPLOITABLES ET CONTAMINANTS NON ACCUMULES DANS LES TSP

Sur les 100 contaminants analysés, 25 ne sont pas accumulés dans les TSP. Ils présentent diverses formes d'ionisation à pH 8 : 14 anioniques, 7 cationiques, 4 neutres. Ils présentent également des Log K_{ow} compris entre -1,6 et 4,3 ainsi que des volumes de Van der Waals compris entre 127,5 et 753,6 Å³. A ce stade, nous n'avons pas mis en évidence de relation entre leurs propriétés physico chimiques ou leurs structures et le fait qu'ils ne s'accumulent pas dans les TSP.

Ces 25 contaminants non accumulés dans les TSP ne seront pas traités dans les parties du rapports relatives à l'étalonnage et sont identifiés dans le Tableau 15 (dans la partie 4.5).

4.2 VARIABILITE DES CONCENTRATIONS DES CONTAMINANTS DANS L'EAU

Pour chacun des contaminants étudiés, la moyenne des concentrations mesurées dans l'eau dopée ainsi qu'un coefficient de variation ont été calculés sur toute la durée d'exposition des TSP (résultats présentés en Annexe 3).

Au total, 32 contaminants ont leurs concentrations considérées comme significativement variables (au-delà des incertitudes analytiques classiques) selon nos critères (%CV > 30 %). Ces contaminants ont des Log K_{ow} compris entre 0,2 et 5,5, ils présentent diverses formes ionisées à pH 8 : anioniques, cationiques ou neutres.

On constate pour tous les contaminants, que la variation est principalement dans les 3 premiers jours. Cela correspond dans la plupart des cas à la fin de mise à l'équilibre du système de calibration. Cette variabilité devient inférieure à 30% une fois ces 3 jours passés. Au final, comme présenté dans les annexes 8 à 10 et 14 et 15, cette variabilité dans l'eau n'impacte pas les modèles d'accumulation de ces contaminants dans les TSP car on utilise les ratios des concentrations en contaminants accumulées dans TSP sur la concentration dans l'eau moyennée sur la durée d'exposition à chaque temps de prélèvement.

Pour les contaminants à Log K_{ow} élevés comme le diénestrol ou le chlorfenvinphos, une perte par adsorption sur le système d'étalonnage est possible.

Les 68 autres contaminants considérés comme stables sur la période d'exposition présentent des Log K_{ow} compris entre -1,7 et 5,2 et diverses formes ionisées à pH 8 : anioniques, cationiques et neutres (voir Tableau 3).

Concernant les 25 contaminants non accumulés dans les TSP (identifiés par une * dans le Tableau 3), seuls 6 contaminants présentent des %CV > 30 % et 19 autres contaminants présentent des %CV < 30 %, le fait qu'ils soient non accumulés dans les TSP n'est donc pas dû à la variabilité de leur concentration dans l'eau.

Seule la flumioxazine n'a pas été détectée dans l'eau. Ce contaminant est peut-être accumulé dans les TSP mais non détecté à cause de problème analytiques.

Ces problèmes de variabilité des concentrations constatés sur la période d'exposition sont pris en compte et discutés lors de l'étude de leur accumulation dans les TSP et seuls les contaminants non accumulés ne sont pas présentés dans la suite du rapport.

Tableau 3 : Variabilité de la concentration des contaminants dans l'eau du robinet dopée durant la période d'exposition des TSP

Composé	Variabilité de la concentration dans l'eau (%)	Composé	Variabilité de la concentration dans l'eau (%)	Composé	Variabilité de la concentration dans l'eau (%)	Composé	Variabilité de la concentration dans l'eau (%)
Acébutolol	<30	Chlorfenvinfos	>30	Flazasulfuron	>30	Métolachlore	<30
Acétochlore	<30	Chlorpyriphos Ethyl	>30	Flécaïnide	<30	Métoprolol	<30
Acétylsulfaméthoxazole*	<30	Chlorpyriphos Méthyl	>30	Fludioxonil	>30	Métronidazole	<30
Acide Fénofibrique*	<30	Chlortoluron	<30	Flufénoxuron	>30	Naproxène*	<30
Acide Niflumique	<30	Clarithromycine	>30	Flumioxazine*	>30	Nordiazépam	<30
Acionifen	>30	Clindamycine	>30	Flurtamone	<30	Noréthindrone	<30
alpha Estradiol	>30	Cortisol	<30	Furosémide*	<30	Norfloxacine*	>30
alpha Ethinylestradiol	>30	Cortisone	<30	Gemfibrozil	<30	Norflurazon	<30
Alprazolam	<30	Cyclophosphamide	<30	Imidaclopride	<30	Ofloxacine*	<30
Amisulpride*	<30	Déxaméthasone	<30	Isoproturon	<30	Oryzalin	>30
Androstènedione	>30	Diazépam	<30	Isoproturon monodesméthyl	<30	Oxazépam	<30
Androstérone	>30	Dichlorophénylméthylurée	<30	Isoxabène	<30	Paracétamol*	<30
Aténolol*	<30	Diclofénac	<30	Kétoprofène*	<30	Pirimicarb	<30
Atrazine	<30	Diénestrol	>30	Lamotrigine	<30	Procymidone	>30
Atrazine Deséthyl	<30	Diéthylstilbestrol	>30	Levonorgestrel	<30	Progestérone	>30
Atrazine Desisopropyl	<30	Diflufenicanil	>30	Linuron	<30	Propranolol	>30
Azithromycine*	>30	Diméthoate	<30	Mecoprop*	<30	Salbutamol*	<30
Azoxystrobine	<30	Diméthomorphe	<30	Médoroxyprogesterone	>30	Simazine	<30
beta Estradiol	>30	Diuron	<30	Mégesterol Acétate	>30	Sotalol*	<30
Bézafibrate*	<30	Drospirénone	>30	Métamitron	<30	Spiroxamine	>30
Boscalide	<30	Epretestostérone	>30	Métamitron désaminé*	<30	Sulfaméthoxazole*	<30
Carbamazépine	<30	Erythromycine*	>30	Métazachlore	<30	Tébuconazole	<30
Carbamazépine-10,11-époxyde	<30	Estriol*	<30	Métazachlore éthansulfonique acide*	<30	Testostérone	>30
Carbendazime	<30	Estrone	<30	Métazachlore oxanilique	<30	Théophylline*	<30
Céliprolol	<30	Fénofibrate	>30	Metformine*	<30	Triméthoprime	<30

* : contaminants non accumulés dans les TSP

4.3 CINÉTIQUES D'ACCUMULATION PENDANT 14 JOURS

La modélisation des cinétiques d'accumulation pendant 14 jours (Equation 9) a été réalisée pour les 75 contaminants présentant une accumulation dans les TSP. Même si la période d'exposition des TSP préconisée est de 7j pour les pesticides (Martin, 2016b), les cinétiques d'accumulation ont été étudiées jusqu'à 14j.

Les modèles obtenus ont des coefficients de détermination R^2 supérieurs à 0,90 (voir Tableau 4), sauf pour 4 contaminants : l'acébutolol, le céliprolol, la clindamycine et le flufénoxuron. Et seulement 3 contaminants ne présentent pas le nombre de points expérimentaux suffisants que nous nous sommes fixés pour aboutir à une modélisation correcte : le céliprolol, la clindamycine et la cortisone.

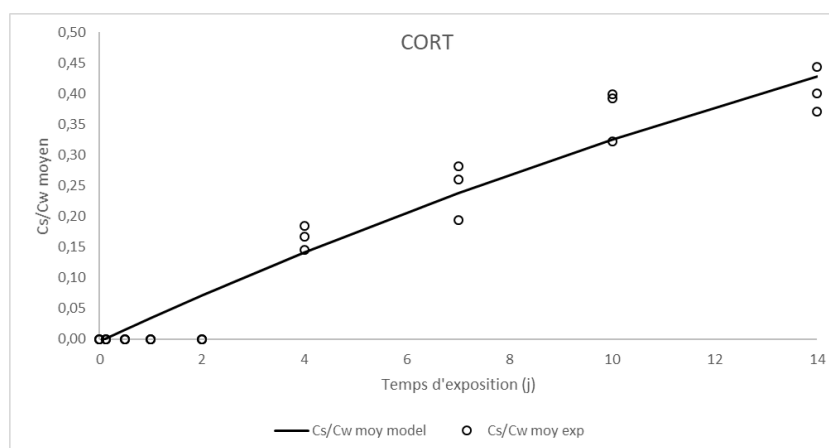


Figure 6 : Cinétique d'accumulation de la cortisone dans les TSP pendant 14j

Sur ces 3 derniers contaminants, la cortisone est toutefois le seul à présenter un R^2 supérieur à 0,90 pour la modélisation. Sa concentration est considérée comme constante dans l'eau durant la période d'exposition. Elle présente un Log K_{ow} égal à 2 et un volume de Van der Waals de 355,8 Å³. Son accumulation dans les TSP ne débute qu'à 4j. Ce retard à l'accumulation (Tlagtime) a été pris en compte dans la modélisation (Equation 11 et Figure 6).

Le $t_{1/2}$ obtenu pour chacune des cinétiques modélisées a permis de définir 3 types de régimes d'accumulation en fonction de la variabilité des concentrations des contaminants dans l'eau.

Nous avons donc réparti les contaminants étudiés dans les 6 groupes suivants :

- 1/ Contaminants avec des concentrations constantes dans l'eau et un régime d'accumulation linéaire ($t_{1/2} > 14j$) ;
- 2/ Contaminants avec des concentrations constantes dans l'eau et un régime d'accumulation pseudo-linéaire ($3,5j < t_{1/2} < 14j$) ;
- 3/ Contaminants avec des concentrations constantes dans l'eau et atteinte de l'équilibre ($t_{1/2} < 3,5j$) ;
- 4/ Contaminants avec des concentrations variables dans l'eau et régime d'accumulation linéaire ($t_{1/2} > 14j$) ;
- 5/ Contaminants avec des concentrations variables dans l'eau et régime d'accumulation pseudo-linéaire ($3,5j < t_{1/2} < 14j$) ;
- 6/ Contaminants avec des concentrations variables dans l'eau et atteinte de l'équilibre ($t_{1/2} < 3,5j$).

Les contaminants ne répondant pas aux critères fixés (en rouge dans le Tableau 4) ont tout de même été classés dans ces groupes pour information et les modélisations de leurs cinétiques d'accumulation sont présentées en Annexe 4.

Tableau 4 : Coefficient de détermination (R^2), nombre de points expérimentaux (date de prélèvement d'un triplicat de TSP) pour la modélisation des cinétiques d'accumulation et groupe identifié des 75 composés pour la durée d'exposition de 14j. Les groupes indiqués entre parenthèses signifient une assignation moins fiable du contaminant.

Composé	R^2 modélisation	Nombre de points exp	Groupe cinétique modélisée	Composé	R^2 modélisation	Nombre de points exp	Groupe cinétique modélisée	Composé	R^2 modélisation	Nombre de points exp	Groupe cinétique modélisée
Acébutolol	0,69	9	(3)	Cortisone	0,95	5	(1)	Lamotrigine	0,94	9	2
Acétochlore	0,96	9	1	Cyclophosphamide	0,94	6	2	Levonorgestrel	0,96	9	2
Acionifen	0,90	9	4	Dexaméthasone	0,92	9	2	Linuron	0,99	9	2
alpha Estradiol	0,98	9	5	Diazépam	0,96	9	3	Médoroxprogestérone	0,97	9	6
alpha Ethinyliestradiol	0,98	9	5	Dichlorophénylméthylurée	0,98	9	2	Mégesterol Acétate	0,95	9	5
Alprazolam	0,96	9	2	Diclofénac	0,94	9	2	Métamitron	0,98	7	2
Androstènedione	0,93	9	6	Diénoestrol	0,96	9	4	Métazachlore	0,94	9	3
Androstérone	0,95	9	5	Diéthylstilbestrol	0,98	9	4	Métolachlore	0,97	9	2
Atrazine	0,97	9	3	Diflufenicanil	0,91	9	4	Métoprolol	0,90	9	2
Atrazine Deséthyl	0,97	9	3	Diméthoate	0,97	9	3	Métronidazole	0,95	9	3
Atrazine Desisopropyl	0,97	9	3	Diméthomorphe	0,97	9	2	Acide Niflurique	0,92	9	3
Azoxystrobine	0,98	9	1	Diuron	0,97	9	2	Nordiazépam	0,97	9	2
beta Estradiol	0,97	9	5	Drospirénone	0,95	9	5	Noréthindrone	0,97	9	3
Boscalide	0,98	9	1	Epitestostérone	0,93	9	5	Norflurazon	0,97	9	2
Carbamazépine	0,96	9	3	Estrone	0,97	9	2	Oryzalin	0,97	9	4
Carbamazépine-10,11-époxyde	0,96	9	2	Fénofibrate	0,93	9	4	Oxazépam	0,97	9	2
Carbendazime	0,99	9	3	Flécaïne	0,90	9	2	Pirimicarb	0,94	9	3
Célaprolol	0,64	4	(3)	Fludioxonil	0,95	7	5	Procymidone	0,95	9	4
Chlorfenvinfos	0,98	9	4	Flufenoxuron	0,73	9	(4)	Progestérone	0,97	9	5
Chlorpyrifos Ethyl	0,91	8	4	Flutamide	0,98	9	2	Propranolol	0,98	9	5
Chlorpyrifos Méthyl	0,92	9	4	Gemfibrozil	0,94	9	2	Simazine	0,97	9	2
Chlortoluron	0,97	9	3	Imidaclopride	0,97	7	2	Spiroxamine	0,93	9	4
Clarithromycine	0,94	9	5	Isoproturon	0,96	9	2	Tébuconazole	0,98	9	1
Clindamycine	0,86	3	(4)	Isoproturon monodésméthyl	0,98	9	2	Testostérone	0,96	9	5
Cortisol	0,90	7	2	Isoxabène	0,98	9	2	Triméthoprim	0,96	9	3

Nous discutons plus en détail le contenu de ces 6 groupes dans les parties suivantes.

4.3.1 Contaminants avec des concentrations constantes dans l'eau et présentant un régime d'accumulation linéaire

Il y a 5 contaminants neutres à pH 8 qui présentent un régime d'accumulation linéaire pendant 14j (Tableau 5). Avec la modélisation appliquée, les K_{sw} obtenus pour ces 4 composés sont très élevés avec des $t_{1/2}$ supérieurs à 14j (Tableau 15). Pour ces composés, un étalonnage sur une durée d'exposition plus longue permettrait d'obtenir des K_{sw} et $t_{1/2}$ plus justes.

Tableau 5 : Liste des contaminants avec concentrations constantes dans l'eau présentant des régimes d'accumulation dans les TSP linéaires jusqu'à 14j

Composé	Abréviation
Acétochlore	ATC
Azoxystrobine	AZS
Boscalide	BOS
Tébuconazole	TBZ
Cortisone	CORT

La Figure 7 présente un exemple de modélisation de la cinétique d'accumulation obtenue pour le tébuconazole. Les cinétiques d'accumulation obtenues pour les autres contaminants sont présentés en Annexe 5 et la cortisone ayant été assignée à ce groupe de manière informative, la courbe cinétique est présentée en Annexe 4 : Cinétiques d'accumulation dans les TSP pour les contaminants ne répondant pas aux critères de validation de la modélisation à T14j..

