

Quantification des contaminants organiques dissous par échantillonnage SBSE intégratif

J-L. Gonzalez, J. Guyomarch

Mars 2017

Rapport d'étape

En partenariat avec



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 2016, dans le cadre du thème G "Méthodes et Technologies innovantes", action G2b1.

Auteurs :

Jean-Louis Gonzalez

*Ifremer, Département RBE Unité "Biogéochimie et Ecotoxicologie" Centre de Méditerranée, ZP de Brégaillon CS 20330- 83507 La Seyne/mer cedex
jean.louis.gonzalez@ifremer.fr*

Julien Guyomarch

*CEDRE, Service Recherche & Développement, 715 rue Alain Colas - CS 41836 - 29218 Brest Cedex
julien.guyomarch@cedre.fr*

Vérification du document :

*Christelle MARGOUM, Irstea
Christelle.margoum@irstea.fr*

Les correspondants

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

Ifremer : Philippe Nicolas, Philippe.Nicolas@ifremer.fr Ifremer, RBE, Unité Biogéochimie et Ecotoxicologie - Rue de l'Île d'Yeu, BP 21105, 44311 Nantes Cedex 03

Référence du document : J-L. GONZALEZ, J. GUYOMARCH - Quantification des contaminants organiques dissous par échantillonnage SBSE intégratif - Rapport d'étape AQUAREF 2016 - 18 p.

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

1. CONTEXTE	7
2. METHODOLOGIE.....	8
2.1 Dispositif expérimental: "banc SBSE"	9
2.2 Choix des molécules étudiées	11
2.3 Expérimentations.....	11
2.4 Résultats.....	12
3. CONCLUSIONS	15
4. RÉFÉRENCES	16

RÉSUMÉ

Différents travaux menés ont montré l'intérêt de la SBSE en tant que technique d'extraction in situ, notamment pour le milieu marin, du fait de la facilité de sa mise en oeuvre, du grand nombre de composés hydrophobes (et "moyennement" polaires) qui peuvent être extraits et analysés avec cette technique; de l'abaissement notable des limites de quantification, notamment pour de nombreux composés pour lesquels les limites fixées par la DCE sont difficiles à atteindre.

De nombreuses applications de cette technique sous sa forme "classique" (extraction d'un échantillon ponctuel) ont été réalisées, l'utilisation de la SBSE in situ (sous forme intégrative) permettrait de suivre en "continu" l'évolution des contaminations et d'intégrer les variations temporelles des concentrations d'une relativement large gamme de contaminants.

L'objectif de l'action proposée est de réaliser des premiers essais d'application en milieu marin de cette technique sous forme intégrative. Le but principal sera de contribuer à la détermination : du nombre de molécules mesurables grâce à cette technique ; des limites de quantification ; de la reproductibilité de la méthode.

Mots clés (thématique et géographique) : Milieu marin, Echantillonnage passif intégratif, contaminants organiques hydrophobes, SBSE

ABSTRACT

Different studies have shown the advantage of the SBSE technique, in particular for the marine environment, because of the ease of its implementation, the large number of hydrophobic (and "moderately polar") compounds which can be sampled with this technique; the significant reduction in quantification limits, in particular for many compounds for which the limits set by the WFD are difficult to achieve.

Numerous applications of this technique in its "classical" form (extraction of a grab water sample) have been carried out, the use of in situ SBSE (in integrative form) makes it possible to monitor the effect of contamination and integrate the temporal variations of the concentrations of a relatively wide range of contaminants.

The objective of the study is to carry out initial trials of application in the marine environment of this technique in an integrative form. The main objective will be to contribute to the determination of: the number of molecules that can be measured using this technique; the quantification limits; the reproducibility of the method.

Key words (thematic and geographical area) : Marine environment, Integrative passive sampling, hydrophobic organic contaminants, SBSE

1. CONTEXTE

Les composés hydrophobes, caractérisés par une faible solubilité, sont présents sous forme dissoute à l'état de "traces" mais à des concentrations qui peuvent atteindre des niveaux dangereux pour l'environnement et la santé humaine (Lohman and Muir, 2010).