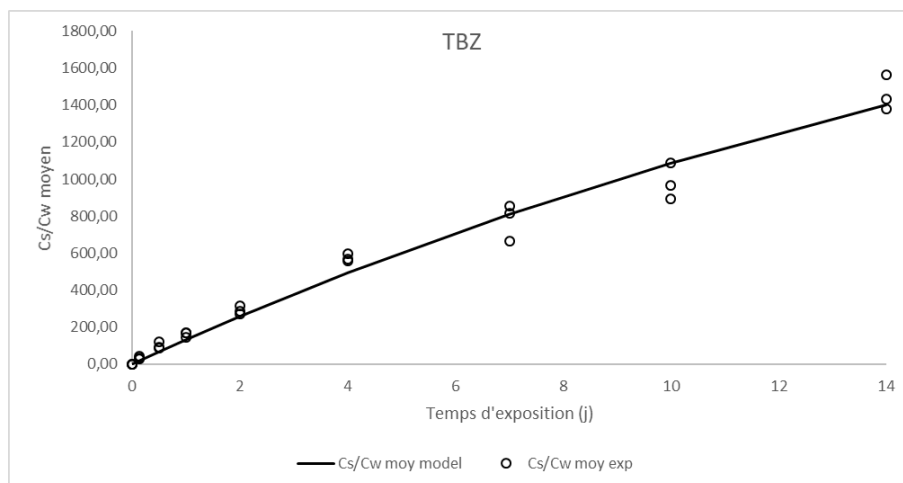


Figure 7: Cinétique d'accumulation de le tébuconazole dans les TSP pendant 14j

4.3.2 Contaminants avec des concentrations constantes dans l'eau et présentant un régime d'accumulation pseudo-linéaire

Nous avons trouvé 27 composés (Tableau 6) dans cette catégorie (4 anioniques, 2 cationiques et 21 neutres à pH 8), les $t_{1/2}$ calculés sont compris entre 3,5 et 14j. Les K_{sw} et les R_s de chacun des contaminants sont reportés dans le Tableau 15. Comme pour la cortisone, 5 composés présentent des temps de retard à l'accumulation. Ces composés sont caractérisés par des Log K_{ow} compris entre 0,6 et 1,6 ainsi que des volumes de Van der Waals entre 182,9 et 358,4 Å³. L'équation 11 a donc été utilisée pour le calcul des K_{sw} et R_s . La Figure 8 illustre un exemple de courbe cinétique d'accumulation en tenant compte du temps de retard à l'accumulation.

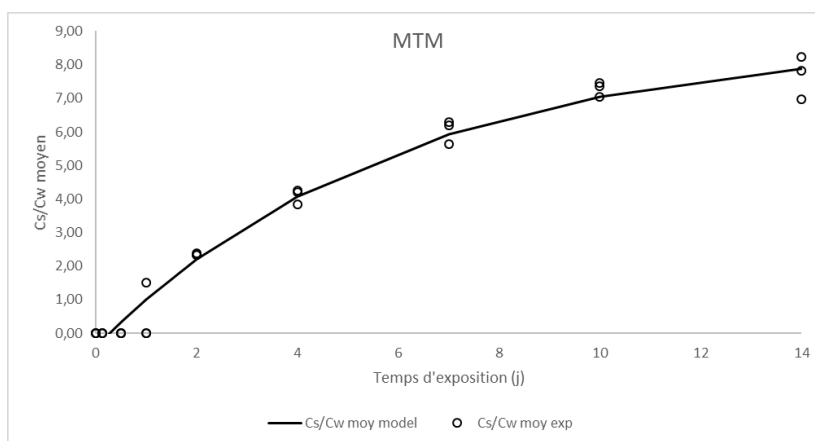


Figure 8 : Cinétique d'accumulation de la métamitron dans les TSP pendant 14j (avec un temps de retard au démarrage)

On observe que pour la métamitron, l'accumulation dans les TSP démarre à 1j mais la modélisation calcule un retard de 0,26j. La modélisation ne permet donc de corriger que partiellement ce retard d'accumulation.

Les courbes cinétiques d'accumulation obtenues pour les autres contaminants sont présentées en Annexe 6.

Tableau 6 : Liste des contaminants avec concentrations constantes dans l'eau et présentant des régimes d'accumulation pseudo-linéaires jusqu'à 14j

Composé	Abréviation	Composé	Abréviation
Alprazolam	APZ	Isoproturon	IPU
Carbamazépine-10,11-époxyde	CARBA EP	Isoproturon monodesméthyl	IPUD
Cortisol	CORT-OH	Isoxabène	IXB
Cyclophosphamide	CYCLO	Lamotrigine	LAMO
Déxaméthasone	DEXA	Levonorgestrel	LEVO
Dichlorophénylméthylurée	DCPMU	Linuron	LINU
Diclofénac	DICLO	Métamitron	MTM
Diméthomorphe	DMM	Métolachlore	MTC
Diuron	DIU	Métoprolol	MET
Estrone	E1	Nordiazépam	NDZ
Flécainide	FLEC	Norflurazon	NFZ
Flurtamone	FTM	Oxazépam	OXA
Gemfibrozil	GEM	Simazine	SMZ
Imidaclopride	IMD		

4.3.3 Contaminants avec des concentrations constantes dans l'eau avec atteinte de l'équilibre

Pour ces 16 composés listés dans le Tableau 7 (1 anionique, 1 cationique et 12 neutres à pH 8), les $t_{1/2}$ calculés sont inférieurs à 3,5j, donc ils sont à l'équilibre cinétique au bout de 14j. La Figure 9 illustre l'exemple de courbe cinétique d'accumulation pour la noréthindrone. Les courbes cinétiques d'accumulation des autres contaminants sont présentées en Annexe 7 et l'acébutolol et le céiprolol ayant été assignés à ce groupe de manière informative, leurs courbes cinétiques sont présentées en Annexe 4 : Cinétiques d'accumulation dans les TSP pour les contaminants ne répondant pas aux critères de validation de la modélisation à T14j..

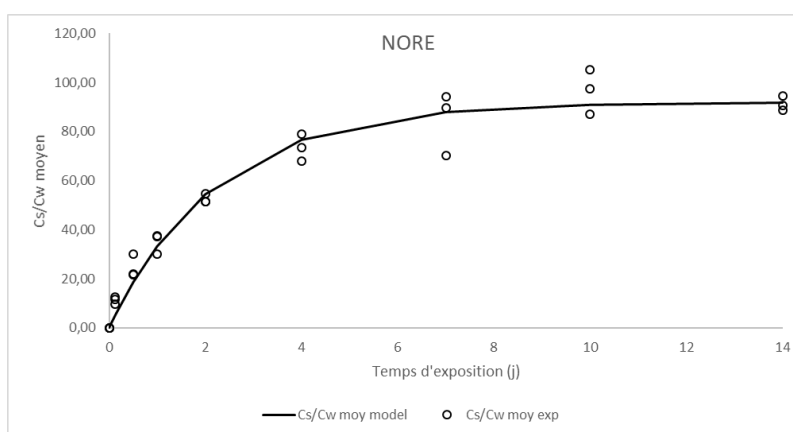


Figure 9 : Cinétique d'accumulation de la noréthindrone dans les TSP pendant 14j

Les K_{sw} et les R_s de chacun des contaminants ont été calculés et sont présentés dans le Tableau 15.

Tous ces composés ont des $\log K_{ow}$ inférieurs à 3 et de faibles volumes de Van der Waals (inférieurs à la valeur médiane des 100 contaminants étudiés).

Tableau 7 : Liste des contaminants avec concentrations constantes dans l'eau et avec atteinte de l'équilibre cinétique à 14j

Composé	Abréviation	Composé	Abréviation
Atrazine	ATZ	Diméthoate	DIM
Atrazine Deséthyl	DEA	Métazachlore	MTZ
Atrazine Desisopropyl	DIA	Métronidazole	METRO
Carbamazépine	CARBA	Acide Niflumique	AC NIFLU
Carbendazime	CBZ	Noréthindrone	NORE
Chlortoluron	CTU	Pirimicarb	PIRI
Diazépam	DIAZ	Triméthoprim	TRIM
Acébutolol	ACE	Céliprolol	CELI

4.3.4 Contaminants avec des concentrations variables dans l'eau et présentant un régime d'accumulation linéaire

Les K_{sw} obtenus pour les 13 composés (Tableau 8) de cette catégorie (1 anionique, 1 cationique et 9 neutres à pH 8) sont très élevés avec des $t_{1/2}$ supérieurs à 14j (Tableau 15). Tous ces contaminants présentent des $\log K_{ow}$ supérieurs à 3.

Tableau 8 : Liste des contaminants avec des concentrations variables dans l'eau et présentant des régimes d'accumulation linéaires jusqu'à 14j

Composé	Abréviation
Aclonifen	ACF
Chlorfenvinfos	CFV
Chlorpyriphos Ethyl	CPE
Chlorpyriphos Méthyl	CPM
Diénestrol	DIEN
Diéthylstilbestrol	DES
Diflufénicanil	DFF
Fénofibrate	FENO
Oryzalin	ORZ
Procymidone	PCM
Spiroxamine	SPX
Clindamycine	CLINDA
Flufénoxuron	FFX

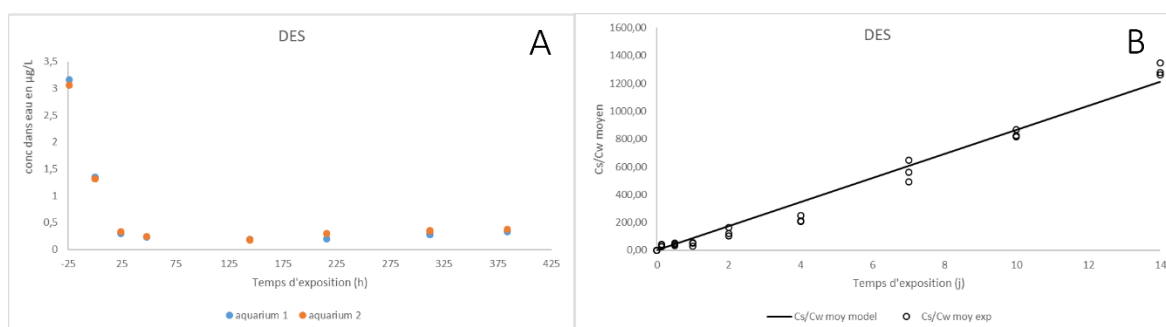


Figure 10 : Variabilité des concentrations dans l'eau (A) et cinétique d'accumulation dans les TSP du diéthylstilbestrol pendant 14j (B)

Sur la Figure 10, il est intéressant de noter la forte baisse de concentration du diéthylstilbestrol dans l'eau les premiers jours de l'étalonnage (3 à 0,3 µg/L entre T_0 et T24h) suivie d'une stabilisation à environ 0,2 µg/L à partir de 1 j. Par ailleurs, ce contaminant est très bien accumulé dans les TSP. Et il en est de même pour tous les contaminants de cette catégorie. Les courbes cinétiques d'accumulation des autres contaminants sont présentées en Annexe 8 et la clindamycine et le flufenoxuron ayant

été assignés à ce groupe de manière informative, leurs courbes cinétiques sont présentées en Annexe 4 : Cinétiques d'accumulation dans les TSP pour les contaminants ne répondant pas aux critères de validation de la modélisation à T14j..

4.3.5 Contaminants avec des concentrations variables dans l'eau et présentant un régime d'accumulation pseudo-linéaire

Pour ces 12 composés présentés dans le Tableau 9 (2 cationiques et 10 neutres à pH 8), les $t_{1/2}$ obtenus sont compris entre 3,5 et 14j. Ces $t_{1/2}$, ainsi que les K_{sw} et les R_s sont reportés dans le Tableau 15.

La testostérone présente un délai à l'accumulation. L'équation 11 a donc été utilisée pour le calcul des K_{sw} et R_s de ce contaminant.

Tableau 9 : Liste des contaminants avec concentrations variables dans l'eau et présentant des régimes d'accumulation pseudo-linéaires jusqu'à 14j

Composé	Abréviation	Composé	Abréviation
alpha Estradiol	aE2	Epitestostérone	EPI TESTO
alpha Ethinylestradiol	EE2	Fludioxonil	FDX
Androstérone	ANDROSTER	Mégestrol Acétate	MEG AC
beta Estradiol	bE2	Progestérone	PROG
Clarithromycine	CLARI	Propranolol	PROP
Drospirénone	DROSPI	Testostérone	TESTO

Le fludioxonil présente un $\text{Log } K_{ow}$ à 4,1, un coefficient de variation (CV, %) sur la concentration dans l'eau à 36 % et un des plus faibles volumes de Van der Waals à 190,5 Å³.

La concentration du contaminant accumulé en 14j dans les TSP s'est révélée très élevée, avec une concentration au-delà de notre gamme d'étalonnage, et ceci malgré une analyse d'un échantillon dilué 10 fois. Pour ce composé, seuls les points jusqu'à T7j ont donc été exploités pour la modélisation. Le faible volume de ce contaminant pourrait être un élément d'explication de cette forte accumulation dans le TSP (Figure 11).

Les courbes cinétiques d'accumulation des autres contaminants de cette catégorie sont présentées en Annexe 9.

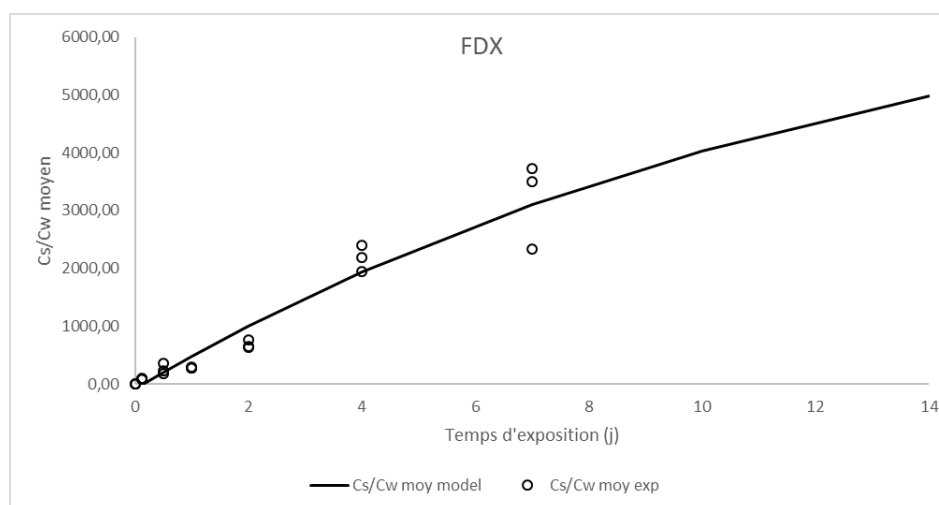


Figure 11 : Cinétique d'accumulation du fludioxonil dans les TSP pendant 14j

4.3.6 Contaminants avec des concentrations variables dans l'eau ayant atteint l'équilibre

Seulement 2 contaminants font partie de cette catégorie : l'androstènedione et la médroxyprogestérone. Pour ces 2 composés neutres à pH 8, les $t_{1/2}$ obtenus sont inférieurs à 3,5j. Ces $t_{1/2}$, ainsi que les K_{sw} et R_s sont reportés dans le Tableau 15. Les courbes cinétiques d'accumulation de ces 2 contaminants sont présentées en Annexe 10.

4.4 CINÉTIQUES D'ACCUMULATION PENDANT 7 JOURS

La période d'exposition des TSP préconisée par les travaux antérieurs étant de 7j pour les pesticides soumis à des pollutions épisodiques dans de petits bassins versants (Martin, 2016b), les cinétiques d'accumulation ont également été étudiées jusqu'à 7j.

La modélisation des cinétiques d'accumulation a donc été réalisée sur une durée de 7 jours pour les 75 contaminants. Les modèles obtenus ont des coefficients de détermination R^2 supérieurs à 0,9, sauf pour 12 cas en rouge dans le Tableau 10. De plus, dans 4 cas, le nombre de points expérimentaux que nous nous sommes fixés pour aboutir à une modélisation correcte n'est pas suffisant. Cela représente 13 contaminants éliminés qui sont indiqués en rouge dans le Tableau 10. La modélisation de leurs cinétiques d'accumulation est en Annexe 11.

Comme pour la partie 4.3, nous distinguons 5 groupes de contaminants selon leur régime d'accumulation dans les TSP et la variabilité de leurs concentrations dans l'eau du système d'étalonnage. Les caractéristiques des cinétiques de ces différents groupes de contaminants sont abordées dans les parties suivantes :

- 1/ Contaminants avec des concentrations constantes dans l'eau et un régime d'accumulation linéaire ($t_{1/2} > 7j$) ;
- 2/ Contaminants avec des concentrations constantes dans l'eau et un régime d'accumulation pseudo-linéaire ($1,75j < t_{1/2} < 7j$) ;
- 3/ Contaminants avec des concentrations constantes dans l'eau et atteinte de l'équilibre ($t_{1/2} < 1,75j$) ;
- 4/ Contaminants avec des concentrations variables dans l'eau et régime d'accumulation linéaire ($t_{1/2} > 7j$) ;
- 5/ Contaminants avec des concentrations variables dans l'eau et régime d'accumulation pseudo-linéaire ($1,75j < t_{1/2} < 7j$) ;

Tableau 10 : Coefficient de détermination (R^2), nombre de points expérimentaux pour la modélisation des cinétiques d'accumulation et groupe identifié des 75 composés pour la durée d'exposition de 7j. Les groupes indiqués entre parenthèses signifient une assignation moins fiable du composé.

Composé	R^2 modélisation	Nombre de points exp	Groupe cinétique modélisée	Composé	R^2 modélisation	Nombre de points exp	Groupe cinétique modélisée	Composé	R^2 modélisation	Nombre de points exp	Groupe cinétique modélisée
Acébutolol	0,55	7	N/A	Cortisone	0,89	3	(1)	Lamotrigine	0,94	7	1
Acétochlore	0,94	7	2	Cyclophosphamide	0,96	4	(1)	Levonorgestrel	0,95	7	2
Aclonifen	0,93	7	5	Déxaméthasone	0,81	7	(2)	Linuron	0,97	7	2
alpha Estradiol	0,96	7	4	Diazépam	0,96	7	2	Médroxyprogestérone	0,97	7	5
alpha Ethinylestradiol	0,96	7	4	Dichlorophénylméthylurée	0,96	7	2	Mégésterol Acétate	0,92	7	4
Alprazolam	0,95	7	1	Diclofénac	0,95	7	1	Métamitron	0,97	5	2
Androstènedione	0,94	7	5	Diénestrol	0,94	7	4	Métazachlore	0,95	7	2
Androstérone	0,95	7	4	Diéthylstilbestrol	0,94	7	4	Métolachlore	0,94	7	2
Atrazine	0,96	7	2	Diflufenicanil	0,92	7	5	Métoprolol	0,82	7	(2)
Atrazine Deséthyl	0,98	7	2	Diméthoate	0,98	7	2	Métronidazole	0,95	7	2
Atrazine Desisopropyl	0,98	7	2	Diméthomorphe	0,94	7	1	Acide Niflumique	0,92	7	1
Azoxystrobine	0,96	7	1	Diuron	0,96	7	2	Nordiazépam	0,96	7	1
beta Estradiol	0,96	7	4	Drospirénone	0,95	7	4	Noréthindrone	0,97	7	3
Boscalide	0,96	7	2	Epitestostérone	0,96	7	5	Norflurazon	0,97	7	2
Carbamazépine	0,97	7	2	Estrone	0,94	7	1	Oryzalin	0,97	7	5
Carbamazépine-10,11-époxyde	0,95	7	2	Fénofibrate	0,91	7	5	Oxazépam	0,95	7	2
Carbendazime	0,99	7	2	Flécainide	0,81	7	(2)	Pirimicarb	0,98	7	2
Céliprolol	0,50	2	N/A	Fludioxonil	0,94	7	4	Procymidone	0,96	7	4
Chlorfenvinfos	0,97	7	4	Flufénoxuron	0,86	7	(4)	Progestérone	0,93	7	5
Chlorpyrifos Ethyl	0,83	6	(5)	Flurtamone	0,96	7	2	Propranolol	0,97	7	5
Chlorpyrifos Méthyl	0,92	7	5	Gemfibrozil	0,96	7	1	Simazine	0,99	7	2
Chlortaluron	0,96	7	2	Imidaclopride	0,91	5	2	Spiroxamine	0,88	7	(4)
Clarithromycine	0,89	7	(5)	Isoproturon	0,95	7	1	Tébuconazole	0,98	7	2
Clindamycine	0,63	1	N/A	Isoproturon monodesméthyl	0,98	7	2	Testostérone	0,96	7	4
Cortisol	0,89	5	(1)	Isoxabène	0,97	7	1	Triméthoprim	0,94	7	2

N/A : non applicable

4.4.1 Contaminants avec des concentrations constantes dans l'eau et un régime d'accumulation linéaire

Dans cette catégorie, 14 contaminants sont identifiés dans le Tableau 11, 11 neutres et 3 anioniques à pH 8. Les K_{sw} obtenus pour ces 14 contaminants sont très élevés avec des $t_{1/2}$ supérieurs à 7j (Tableau 15). Pour rappel, parmi ces 14 contaminants, l'azoxystrobine présentait un régime d'accumulation linéaire jusqu'à 14j. A 14j, l'acide niflumique atteignait l'équilibre cinétique et les 9 autres contaminants présentaient un régime d'accumulation pseudo-linéaire.

Les cinétiques d'accumulation de ces contaminants sont présentées en Annexe 12 et le cortisol, la cortisone et le cyclophosphamide ayant été assignés à ce groupe de manière informative, leurs courbes cinétiques sont présentées en Annexe 11 : Cinétiques d'accumulation dans les TSP pour les contaminants ne répondant pas aux critères de validation de la modélisation à T7j.

Tableau 11 : Liste des contaminants avec des concentrations constantes dans l'eau et présentant des régimes d'accumulation linéaires jusqu'à 7j

Composé	Abréviation
Alprazolam	APZ
Azoxystrobine	AZS
Diclofénac	DICLO
Diméthomorphe	DMM
Estrone	E1
Gemfibrozil	GEM
Isoproturon	IPU
Isoxabène	IXB
Lamotrigine	LAMO
Acide Niflumique	AC NIFLU
Nordiazépam	NDZ
Cortisol	CORT-OH
Cortisone	CORT
Cyclophosphamide	CYCLO

4.4.2 Contaminants avec des concentrations constantes dans l'eau et un régime d'accumulation pseudo-linéaire

Pour les 31 contaminants présentés dans le Tableau 12, les $t_{1/2}$ obtenus à la modélisation sont compris entre 1,75j et 7j. Les $t_{1/2}$, ainsi que les K_{sw} et les R_s des contaminants sont reportés dans le Tableau 15.

L'imidaclopride et la métamitronne présentent des délais à l'accumulation (Tlagtime). Ils présentent des Log K_{ow} très faibles à 0,6 et 0,8. Leur courbes cinétiques d'accumulation sont illustrées dans la Figure 12. Pour ces 2 composés, l'équation 11 a été utilisée pour le calcul des K_{sw} et R_s . Toutefois, comme observé sur la durée d'exposition de 14j (4.3.), le retard à l'accumulation défini expérimentalement, de 1j, est supérieur à celui calculé par le modèle appliqué, 0,1 et 0,24j respectivement. La modélisation de ce temps de retard présente donc un biais par rapport à ce qui est observé expérimentalement.

Les cinétiques d'accumulation des autres contaminants sont présentées en Annexe 13 et la dexaméthasone, le flécainide et le métoprolol ayant été assignés à ce groupe de

manière informative, leurs courbes cinétiques sont présentées en Annexe 11 : Cinétiques d'accumulation dans les TSP pour les contaminants ne répondant pas aux critères de validation de la modélisation à T7j.

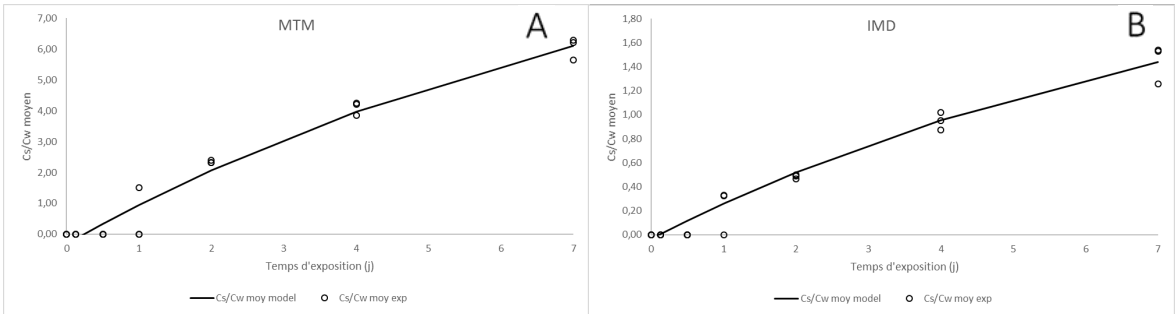


Figure 12 : Cinétiques d'accumulation de la métamitron (A) et de l'imidaclopride (B) pendant 7j

Dans le Tableau 12, on constate que 13 contaminants sont classés dans le même groupe cinétique que pour les modélisations à 14j. 12 contaminants atteignaient l'équilibre à 14j.

Pour 3 contaminants, on obtient statistiquement un régime d'accumulation linéaire à 14j alors qu'il est pseudo-linéaire à 7j. Cette différence de classement s'explique par la variabilité expérimentale et la limite des tests statistiques à 7 j. Il est alors recommandé de déployer les TSP pendant 14j et d'utiliser le modèle d'accumulation linéaire.

Tableau 12 : Liste des contaminants avec des concentrations constantes dans l'eau et présentant des régimes d'accumulation pseudo-linéaires jusqu'à 7j

Composé	Abréviation	Composé	Abréviation	Composé	Abréviation	Composé	Abréviation
Acétochlore*	ATC	Carbendazime***	CBZ	Imidaclopride**	IMD	Métronidazole***	METRO
Atrazine***	ATZ	Chlortoluron***	CTU	Isoproturon monodesméthyl**	IPUD	Norflurazon**	NFZ
Atrazine Deséthyl***	DEA	Diazépan***	DIAZ	Levonorgestrel**	LEVO	Oxazépan**	OXA
Atrazine Desisopropyl***	DIA	Dichlorophénylméthylurée**	DCPMU	Linuron**	LINU	Pirimicarb***	PIRI
Boscalide*	BOS	Diméthoate***	DIM	Métamitron**	MTM	Simazine**	SMZ
Carbamazépine***	CARBA	Diuron**	DIU	Métazachlore***	MTZ	Tébuconazole*	TBZ
Carbamazépine-10,11-époxyde**	CARBA EP	Flurtamone**	FTM	Métolachlore**	MTC	Triméthoprim***	TRIM
Déxaméthasone	DEXA	Flécaïnide	FLEC	Métoprolol	MET		

Contaminants du groupe 1 (accumulation régime linéaire) à 14j : *

Contaminants du groupe 2 (régime pseudo-linéaire) à 14j : **

Contaminants du groupe 3 (équilibre) à 14j : ***

4.4.3 Contaminants avec des concentrations constantes dans l'eau et atteinte de l'équilibre

Seule la noréthindrone a atteint l'équilibre pour la durée d'exposition de 7j, son $t_{1/2}$ obtenu à la modélisation est inférieur à 1,75j.

Le K_{sw} et le R_s de la noréthindrone sont reportés dans le Tableau 15. Et sa courbe cinétique d'accumulation est présentée en Figure 13.

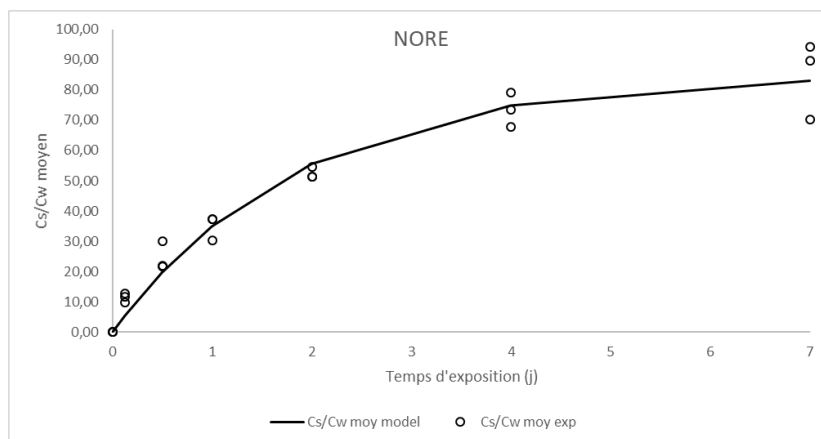


Figure 13 : Cinétiques d'accumulation de la noréthindrone pendant 7j

4.4.4 Contaminants avec des concentrations variables dans l'eau et régime d'accumulation linéaire

Les 14 contaminants ayant un régime d'accumulation linéaire sont présentées dans le Tableau 13. Les K_{sw} obtenus pour ces 14 contaminants sont très élevés avec des $t_{1/2}$ supérieurs à 7j (Tableau 15). Tous ces contaminants présentent des $\log K_{ow}$ supérieurs à 3 et sont neutres à pH 8.

Comme pour la durée d'exposition de 14j, il est intéressant de noter que malgré la forte baisse de concentration de ces contaminants dans l'eau, ils sont bien accumulés dans les TSP (voir l'exemple de l'androstérone en Figure 14).

Les K_{sw} et les $t_{1/2}$ de 8 de ces contaminants ont été obtenus à 14j (voir 4.3.5). Par contre, pour le chlorfenvinphos, le diénestrol, le diéthylstilbestrol et la procymidone, on obtient aussi des régimes d'accumulation linéaires à 14j. Une durée d'exposition plus grande est donc nécessaire pour obtenir les paramètres cinétiques de ces 4 contaminants.

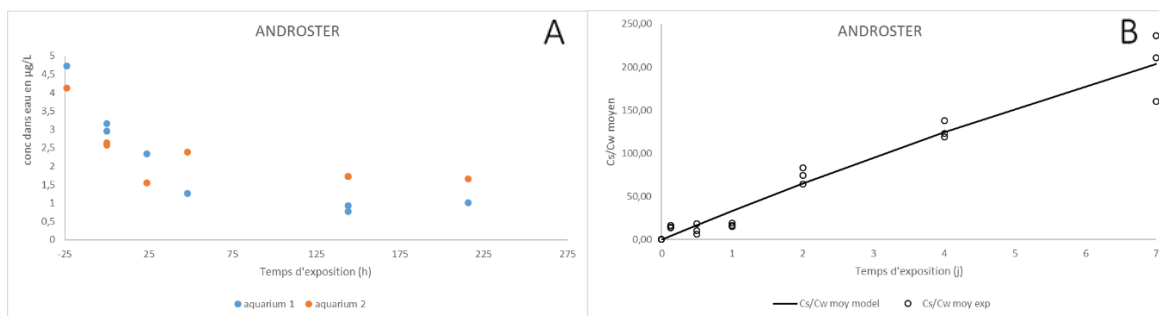


Figure 14 : Variabilité des concentrations de l'androstérone dans l'eau (A) et cinétique d'accumulation dans les TSP (B) pendant 7j

Les courbes cinétiques d'accumulation des autres contaminants sont présentées en Annexe 14 et le flufénoxuron et la spiroxamine ayant été assignés à ce groupe de manière informative, leurs courbes cinétiques sont présentées en Annexe 11 : Cinétiques d'accumulation dans les TSP pour les contaminants ne répondant pas aux critères de validation de la modélisation à T7j.