La DCE impose une évaluation du niveau de contamination chimique des masses d'eaux. L'analyse de prélèvements d'eau ne permet qu'un aperçu ponctuel des niveaux de concentrations. L'échantillonnage passif intégratif représente une alternative intéressante (Mazzella *et al*, 2011; Mills *et al*, 2011; Vrana *et al*, 2014) car il permet d'abaisser les limites de quantification et de déterminer des valeurs de concentrations moyennes intégrées dans le temps.

Une collaboration IFREMER-CEDRE contribue à l'application de la DCE dans les eaux marines, notamment en ce qui concerne la mesure des contaminants organiques par la technique SBSE (Roy *et al*, 2005; Gonzalez *et al*, 2013; Guyomarch *et al*, 2013). Actuellement la technique SBSE est utilisée sur des prélèvements d'eau ponctuels (Gonzalez *et al*, 2015). Cette technique d'extraction a été développée en 1999 (Baltussen *et al*, 1999).

Des études montrent que cette technique peut être également utilisée *in situ* (Vrana *et al*, 2001; Assoumani *et al*, 2013; 2015), ce qui présente dans certaines conditions un avantage par rapport au prélèvements ponctuels qui ne donnent qu'une image instantanée de la contamination (Vrana *et al*, 2001; 2006; 2014; Marrucci *et al*, 2013). Ainsi, en collaboration avec le CEDRE l'action présentée porte sur le développement et le test des capacités en échantillonnage passif, en milieu marin, car il semble important de permettre l'utilisation de la technique SBSE en mode intégratif *in situ*, cette technique ayant un très fort potentiel (grand nombre de composés qui peuvent être échantillonnés avec cette technique, abaissement des limites de quantification, facilité de mise en oeuvre, très faibles volumes de réactifs utilisés...).

L'objectif de l'étude est, dans un premier temps, d'évaluer les cinétiques d'accumulation par le polydiméthylsiloxane (PDMS= polymère constitutif des barreaux SBSE) de composés représentatifs de certaines familles de composés organiques persistants et de déterminer la cinétique de perte de deux d'entre eux (hêxazinone et fénitrothion) pour identifier des PRC (Performance Reference Compounds) qui pourraient être utilisés. Ces PRC permettront de faire le lien entre les cinétiques mesurées expérimentalement et celles dépendantes des conditions d'exposition (hydrodynamique, salinité, température, fouling...) pour pouvoir calculer les concentrations intégrées dans le temps en tenant compte de la variabilité des conditions du milieu.

Cette action s'inscrit dans la suite des développements menés pour améliorer des outils innovants pouvant être utilisés dans le cadre de la surveillance. Les résultats obtenus pourront contribuer à la rédaction de nouvelles fiches échantillonneurs et à alimenter les réflexions sur les utilisations potentielles des échantillonneurs passifs. Ces travaux permettront aussi d'aider aux choix et à l'adaptation des stratégies de surveillance applicables pour répondre à la DCE, notamment en ce qui concerne le choix de techniques pertinentes.

2. ETAT DE L'ART ET METHODOLOGIE

L'adsorption des composés organiques dissous est due à une différence d'affinité des analytes entre la phase adsorbante (PDMS dans le cas de la SBSE) et la matrice (eau). La cinétique d'adsorption peut être décrite selon 3 phases successives qui traduisent des phénomènes d'adsorption distincts (Fig. 1).