Tableau 13 : Liste des contaminants avec des concentrations variables dans l'eau et présentant des régimes d'accumulation linéaires jusqu'à 7j

Composé	Abréviation	Composé	Abréviation
alpha Estradiol	aE2	Diéthylstilbestrol	DES
alpha Ethinylestradiol	EE2	Drospirénone	DROSPI
Androstérone	ANDROSTER	Fludioxonil	FDX
beta Estradiol	bE2	Mégestrol Acétate	MEG AC
Chlorfenvinfos	CFV	Procymidone	PCM
Diénestrol	DIEN	Testostérone	TESTO
Flufénoxuron	FFX	Spiroxamine	SPX

4.4.5 Contaminants avec des concentrations variables dans l'eau et régime d'accumulation pseudo-linéaire

Pour ces 12 composés listés dans le Tableau 14, les $t_{1/2}$ obtenus sont compris entre 1,75j et 7j. Les $t_{1/2}$, les K_{sw} et les R_s des contaminants sont reportés dans le Tableau 15. Leurs courbes cinétiques d'accumulation sont présentées en Annexe 15 et le chlorpyriphos éthyl et la clarithromycine ayant été assignés à ce groupe de manière informative, leurs courbes cinétiques sont présentées en Annexe 11 : Cinétiques d'accumulation dans les TSP pour les contaminants ne répondant pas aux critères de validation de la modélisation à 7j.

Tableau 14 : Liste des contaminants avec concentrations variables dans l'eau et présentant des régimes d'accumulation pseudo-linéaires jusqu'à 7j

Composé	Abréviation	Composé	Abréviation
Aclonifen	ACF	Fénofibrate	FENO
Androstènedione	ANDRO	Médroxyprogestérone	MEDROXY
Chlorpyriphos Méthyl	CPM	Oryzalin	ORZ
Diflufénicanil	DFF	Progestérone	PROG
Epitestostérone	EPI TESTO	Propranolol	PROP
Chlorpyriphos Ethyl	CPE	Clarithromycine	CLARI

Parmi ces 12 contaminants, l'épitestostérone, la progestérone et le propranolol présentaient le même régime d'accumulation pseudo-linéaire à 14j. L'androstènedione et la médroxyprogestérone atteignaient l'équilibre à 14j. Par contre, l'acclonifen, le chlorpyriphos méthyl, le diflufénicanil, le fénofibrate et l'oryzalin présentaient un régime d'accumulation linéaire à 14j. Cette différence de classement s'explique par la variabilité expérimentale et la limite des tests statistiques à 7j. Il est alors recommandé de déployer les TSP pendant 14j et d'utiliser le modèle d'accumulation linéaire.

4.5 RECAPITULATIF ET SYNTHESE SUR LES REGIMES D'ACCUMULATION, LES TAUX D'ECHANTILLONNAGE ET LES CONSTANTES CINETIQUES OBTENUS

Lors de cet étalonnage, 100 contaminants ont été étudiés. Au final : nous n'avons pas de résultat exploitable pour 5 contaminants (dégradation/pertes dans l'eau ou assurance qualité de l'analyse non confirmée) ; 20 contaminants ne se sont pas accumulés dans les TSP ; et les cinétiques d'accumulation ont été étudiées pour 75 contaminants dont l'accumulation dans les TSP a été mise en évidence.

Sur ces 75 contaminants, la modélisation a finalement été invalidée pour certains contaminants et certaines durées d'exposition (7 ou 14j), leurs résultats sont toutefois

présentés dans le Tableau 15 pour information. Le Tableau 15 récapitule toutes ces informations.

Les R_s obtenus pour chaque contaminant ne présentent pas de différence entre les modélisations sur les périodes d'exposition de 7j et 14j. La Figure 15 illustre l'évolution des R_s en fonction de $\log K_{ow}$ des contaminants étudiés.

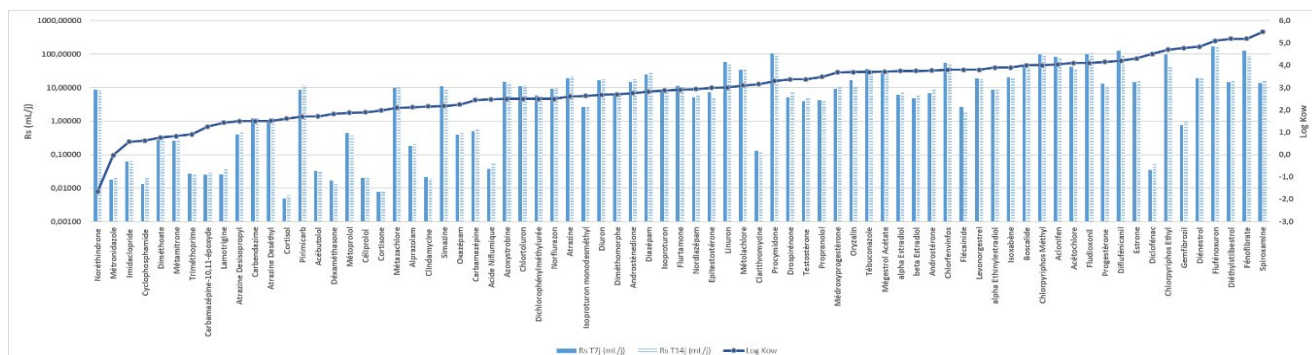


Figure 15 : Comparaison des R_s obtenus aux durées d'exposition de 7j et 14j en fonction du $\log K_{ow}$ pour chaque contaminant

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'échantillonneur intégratif passif TSP était jusqu'à maintenant utilisé pour la détermination des concentrations moyennes dans les milieux aquatiques de 24 pesticides avec des $\log K_{ow}$ compris entre 2 et 5,5 et pour une durée d'exposition *in situ* de 7 jours (Martin, 2016b). Un étalonnage en laboratoire de cet EIP a été réalisée pour 100 contaminants (pesticides, médicaments et hormones).

Le système d'étalonnage en conditions contrôlées et mode dynamique ouvert utilisé consistait en un apport continu d'eau contaminée avec ces 100 contaminants à une concentration de dopage dans l'eau initiale d'environ 5 $\mu\text{g/L}$ sur une durée d'exposition des TSP allant jusqu'à 14 jours.

Le suivi des concentrations de contaminants dans l'eau a montré une variabilité significative pour 32 contaminants. Cette variabilité peut s'expliquer par des pertes par adsorption sur le système d'étalonnage, ou par des phénomènes de dégradation. Cette variabilité dans l'eau impacte peu les résultats de modélisation (correction de la concentration dans l'eau pour chaque durée d'exposition).

Par ailleurs, nous avons identifié 25 contaminants qui ne sont pas accumulables dans les TSP.

Les cinétiques d'accumulation ont pu être étudiées pour 75 contaminants pour deux durées d'exposition de 7 jours et de 14 jours. Pour chacune des 2 périodes d'exposition, nous avons déterminé les régimes d'accumulation et les R_s . Pour les contaminants présentant une accumulation non linéaire, nous avons également déterminé les K_{sw} et $t_{1/2}$.

Les modélisations de 11 contaminants n'ont pas répondu aux critères que nous avons fixés ($R^2 > 0.90$ et nombre minimum de points expérimentaux > 5 pour 7j et > 6 pour 14j). Les constantes cinétiques ont tout de même été calculées et sont présentées à titre indicatif dans ce rapport.

Certains contaminants (10) comme la cortisone ont montré un retard à l'accumulation dans les TSP. Pour ces contaminants, une durée d'exposition de 14j est préconisée.

Les constantes cinétiques établies dans ce rapport permettront l'utilisation de l'outil TSP pour évaluer les concentrations moyennes d'un large panel de contaminants organiques avec des $\text{Log } K_{ow}$ compris entre -1,7 et 5,5 et de familles diversifiées (pesticides, pharmaceutiques et hormones) dans les milieux aquatiques. Pour faciliter les calculs de concentration moyenne dans l'eau, il est recommandé de choisir pour les contaminants ciblés la durée d'exposition la plus longue présentant un régime d'accumulation linéaire.

Pour compléter ces travaux, il serait intéressant de déterminer les limites de quantification ainsi que les incertitudes sur les constantes K_{sw} et R_s notamment pour les contaminants dont la concentration dans l'eau n'était pas constante.

Tableau 15 : Récapitulatif de l'accumulation des contaminants étudiés sur les TSP : constantes cinétiques et régimes d'accumulation à 7 et 14j

Composé	K _{sw} T7j	Rs T7j (L/j)	T _{1/2} T7j (j)	Régime d'accumulation T7j	K _{sw} T14j	Rs T14j (L/j)	T _{1/2} T14j (j)	Régime d'accumulation T14j	Composé	K _{sw} T7j	Rs T7j (L/j)	T _{1/2} T7j (j)	Régime d'accumulation T7j	K _{sw} T14j	Rs T14j (L/j)	T _{1/2} T14j (j)	Régime d'accumulation T14j
Acébutolol**	0,4	0,00003	1,7	Equilibre	0,4	0,00003	1,9	Equilibre	Flécainide**	48,2	0,00261	2,5	PseudoLinéaire	77,3	0,00195	5,4	PseudoLinéaire
Acétochlore	2072,1	0,04153	6,9	PseudoLinéaire	/	0,03406	/	Linéaire	Fludioxonil*	/	0,10096	/	Linéaire	7685,5	0,11550	9,2	PseudoLinéaire
Acétylsulfaméthoxazole	n.a.				n.a.				Flufénoxuron**	/	0,16954	/	Linéaire	/	0,16312	/	Linéaire
Acide Fénofibrique	n.a.				n.a.				Flumioxazine	n.a.				n.a.			
Aclonifen	2228,5	0,08473	3,6	PseudoLinéaire	/	0,07668	/	Linéaire	Flurtamone	445,1	0,01125	5,4	PseudoLinéaire	439,1	0,01117	5,4	PseudoLinéaire
alpha Estradiol	/	0,00600	/	Linéaire	381,0	0,00727	7,2	PseudoLinéaire	Furosémide	n.a.				n.a.			
alpha Ethinylestadiol	/	0,00860	/	Linéaire	875,6	0,00931	13,0	PseudoLinéaire	Gemfibrozil	/	0,00075	/	Linéaire	33,4	0,00104	4,4	PseudoLinéaire
Alprazolam	/	0,00019	/	Linéaire	6,6	0,00023	3,9	PseudoLinéaire	Imidaclopride*	2,6	0,00006	5,8	PseudoLinéaire	2,6	0,00006	5,7	PseudoLinéaire
Amisulpride	n.a.				n.a.				Isoproturon	/	0,00750	/	Linéaire	261,6	0,00919	3,9	PseudoLinéaire
Androstènedione	562,5	0,01499	5,2	PseudoLinéaire	391,2	0,01799	3,0	Equilibre	Isoproturon monodesméthyl	123,0	0,00258	6,5	PseudoLinéaire	103,7	0,00264	5,4	PseudoLinéaire
Androstérone	/	0,00679	/	Linéaire	275,7	0,00865	4,4	PseudoLinéaire	Isosabène	/	0,02025	/	Linéaire	1197,1	0,01956	8,4	PseudoLinéaire
Aténolol	n.a.				n.a.				Kétoprofène	n.a.				n.a.			
Atrazine	690,6	0,01921	4,9	PseudoLinéaire	530,9	0,02197	3,3	Equilibre	Lamotrigine*	/	0,00003	/	Linéaire	1,1	0,00004	4,1	PseudoLinéaire
Atrazine Deséthyl	32,3	0,00105	4,2	PseudoLinéaire	23,7	0,00128	2,6	Equilibre	Levonorgestrel	551,2	0,01854	4,1	PseudoLinéaire	576,7	0,01835	4,3	PseudoLinéaire
Atrazine Desisopropyl	11,3	0,00041	3,8	PseudoLinéaire	8,7	0,00049	2,5	Equilibre	Linuron	2097,2	0,05973	4,8	PseudoLinéaire	2510,1	0,05443	6,3	PseudoLinéaire
Azithromycine	n.a.				n.a.				Mecoprop	n.a.				n.a.			
Azoxystrobine	/	0,01513	/	Linéaire	/	0,01326	/	Linéaire	Médoroxprogesterone	324,9	0,00901	5,0	PseudoLinéaire	220,5	0,01106	2,7	Equilibre
beta Estradiol	/	0,00471	/	Linéaire	345,9	0,00590	8,1	PseudoLinéaire	Mégestrol Acétate	/	0,02665	/	Linéaire	1456,1	0,03227	6,2	PseudoLinéaire
Bézafibrate	n.a.				n.a.				Métamitron*	11,3	0,00026	6,0	PseudoLinéaire	8,8	0,00029	4,1	PseudoLinéaire
Boscalide	1630,8	0,04880	4,6	PseudoLinéaire	/	0,03771	/	Linéaire	Métamitron désaminé	n.a.				n.a.			
Carbamazépine	21,8	0,00050	6,0	PseudoLinéaire	15,1	0,00061	3,4	Equilibre	Métazachlore	180,0	0,00994	2,5	PseudoLinéaire	178,1	0,01015	2,4	Equilibre
Carbamazépine-10,11-époxyde	1,0	0,00002	5,7	PseudoLinéaire	0,8	0,00003	3,7	PseudoLinéaire	Métazachlore éthansulfonique acide	n.a.				n.a.			
Carbendazime	26,4	0,00119	3,1	PseudoLinéaire	25,3	0,00123	2,8	Equilibre	Métazachlore oxanilique acide	n.a.				n.a.			
Céliprolol***	0,3	0,00002	2,4	PseudoLinéaire	0,3	0,00002	2,2	Equilibre	Metformine	n.a.				n.a.			
Chlorfenvinfos	/	0,05537	/	Linéaire	/	0,05204	/	Linéaire	Métolachlore	1056,2	0,03370	4,3	PseudoLinéaire	995,3	0,03390	4,0	PseudoLinéaire
Chlorpyrifos Ethyl**	1633,0	0,09620	2,3	PseudoLinéaire	/	0,04497	/	Linéaire	Métoprolol	8,4	0,00044	2,6	PseudoLinéaire	10,0	0,00039	3,5	PseudoLinéaire
Chlorpyrifos Méthyl	2955,4	0,09613	4,2	PseudoLinéaire	/	0,08870	/	Linéaire	Métronidazole	0,6	0,00002	4,7	PseudoLinéaire	0,4	0,00002	2,8	Equilibre
Chlortoluron	314,1	0,01093	4,0	PseudoLinéaire	279,1	0,01170	3,3	Equilibre	Naproxène	n.a.				n.a.			
Clarithromycine**	5,0	0,00013	5,3	PseudoLinéaire	5,9	0,00012	6,9	PseudoLinéaire	Acide Niflumique	/	0,00004	/	Linéaire	1,2	0,00005	3,2	Equilibre
Clindamycine***	/	0,00002	/	Linéaire	/	0,00002	/	Linéaire	Nordiazépam	/	0,00516	/	Linéaire	186,7	0,00624	4,1	PseudoLinéaire
Cortisol***	/	0,000005	/	Linéaire	0,4	0,00001	8,6	PseudoLinéaire	Noréthindrone	85,0	0,00895	1,3	Equilibre	92,0	0,00820	1,5	Equilibre
Cortisone***	/	0,00001	/	Linéaire	/	0,00001	/	Linéaire	Norfloxacine	n.a.				n.a.			
Cyclophosphamide***	/	0,00001	/	Linéaire	0,6	0,00002	3,7	PseudoLinéaire	Norflurazon	365,0	0,00911	5,5	PseudoLinéaire	291,3	0,00972	4,1	PseudoLinéaire
Déxaméthasone**	0,3	0,00002	2,7	PseudoLinéaire	0,5	0,00001	5,4	PseudoLinéaire	Ofloxacine	n.a.				n.a.			
Diazépam	1062,3	0,02443	6,0	PseudoLinéaire	711,1	0,02980	3,3	Equilibre	Oryzalin	381,5	0,01681	3,1	PseudoLinéaire	/	0,01096	/	Linéaire
Dichlorophénylméthylurée	249,1	0,00587	5,8	PseudoLinéaire	350,3	0,00540	8,9	PseudoLinéaire	Oxazépam	19,0	0,00038	6,8	PseudoLinéaire	13,7	0,00044	4,3	PseudoLinéaire
Diclofénac	/	0,00004	/	Linéaire	1,5	0,00005	3,8	PseudoLinéaire	Paracétamol	n.a.				n.a.			
Diénoestrol	/	0,01897	/	Linéaire	/	0,02058	/	Linéaire	Pirimicarb	312,3	0,00868	5,0	PseudoLinéaire	187,6	0,01181	2,2	Equilibre
Diéthylstilbestrol	/	0,01466	/	Linéaire	/	0,01719	/	Linéaire	Procymidone	/	0,10503	/	Linéaire	/	0,10425	/	Linéaire
Diffufenicanil	4493,7	0,12388	5,0	PseudoLinéaire	/	0,09567	/	Linéaire	Progestérone	474,5	0,01309	5,0	PseudoLinéaire	951,5	0,01113	11,8	PseudoLinéaire
Diméthoate	11,1	0,00028	5,5	PseudoLinéaire	7,6	0,00034	3,0	Equilibre	Propranolol	127,6	0,00415	4,2	PseudoLinéaire	140,7	0,00402	4,8	PseudoLinéaire
Diméthomorphe	/	0,00605	/	Linéaire	339,9	0,00565	8,3	PseudoLinéaire	Salbutamol	n.a.				n.a.			
Diuron	544,1	0,01640	4,6	PseudoLinéaire	454,4	0,01741	3,6	PseudoLinéaire	Simazine	240,0	0,01086	3,0	PseudoLinéaire	364,4	0,00901	5,6	PseudoLinéaire
Drospirénone	/	0,00518	/	Linéaire	255,7	0,00727	4,8	PseudoLinéaire	Sotalol	n.a.				n.a.			
Epitestostérone	117,9	0,00743	2,2	PseudoLinéaire	190,7	0,00475	5,5	PseudoLinéaire	Spiroxamine	/	0,01385	/	Linéaire	/	0,01531	/	Linéaire
Erythromycine	n.a.				n.a.				Sulfaméthoxazole	n.a.				n.a.			
Estriol	n.a.				n.a.				Tébuconazole	1186,4	0,03650	4,5	PseudoLinéaire	/	0,02672	/	Linéaire
Estrone	/	0,01433	/	Linéaire	1479,5	0,01665	12,2	PseudoLinéaire	Testostérone*	/	0,00387	/	Linéaire	188,4	0,00526	4,9	PseudoLinéaire
Fénofibrate	3797,3	0,12506	4,2	PseudoLinéaire	/	0,08736	/	Linéaire	Théophylline	n.a.				n.a.			
Flasulfuron	n.a.				n.a.				Triméthoprime	0,6	0,00003	3,1	PseudoLinéaire	0,6	0,00003	3,1	Equilibre

n.a. : non accumulées dans les TSP

* : contaminants avec un retard à l'accumulation

** : contaminants dont la modélisation ne remplit pas les critères de qualité (i.e. R² > 0.9 et nombre de points expérimentaux > 5 (t7j) ou 6 (t14j))

*** : contaminants avec un retard à l'accumulation et dont la modélisation ne remplit pas les critères de qualité (i.e. R² > 0.9 et nombre de points expérimentaux > 5 pour 7j ou > 6 pour 14j)

6. BIBLIOGRAPHIE

Bonnaud B., 2020. Développement de la DGT-organique pour l'échantillonnage intégratif passif de micropolluants organiques, dont les ionisables, dans les eaux. Thèse de doctorat de l'université de Lyon 419p.

Huckins, J.N., Petty, J.D., Booij, K., 2006. Monitors of Organic Chemicals in the Environment. Semipermeable Membrane Devices. Springer US.

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. Rapport AQUAREF 36p.

Martin A., Margoum C., Coquery M., Randon J., 2016a. Combination of sorption properties of polydimethylsiloxane and solid-phase extraction sorbents in a single composite material for the passive sampling of polar and apolar pesticides in water. J. Sep. Sci. 39 3990-3997.

Martin A., 2016b. Développement de matériaux innovants à base d'élastomère de silicone pour l'échantillonnage passif de pesticides dans les eaux de surface et de subsurface. Thèse de doctorat de l'université de Lyon 334p.

Mazzella N., Togola A., Brétier M., Bernard M., Dabrin A., Le Dréau M., Berho C., Margoum C., 2017. Évaluation de la dynamique temporelle des métaux et des pesticides organiques dans les cours d'eau. Rapport AQUAREF 60p.

Miège C., Mazzella N., Schiavone S., Coquery M., Berho C., Ghestem J-P., Togola A., Gonzalez C., Gonzalez J-L., Munaron D., Tixier C., Lepot B., Lalere B., Lardy-Fontan S., 2012. Exercices d'intercomparaison in situ des échantillonneurs intégratifs - Application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides. Rapport AQUAREF 35p.

7. ANNEXES

Annexe 1 : Méthodes d'analyses

Le dosage des différents contaminants a été réalisé par chromatographie liquide ultra haute performance (UHPLC) couplée à la spectrométrie de masse en tandem (UHPLC Acquity - Spectromètre de masse Xevo TQ-XS Waters).

- Pour les hormones : la séparation se fait sur colonne BEH Waters (2.1 mm * 100 mm, 1.7 µm) à une température de 40°C. Le volume d'injection est de 20 µL. Le débit de la phase mobile est de 0.3 mL/min avec un gradient tampon fluorure d'ammonium (NH₄F) 0.1 M / Méthanol (MeOH). La séparation dure 14 min. La source d'ionisation utilisée est l'électrospray ZSpray avec une méthode en mode positif d'ionisation et une autre en mode négatif.
- Pour les médicaments : la séparation se fait sur colonne HSS T3 Waters (2.1 mm * 100 mm, 1.8 µm) à une température de 30°C. Le volume d'injection est de 10 µL. Le débit de la phase mobile est de 0.5 mL/min avec un gradient eau et acétonitrile (ACN) acidifiés à 0.1 % avec de l'acide formique. La séparation dure 23 min. La source d'ionisation utilisée est l'électrospray ZSpray avec acquisition simultanée (switch) en modes d'ionisation positive et négative.
- Pour les pesticides : la séparation se fait sur colonne HSS T3 Waters (2.1 mm * 100 mm, 1.8 µm) à une température de 30°C. Le volume d'injection est de 10 µL. Le débit de la phase mobile est de 0.5 mL/min avec un gradient eau et acétonitrile acidifiés à 0.1 % avec de l'acide formique. La séparation dure 23 min. La source d'ionisation utilisée est l'électrospray UniSpray avec acquisition simultanée (switch) en modes d'ionisation positive et négative.

Les échantillons d'eau (eau du robinet dopée) sont analysés par injection directe, sans filtration préalable. La quantification et la confirmation de chaque composé sont assurées par 2 transitions pour chaque composé.

Les TSP sont désorbées chimiquement avec 200 µL d'un mélange MeOH/ACN (50/50, v/v) pendant 15 min aux ultrasons. Le désorbat est dilué dans de l'eau pour analyse, puis une dilution par 10 de cet extrait est réalisée si besoin pour analyse.

Afin de s'assurer que les analyses se déroulent bien et que les résultats obtenus sont justes, différents contrôles qualité (CQ) sont appliqués lors de la préparation des flacons pour analyse (vials) ainsi que durant la séquence analytique.

- Préparation des vials : un traceur deutéré d'injection, le diuron D6, est ajouté lors de la mise en vial des eaux et désorbats de TSP. Ce traceur est à la même concentration dans tous les vials. Un coefficient de variation des réponses de ce traceur peut donc être calculé afin de s'assurer de la répétabilité des injections et mettre en évidence d'éventuels effets de matrice.
- Séquence analytique : des blancs solvants et des CQ (solutions de concentrations connues) sont injectés régulièrement afin de s'assurer de l'absence de contamination, de la sensibilité et de l'absence de dérive du signal par rapport à la droite d'étalonnage.

Annexe 2 : Protocole de désorption des TSP

Protocole de désorption

Utiliser des gants et travailler sous sorbonne, et manipuler les TSP avec une pince tout le long du protocole de désorption.

1 - Réaliser une solution de 20 mL de MeOH/ACN (50/50, v/v)

2 - Placer chaque tige dans 200 μ L MeOH/ACN (50/50, v/v) dans un vial avec insert préalablement identifié

3 - Désorption ultra-sons 15 min : attacher les vials par 10 avec un élastique, les placer dans un bécher à bords épais de 250 mL avec 1 cm d'eau, passer aux ultra-sons pendant 15 min.



4 - Enlever les TSP à l'aide d'une pince, les éliminer à la poubelle. **Rincer abondamment la pince à l'acétone** entre 2 TSP.

Mise en vial

1 - Préparer une solution de Diu-d6 à 100 μ g/L dans l'acétone

2 - Préparer les vials avec insert de 250 μ L (ou sans insert selon le niveau de dilution) et les identifier

3 - Dans le vial avec insert préparé précédemment, pipeter 2 μ L de solution de Diu-d6 (100 μ g/L dans l'acétone) + 188 μ L d'eau ultra-pure (spéciale LC) + 10 μ L du désorbat (des 200 μ L précédents). Bien agiter avec un vortex

4 - Dans le cas d'une dilution 1/10 :

- Préparer une solution d'Eau/MeOH/ACN, 95/2,5/2,5 : dans le vial sans insert préparé précédemment, pipeter 10 μ L de solution de Diu-d6 (100 μ g/L dans l'acétone) + 985 μ L d'Eau/MeOH/ACN 95/2,5/2,5 + 5 μ L du désorbat (des 200 μ L précédents) puis bien agiter avec un vortex.

Annexe 3 : Concentrations moyennes dans l'eau et coefficients de variations (%) pour tous les composés sur les périodes d'exposition de 14j et 7j (n=22)

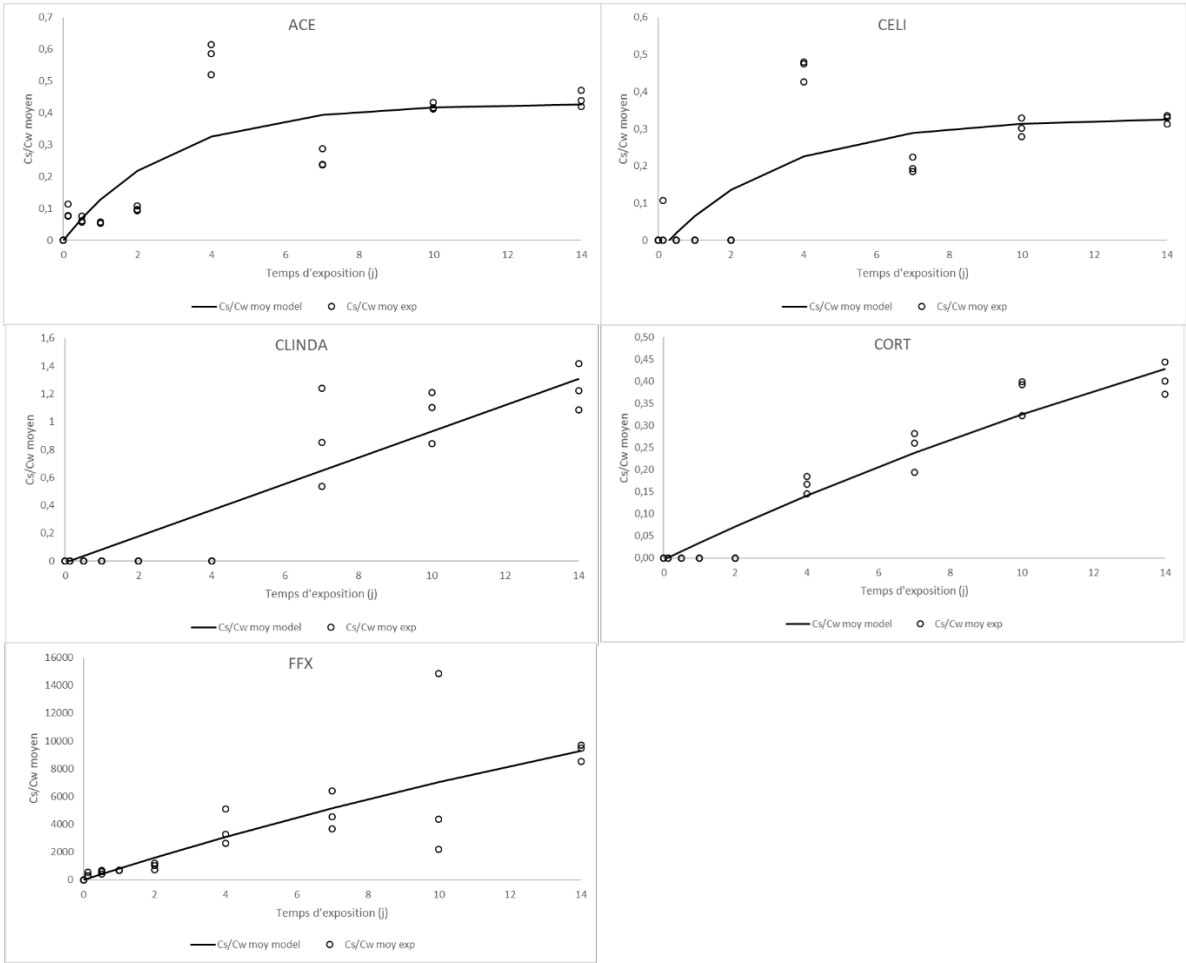
Composé	T 14j		T 7j		Composé	T 14j		T 7j	
	Concentration moyenne dans l'eau (µg/L)	Coefficient de variation (%)	Concentration moyenne dans l'eau (µg/L)	Coefficient de variation (%)		Concentration moyenne dans l'eau (µg/L)	Coefficient de variation (%)	Concentration moyenne dans l'eau (µg/L)	Coefficient de variation (%)
Acébutolol	3,83	18	3,90	21	Flazasulfuron	2,48	30	2,72	31
Acétochlore	3,04	20	3,09	23	Flécaïnide	3,39	24	3,49	26
Acétylsulfaméthoxazole	3,80	13	3,80	15	Fludioxonil	2,12	36	2,18	40
Acide Fénofibrique	3,50	17	3,54	20	Flufénoxuron	0,25	181	0,29	187
Acide Niflumique	3,33	19	3,36	22	Flumioxazine	nd	nd	nd	nd
Acionifen	1,04	97	1,15	102	Flurtamone	3,66	15	3,72	17
alpha Estradiol	2,38	31	2,54	32	Furosémide	3,01	23	3,09	26
alpha Ethinylestradiol	2,31	30	2,45	31	Gemfibrozil	3,25	18	3,30	20
Alprazolam	2,61	18	2,65	21	Imidaclopride	3,59	13	3,64	15
Amisulpride	4,35	17	4,37	20	Isoproturon	3,05	15	3,11	16
Androstènedione	2,60	35	2,80	36	Isoproturon monodesméthyl	8,31	14	8,44	16
Androstérone	2,03	51	2,22	51	Isoxabène	3,93	19	4,01	21
Aténolol	3,37	15	3,38	17	Kétoprofène	3,52	15	3,53	17
Atrazine	3,40	12	3,41	14	Lamotrigine	4,01	14	4,01	16
Atrazine Deséthyl	3,67	12	3,67	14	Levonorgestrel	2,88	21	2,96	23
Atrazine Desisopropyl	3,74	12	3,71	13	Linuron	3,12	23	3,19	26
Azithromycine	9,61	33	10,00	36	Mecoprop	3,89	10	3,88	12
Azoxystrobine	3,79	22	3,91	24	Médoroxyprogesterone	2,20	38	2,37	39
beta Estradiol	2,20	38	2,42	37	Mégestrol Acétate	1,63	40	1,70	44
Béazafibrate	3,53	17	3,57	19	Métamitron	3,24	14	3,27	16
Boscalide	2,85	22	2,89	24	Métamitron désaminé	3,72	10	3,73	11
Carbamazépine	3,80	19	3,88	22	Métazachlore	4,05	16	4,13	17
Carbamazépine-10,11-époxyde	3,68	16	3,70	18	Métazachlore éthansulfonique acide	3,67	11	3,72	13
Carbendazime	3,19	13	3,20	14	Métazachlore oxanilique acide	4,40	11	4,44	12
Céliprolol	4,01	18	4,07	20	Metformine	2,86	14	2,74	13
Chlorfenvinfos	1,94	43	2,07	46	Métolachlore	2,84	21	2,88	24
Chlorpyrifos Ethyl	0,61	149	0,69	154	Métoprolol	3,86	18	3,91	20
Chlorpyrifos Méthyl	0,93	106	1,03	111	Métronidazole	3,75	12	3,73	13
Chlortoluron	3,60	15	3,65	16	Naproxène	3,15	20	3,19	23
Clarithromycine	1,94	65	2,15	66	Nordiazépam	2,62	19	2,65	21
Clindamycine	2,14	47	2,27	51	Noréthindrone	3,12	20	3,22	22
Cortisol	3,16	16	3,20	18	Norfloxacine	19,24	32	21,04	30
Cortisone	2,93	19	3,00	21	Norflurazon	3,97	14	4,04	16
Cyclophosphamide	3,79	14	3,82	16	Ofloxacine	16,77	23	17,07	27
Déxaméthasone	3,28	18	3,35	20	Oryzalin	2,57	31	2,71	32
Diazépam	2,33	23	2,35	26	Oxazépam	2,16	20	2,20	22
Dichlorophénylméthylurée	3,63	16	3,68	18	Paracétamol	3,51	17	3,58	20
Diclofénac	3,30	21	3,37	23	Pirimicarb	3,42	21	3,46	23
Diénestrol	1,15	94	1,33	93	Procymidone	0,31	N/A	0,31	N/A
Diéthylstilbestrol	0,72	122	0,86	116	Progesterone	1,19	88	1,44	79
Diffufénicanil	0,88	102	0,96	109	Propranolol	3,17	36	3,30	40
Diméthoate	3,42	17	3,42	19	Salbutamol	2,71	27	2,81	28
Diméthomorphe	3,96	18	4,04	20	Simazine	4,82	15	4,74	18
Diuron	3,13	16	3,17	18	Sotalol	3,20	28	3,26	31
Drospirénone	2,09	40	2,26	41	Spiroxamine	1,35	97	1,56	95
Epitestostérone	2,44	34	2,63	34	Sulfaméthoxazole	3,74	14	3,75	16
Erythromycine	1,91	60	2,12	60	Tébuconazole	2,87	22	2,95	24
Estriol	3,60	17	3,68	19	Testostérone	2,36	49	2,66	46
Estrone	2,84	23	2,91	25	Théophylline	4,03	14	4,01	15
Fénofibrate	0,60	149	0,67	157	Triméthoprim	4,26	17	4,30	19