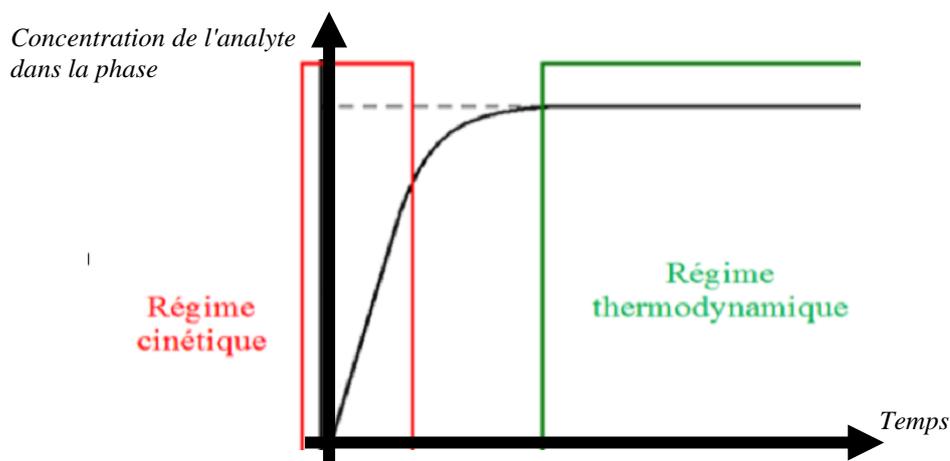


Figure 1 : Variation de la concentration dans la phase adsorbante par rapport au temps d'exposition du dispositif d'échantillonnage passif dans le milieu.

La phase initiale (régime cinétique) se caractérise par une accumulation linéaire des composés en fonction du temps, et qui est également directement proportionnelle aux concentrations dans le milieu. Cette première phase est suivie d'un régime transitoire plus complexe qui implique toujours une adsorption des composés mais qui est en partie contrôlée par des phénomènes d'équilibre. Enfin, le régime thermodynamique correspond à un équilibre des concentrations entre l'eau et la phase adsorbante. La phase adsorbante ne peut alors plus s'enrichir par rapport à la solution matrice.

Pour déterminer la concentration moyenne des contaminants dans le milieu pendant la période d'exposition, il faut être en régime cinétique. Pour calculer cette concentration il est possible d'utiliser les taux d'échantillonnage R_s issus de la littérature (quand ces données existent) ou déterminés expérimentalement, mais ces valeurs peuvent être très différentes de celles *in situ* conditionnées par les variables du milieu (agitation, température...). Une alternative pour intégrer cette variabilité dans le calcul de la concentration consiste à relier les cinétiques d'accumulation aux cinétiques de pertes de composés dont la quantité initiale au sein de la phase adsorbante est connue. Ces composés dits de "performance et de référence" (PRC) ont des comportements inverses aux composés étudiés et ne doivent pas être naturellement présents dans l'environnement.

L'étude des cinétiques de perte de ces PRC et d'adsorption des molécules à analyser s'effectue dans des conditions expérimentales identiques. On utilise généralement des composés deutérés ou des isotopes (^{13}C).

2.1 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL : "BANC SBSE"

Un des premiers problèmes était lié au manque de données sur les cinétiques d'accumulation des composés organiques hydrophobes en milieu marin par des phases de PDMS. Outre une forte salinité, ce milieu est aussi caractérisé par une forte variabilité des conditions hydrodynamiques se traduisant par une gamme de courants allant de quasi-nuls à très forts. Il a donc fallu développer un dispositif expérimental d'exposition spécifique et un protocole permettant notamment :

- de simuler des vitesses de courant relativement élevées, de l'ordre de 5 nœuds maximum (2,5 m/s) et pouvant fonctionner avec de l'eau de mer ;
- d'assurer le maintien des concentrations à un niveau constant (contrôle des flux auxquels les échantillonneurs sont exposés) ;
- de limiter les problèmes d'absorption des composés organiques dissous et ne pas être une source potentielle de contamination pour certains composés, ce qui a impliqué une conception avec un minimum de matières plastiques ;
- de déterminer des taux d'échantillonnage de barreaux SBSE (Twisters®) d'une longueur de 2 cm et d'une épaisseur de film de 0,5 mm pour des molécules de polarités variables.

Un dispositif expérimental "banc SBSE" a été développé par le CEDRE pour pouvoir mener les expérimentations requises.

Le contrôle des concentrations d'exposition a aussi impliqué le développement de méthodes analytiques adaptées en terme de limite de quantification, mais autorisant aussi un grand nombre d'analyses en un minimum de temps. En particulier, les critères de performances devaient également être en accord avec les normes de qualité environnementales (NQE), les expositions étant généralement réalisées au tiers de cette valeur.