En rouge, les données avec coefficient de variation supérieur à 30%.

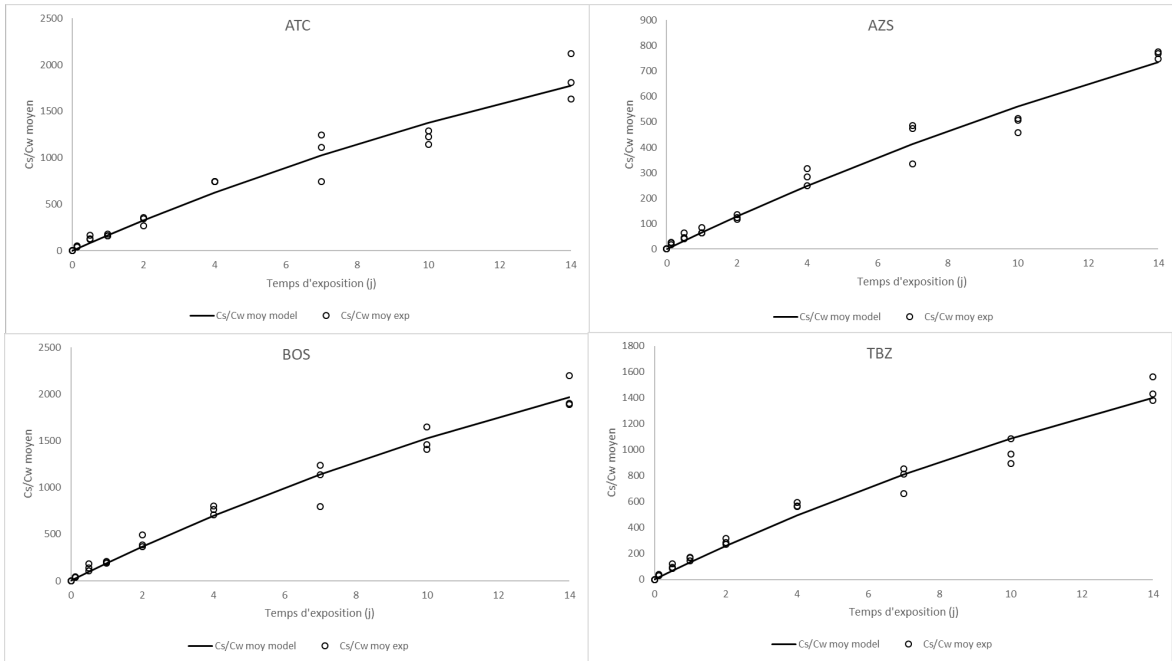
nd : non détecté

N/A : non applicable

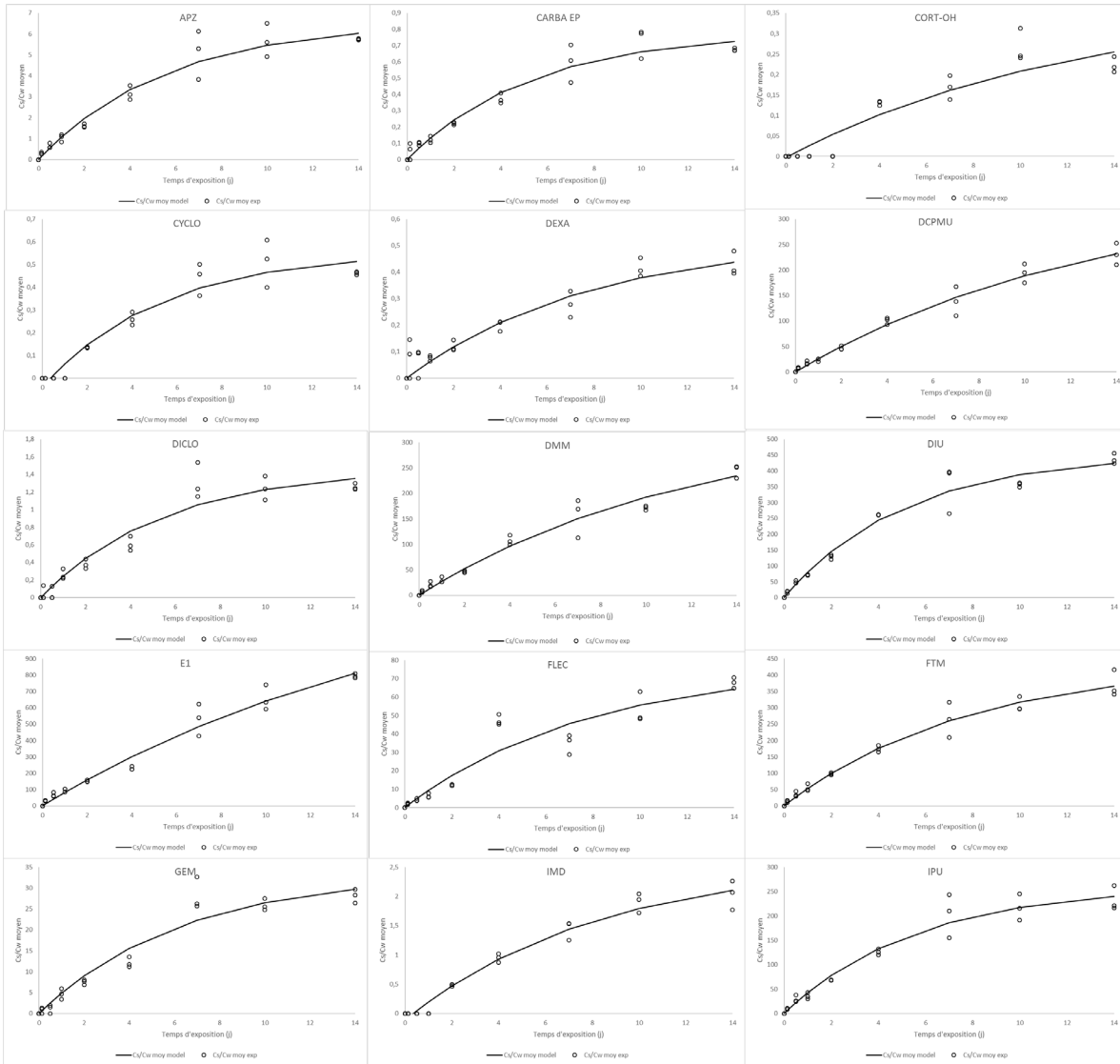
Annexe 4 : Cinétiques d'accumulation dans les TSP pour les contaminants ne répondant pas aux critères de validation de la modélisation à T14j.

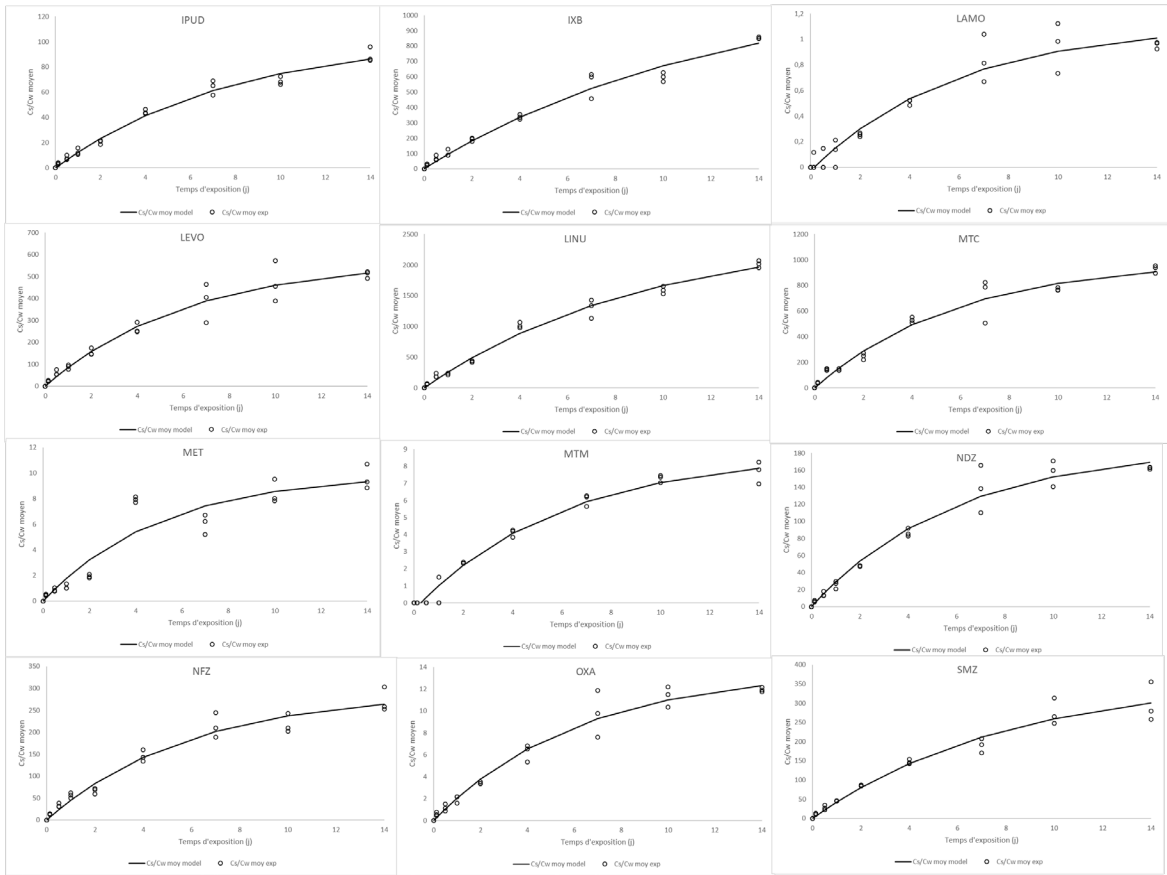


Annexe 5 : Cinétiques d'accumulation dans les TSP pour les contaminants avec une concentration constante dans l'eau et présentant un régime linéaire à T14j (groupe 1)