Le banc SBSE (Fig. 2) ainsi que le système de circulation a été réalisé en quasi-totalité en inox, minimisant la présence de tuyaux et de pompes en plastique. Il a été conçu pour déterminer les cinétiques d'adsorption des barreaux SBSE en vue d'une future application en milieu marin. Il permet de contrôler les flux afin de déterminer les constantes d'échantillonnage dans différentes conditions.

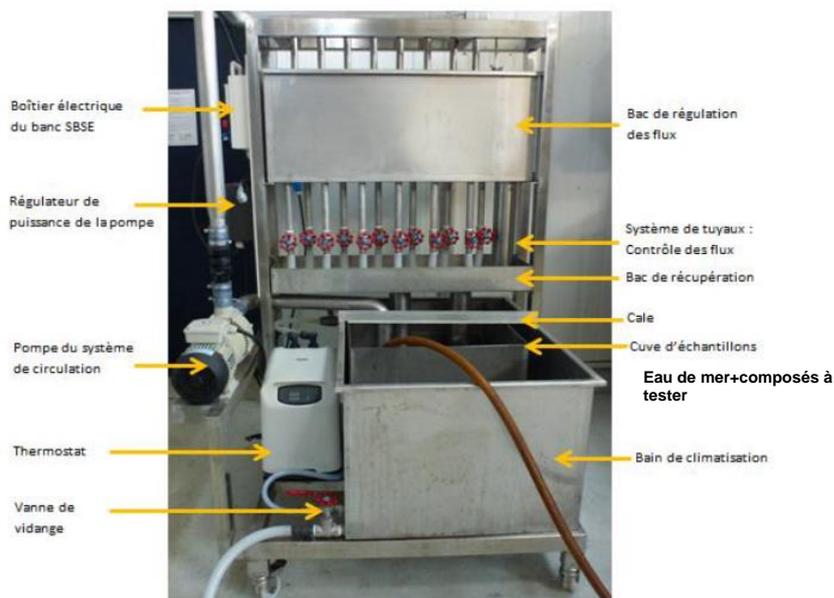


Figure 2 : Banc SBSE développé par le CEDRE.

Le système fonctionne en circuit fermé. Il est constitué d'une cuve de 142 L contenant la solution d'eau de mer "contaminée" avec les composés choisis (bas de la figure 2). Cette eau est ensuite pompée (pompe à entraînement magnétique SIEBEC M250) vers la partie supérieure du système de circulation pour atteindre le bac de régulation des flux. Son passage à travers 12 tuyaux, au sein desquels sont disposés les barreaux SBSE, est contrôlé, les écoulements pouvant être réglés de 0,25 à 0,5 m/s. L'eau est ensuite recueillie par un bac de récupération qui la ramène dans la cuve de 142 L.

Un système de régulation permet de contrôler la température de l'eau. La cuve de 142 L est placée dans ce bain "thermostaté" connecté à une pompe transportant l'eau vers le système de régulation de la température.

Pendant toute la durée de cette étude, les vitesses d'écoulement ont été réglées arbitrairement à 0,5 m/s, ce qui correspond à des courants moyens (environ 1 nœud).

Tableau 1 : Caractéristiques des molécules étudiées (Les molécules en italiques sont testées en désorption (PRC potentiels) alors que les autres sont testées en absorption).

Famille chimique	Composé	Poids moléculaire (g/mole)	Log K _{ow}	NQE (ng/L)
Triazine	Atrazine	217,7	2,61	600
	<i>Hexazinone</i>	252,3	1,05	-
PCB	PCB77	292,0	6,63	-
Amide	Métolachlore	283,8	5,48	-
Hydrocarbures aromatiques	Naphtalène	128,2	3,29	2000
	Benzo(a)pyrène	252,3	5,97	170
	Pyrène	202,3	4,88	-
Organophosphorés	<i>Fénitrothion</i>	277,2	3,32	-

2.2 CHOIX DES MOLÉCULES ÉTUDIÉES

Une première étape de sélection des molécules cibles devait permettre de couvrir une large gamme de poids moléculaires et de propriétés chimiques au sein des familles des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), polychlorobiphényles (PCBs) et pesticides (de l'atrazine aux molécules moins polaires).

Des molécules représentatives de plusieurs familles de polluants ont été sélectionnées. Les critères de sélection étaient : leur appartenance à une famille de contaminants organiques persistant ; leur coefficient de partage ($\log K_{ow}$); leur poids moléculaire par rapport à leur famille et leur accessibilité (prix et disponibilités).

Leurs caractéristiques sont récapitulées dans le tableau 1. Il est à noter que certaines molécules ont été testées en désorption afin d'étudier leur utilisation potentielle en tant que PRC.

Le $\log K_{o/w}$ de l'héxazinone est plus faible que celui du fénitrothion (1,05 contre 3,32), ce qui laisse supposer que lors de l'étude des cinétiques de perte, l'héxazinone va être plus facilement "perdue" que le fénitrothion.

2.3 EXPÉRIMENTATIONS

Dans un premier temps, des études d'adsorption des molécules cibles ont été réalisées en exposant pendant une semaine les barreaux SBSE à une solution contaminée avec chacune des molécules cibles (deux niveaux de contamination de 100 ng/L et 10ng/L ont été testés). Dans un deuxième temps, les cinétiques de perte de l'héxazinone et du fénitrothion (non deutérés dans un premier temps pour des raisons de coûts) ont été étudiées en dopant directement les barreaux SBSE afin d'évaluer leur pertinence en tant que PRC. Une étude précédente a déjà montré des résultats concluants sur l'éventuelle utilisation du fénitrothion et de son analogue deutéré d_6 en tant que PRC (Mazzella *et al.*, 2013). Enfin, pour quantifier les contaminants dans un milieu, il était nécessaire d'effectuer un étalonnage au laboratoire. Tous les essais ont été menés avec le banc SBSE.

2.3.1. Evaluation des cinétiques d'adsorption avec la cuve polluée à 100 et à 10 ng/L

Pour l'étude concernant l'adsorption des composés cibles, la concentration testée dans la cuve était de 100 ng/L. Les contaminants ajoutés à l'eau de mer sont : atrazine, métolachlore, PCB77, benzo(a)pyrène, naphtalène, et le pyrène.

Des prélèvements de 100 mL d'eau de mer contaminée ont été effectués en duplicats à différents pas de temps : 0.5; 1; 2; 4; 6; 8; 24; 48 et 120 h. Cette durée maximale de 5 jours a été définie par rapport à des études menées en eau douce pour des vitesses de flux plus faibles (Assoumani *et al.*, 2014). Les concentrations des différents composés ont été contrôlées par une extraction SBSE (mêmes barreaux de 20 mm, épaisseur de phase de 0,5 mm) couplée à une analyse par GC-MS/MS (chromatographe en phase gazeuse Agilent 7890A couplé avec un spectromètre de masse triple quadripôle Agilent 7000) après désorption thermique dont les paramètres ont été définis lors d'études précédentes réalisées au Cedre (Lacroix *et al.*, 2014). Suite aux résultats obtenus (c.f. 2.4.), des essais ont dû être réalisés avec des concentrations dans la cuve de l'ordre de 10 ng/L pour chaque composé.

2.3.2. Evaluation des cinétiques de désorption de l'héxazinone et du fénitrothion

Une solution de fénitrothion a été préparée en mélangeant 1,4 mg de produit dans 50 mL de méthanol, puis 360 μ L ont été prélevés et dilués dans 10 mL de méthanol. La solution d'héxazinone a été préparée de la même façon. Les Twisters® dopés par 10 μ L (dépôt direct à la seringue) de chacune des solutions préparées et placés dans les tuyaux du banc SBSE prévus à cet effet, ont été exposés pendant une semaine à de l'eau de mer contaminée à 10 ng/L (c.f. précédemment).

36 barreaux ont été dopés et les barreaux sont prélevés par triplicats à différents temps d'exposition. 3 barreaux sont également utilisés en tant que « blancs barreaux ». Il est à noter que différents dopages ont été testés en complément de cette combinaison hexazinone/fénitrothion (27 barreaux), pour seulement trois temps d'exposition (9 barreaux).