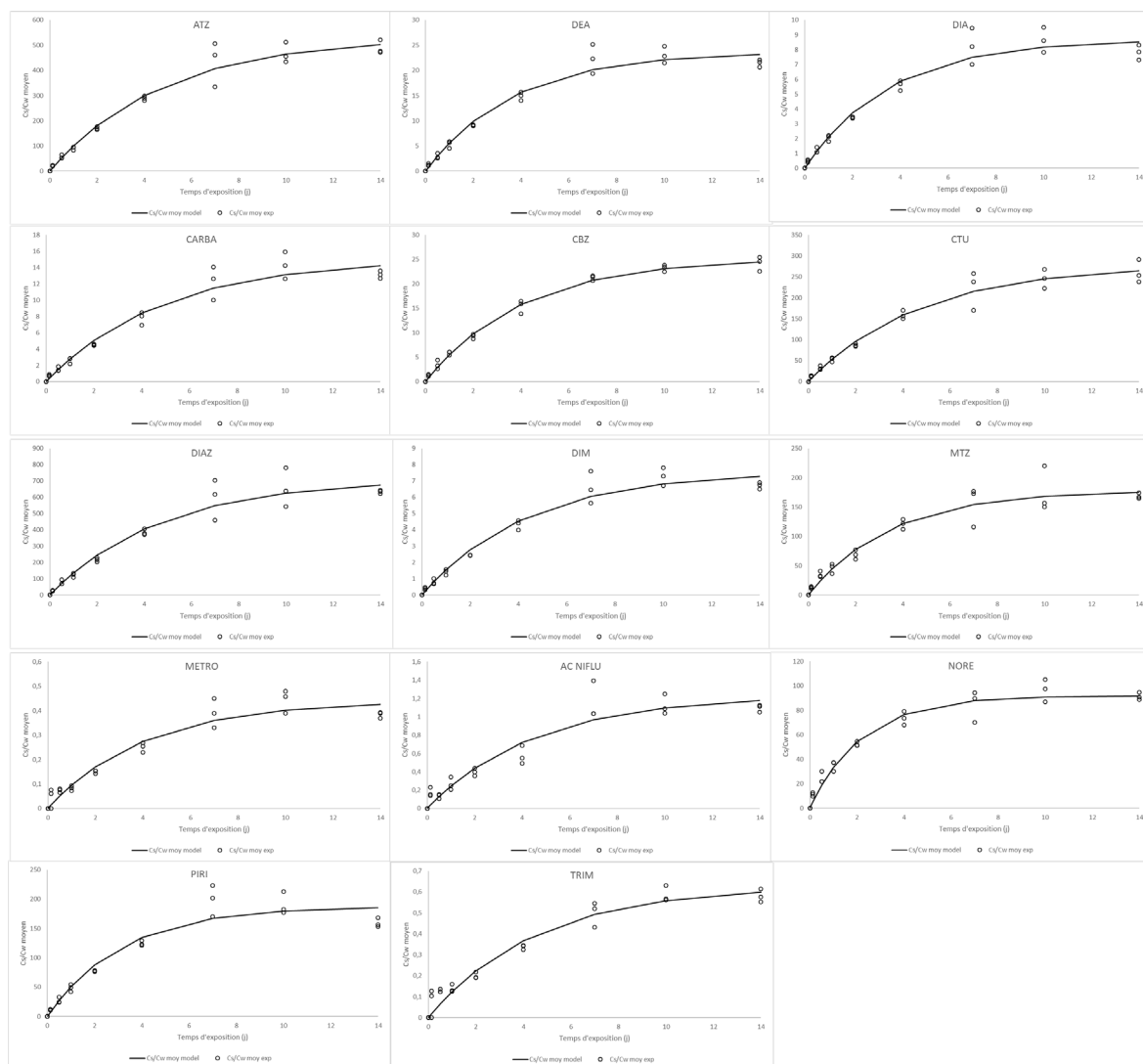


Annexe 6 : Cinétiques d'accumulation dans les TSP pour les contaminants avec une concentration constante dans l'eau et présentant un régime pseudo-linéaire à T14j (groupe 2)

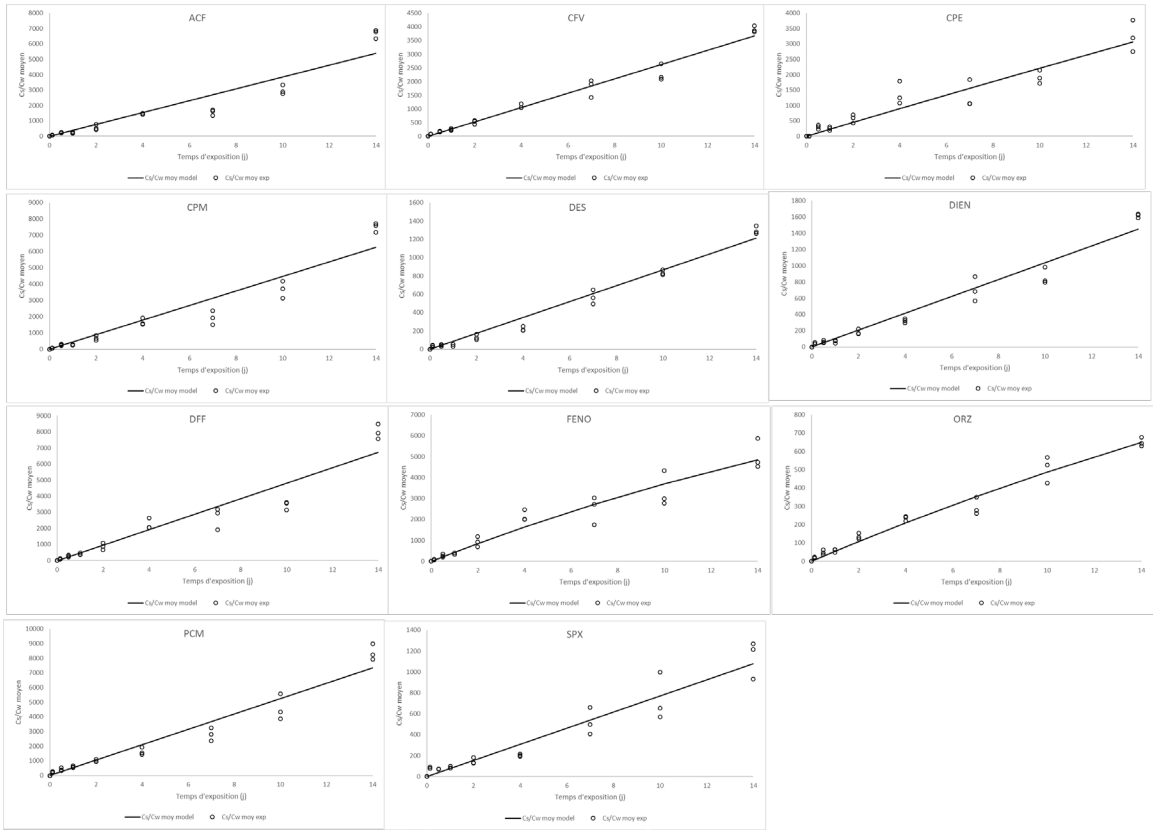




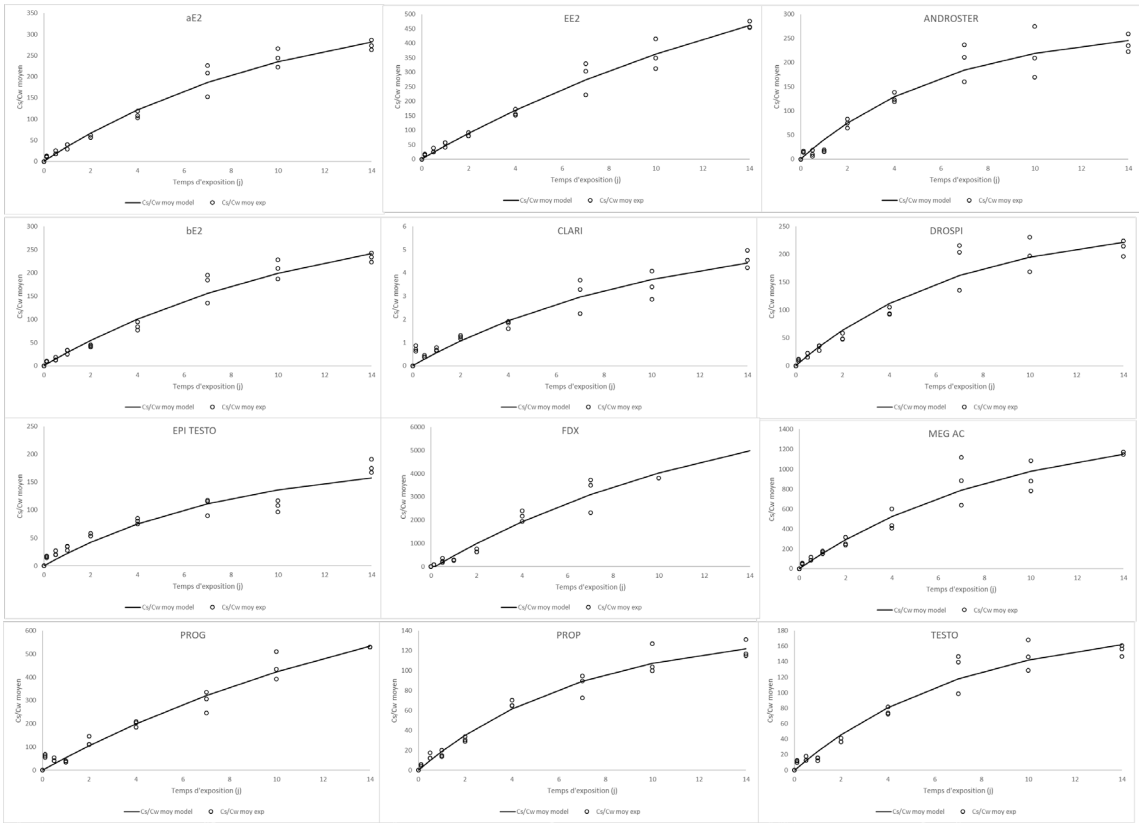
Annexe 7 : Cinétiques d'accumulation dans les TSP pour les contaminants avec une concentration constante dans l'eau et ayant atteint l'équilibre à T14j (groupe 3)



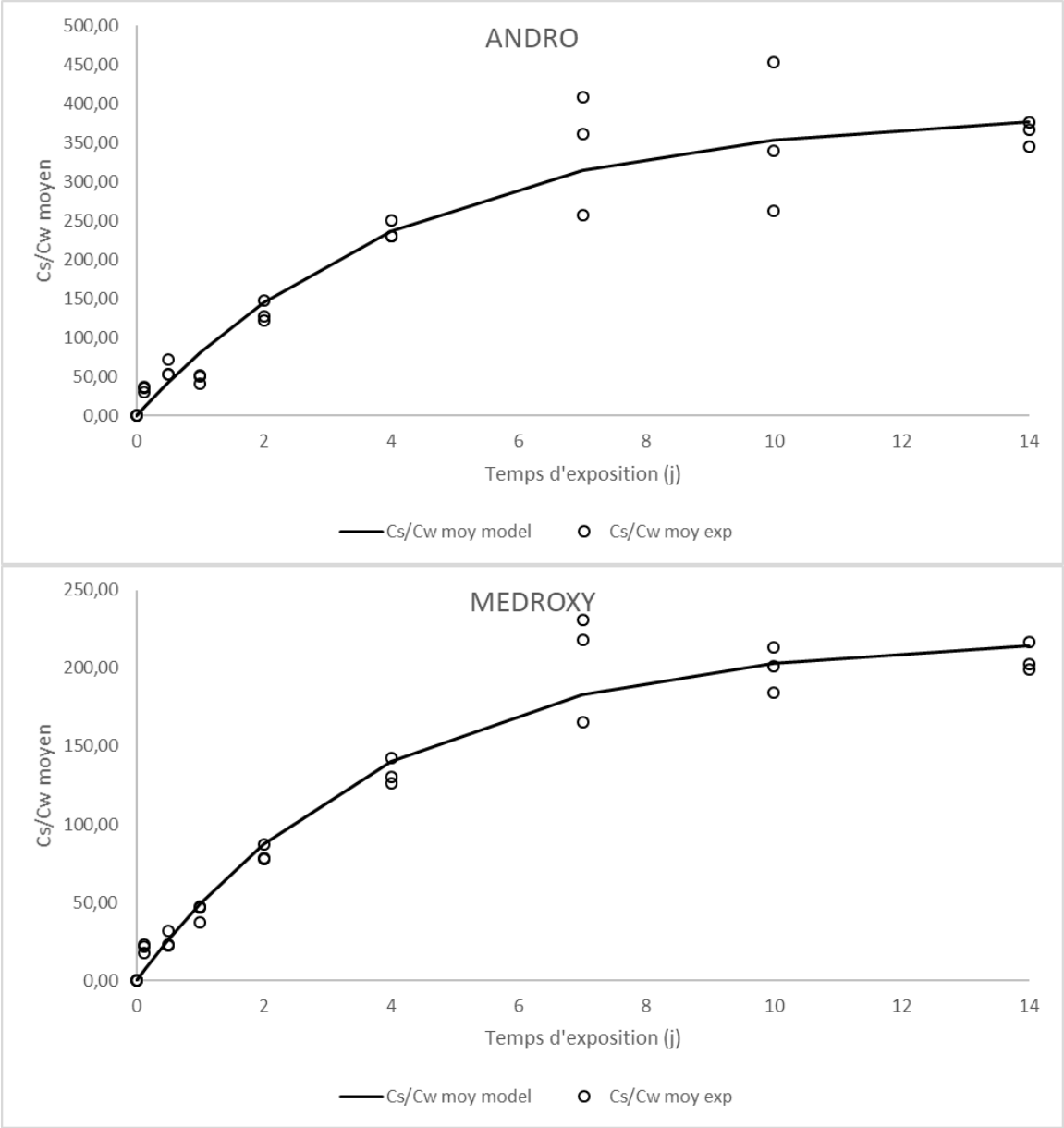
Annexe 8 : Cinétiques d'accumulation dans les TSP pour les contaminants avec des concentrations variables et présentant un régime linéaire à T14j (groupe 4)



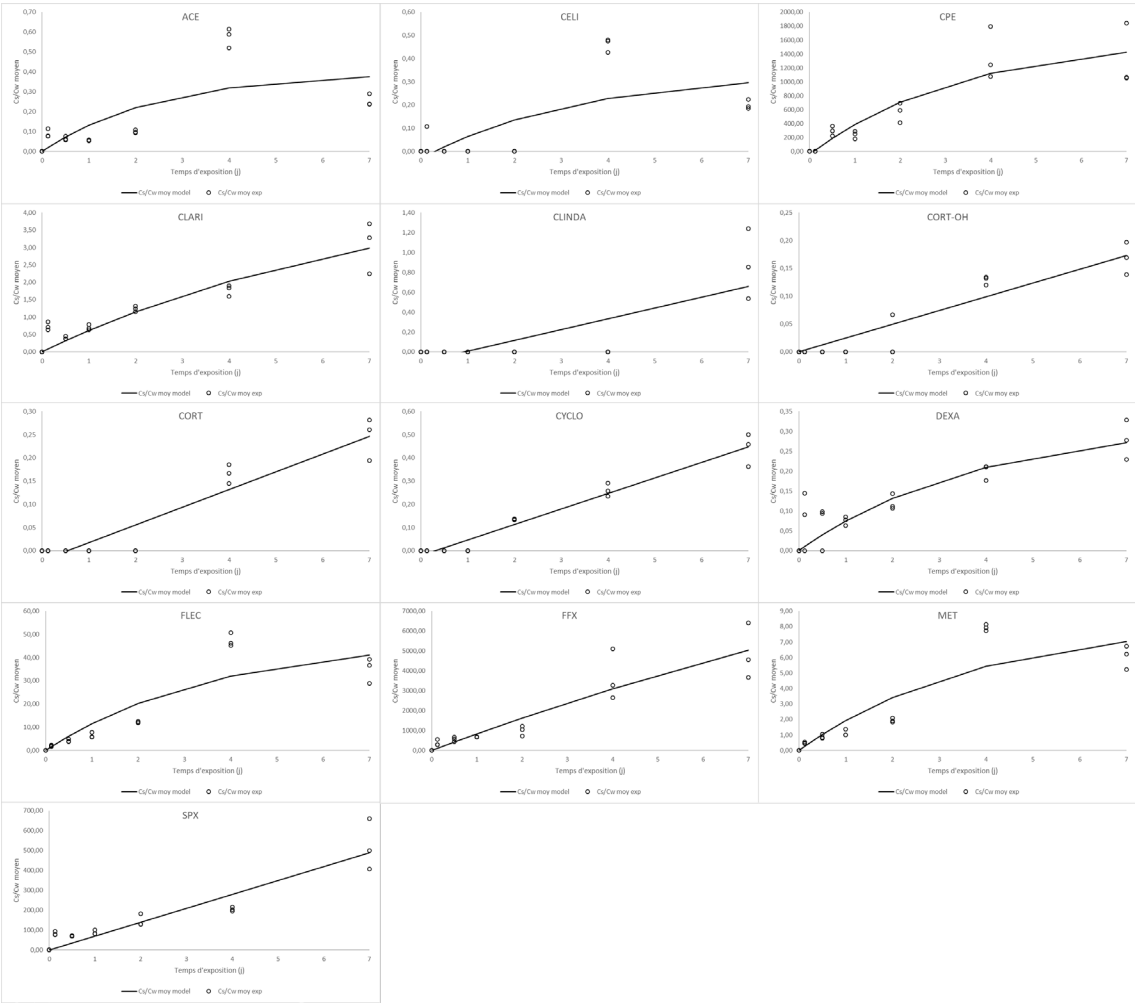
Annexe 9 : Cinétiques d'accumulation dans les TSP pour les contaminants avec des concentrations variables et présentant un régime pseudo-linéaire à T14j (groupe 5)



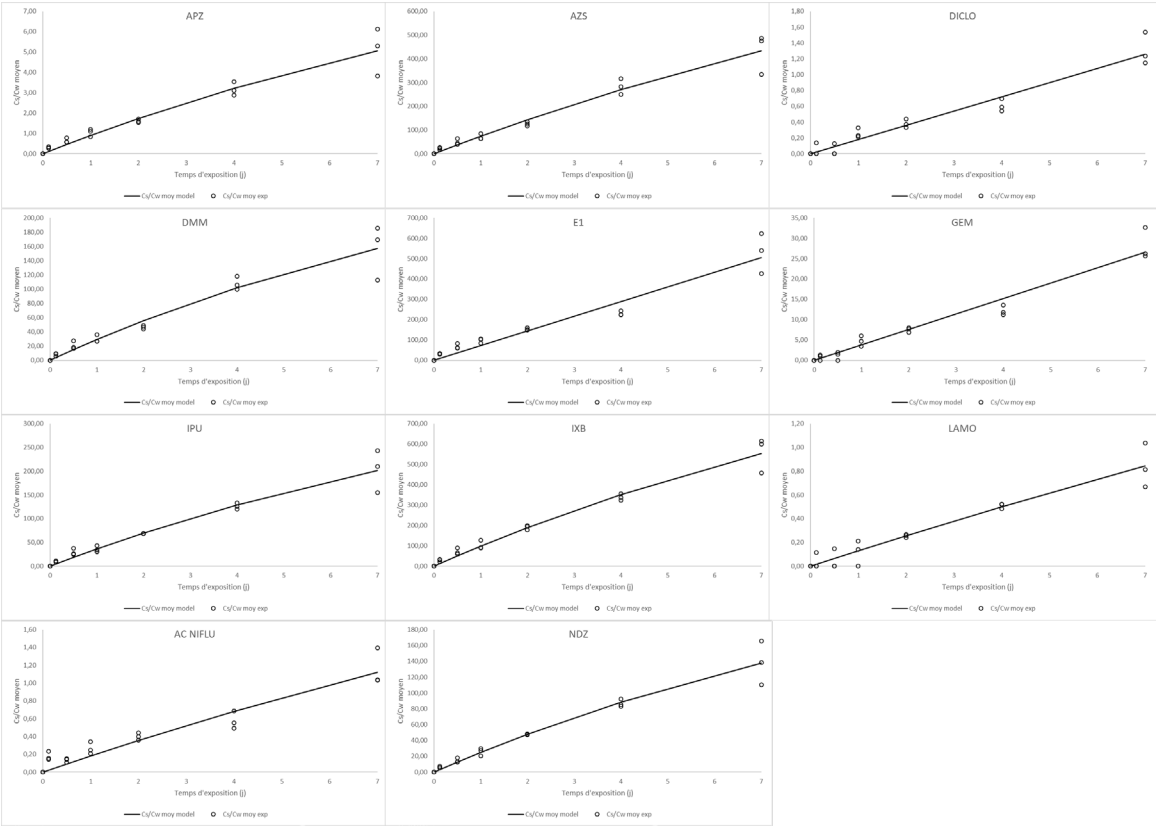
Annexe 10 : Cinétiques d'accumulation dans les TSP pour les contaminants avec des concentrations variables et ayant atteint l'équilibre à T14j (groupe 6)



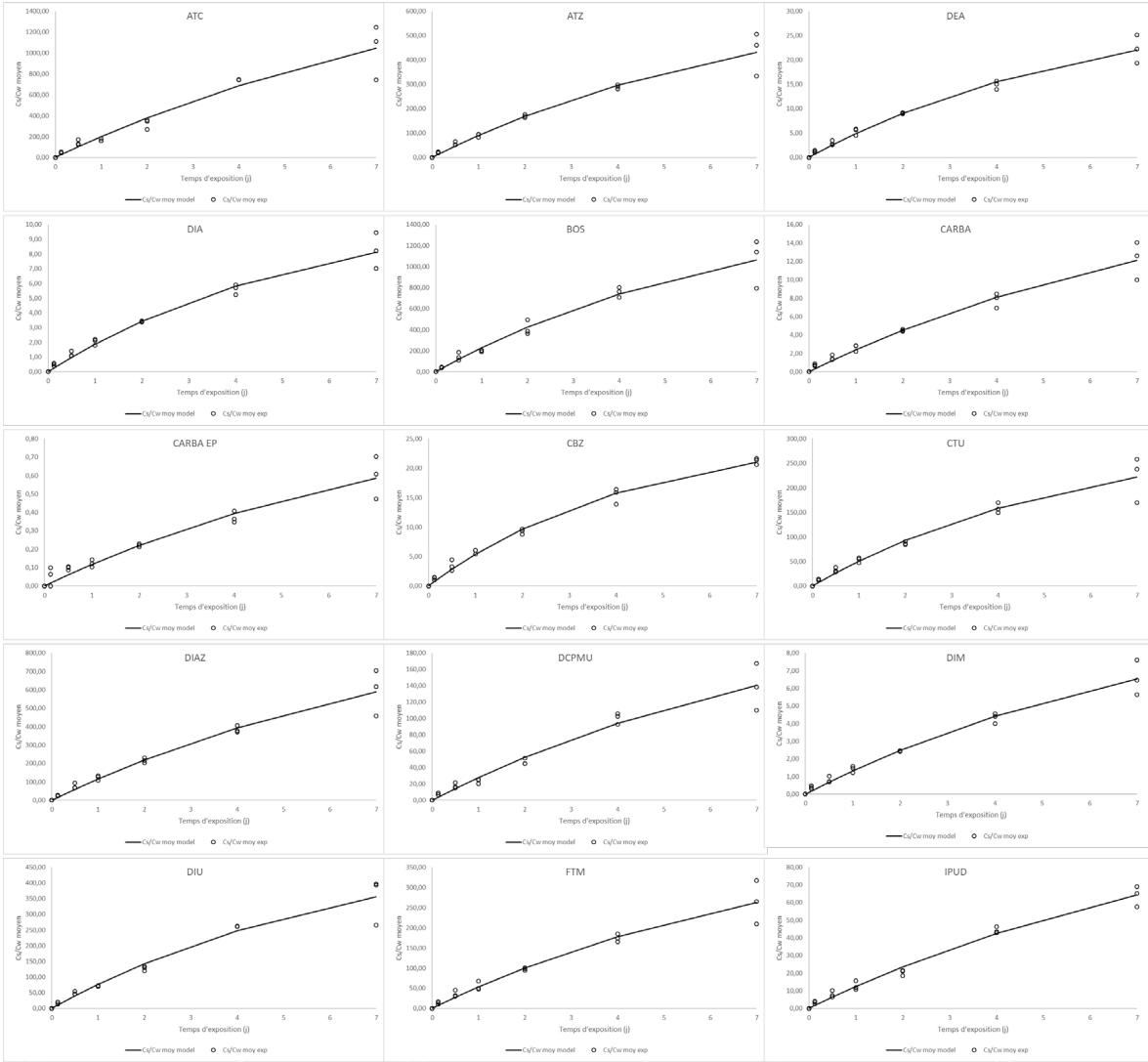
Annexe 11 : Cinétiques d'accumulation dans les TSP pour les contaminants ne répondant pas aux critères de validation de la modélisation à T7j

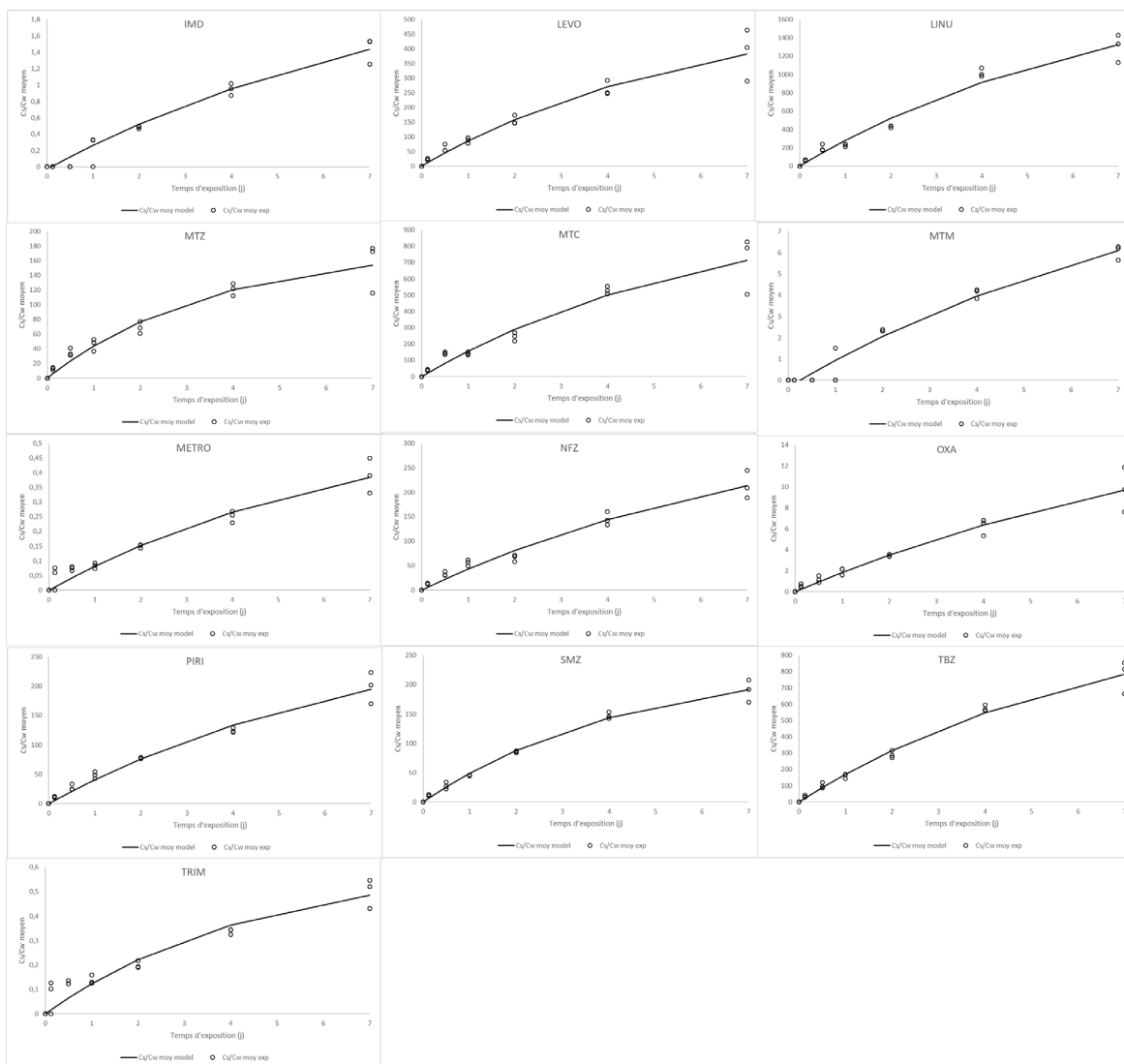


Annexe 12 : Cinétiques d'accumulation dans les TSP pour les contaminants avec des concentrations constantes et présentant un régime linéaire à T7j (groupe 1)

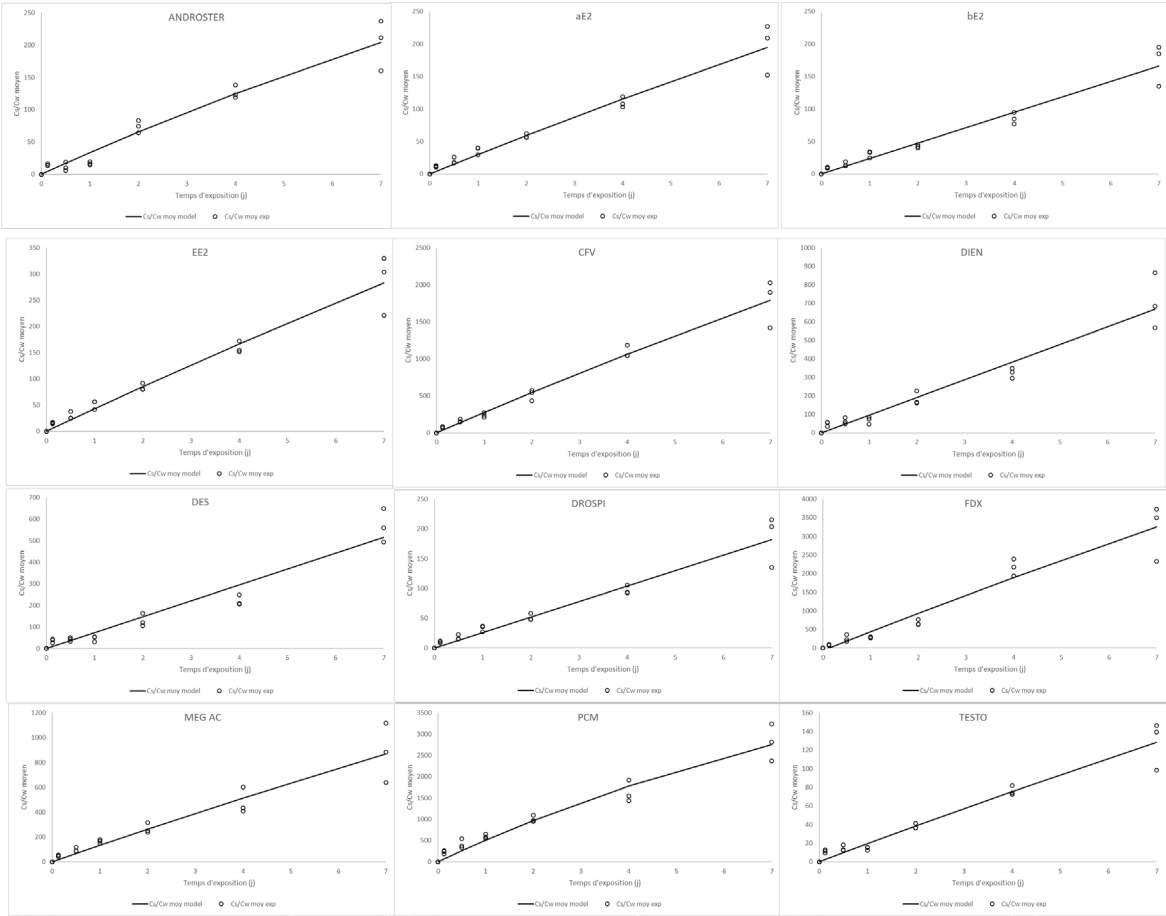


Annexe 13 : Cinétiques d'accumulation dans les TSP pour les contaminants avec des concentrations constantes et présentant un régime pseudo-linéaire à T7j (groupe 2)





Annexe 14 : Cinétiques d'accumulation dans les TSP pour les contaminants avec des concentrations variables et présentant un régime linéaire à T7j (groupe 4)



Annexe 15 : Cinétiques d'accumulation dans les TSP pour les contaminants avec des concentrations variables et présentant un régime pseudo-linéaire à T7j (groupe 5)