2.4 RÉSULTATS

2.4.1. Cinétique d'adsorption

La figure 3 présente l'évolution des concentrations des molécules cibles dans la cuve contaminée à 100 ng/L en fonction du temps.

La concentration en atrazine reste relativement constante, environ 110 ng/L au début de l'exposition et autour de 100 ng/L après 5 jours d'expérimentation. A l'inverse, les teneurs mesurées pour les autres composés montrent de manière générale une forte diminution, les concentrations en fin d'expérience sont inférieures à 20 ng/L pour une concentration initiale de 100 ng/L. En fonction des composés, les cinétiques de perte sont plus ou moins marquées : très rapides (naphtalène, PCB 77 ou benzo(a)pyrène) ou plus lentes (métolachlore).

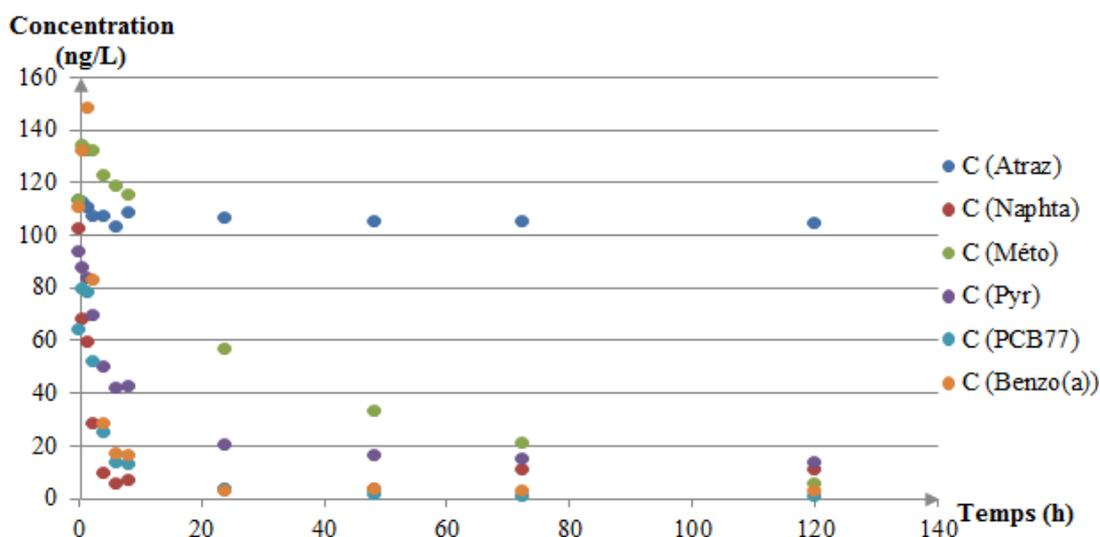


Figure 3 : Suivi des concentrations des molécules cibles dans l'eau;

La figure 4 présente les cinétiques d'adsorption sur les barreaux des différents composés en fonction du temps (les résultats sont exprimés en pourcentage du maximum obtenu tout au long de l'expérimentation, ce qui permet de comparer les cinétiques sur un même graphique).

Pour la majorité des composés, les cinétiques d'accumulation sont rapides. Après 8 heures d'exposition, l'accumulation du PCB77 et du naphtalène est totale. Celle des autres molécules cibles est comprise entre 50 % et 78 %. Seule l'atrazine présente une cinétique d'accumulation lente, avec seulement 18 % accumulés au bout de 8 heures.

Les cinétiques d'accumulation étant rapides, avec le risque d'atteindre le régime d'équilibre après quelques heures, il a été décidé de réduire la concentration initiale des composés dans la cuve à 10 ng/L, ce qui est aussi plus représentatif d'un milieu naturel ne présentant pas de contaminations significatives.

Dans cette seconde expérimentation, des ajouts réguliers de molécules ont été réalisés afin de compenser les pertes évoquées précédemment. Les quantités ajoutées ont été calculées à partir des pertes mises en évidence figure 3.

L'atrazine, de par son caractère plus hydrophile, demeure en solution à des niveaux constants. Il n'est donc pas nécessaire de procéder à des ajouts.

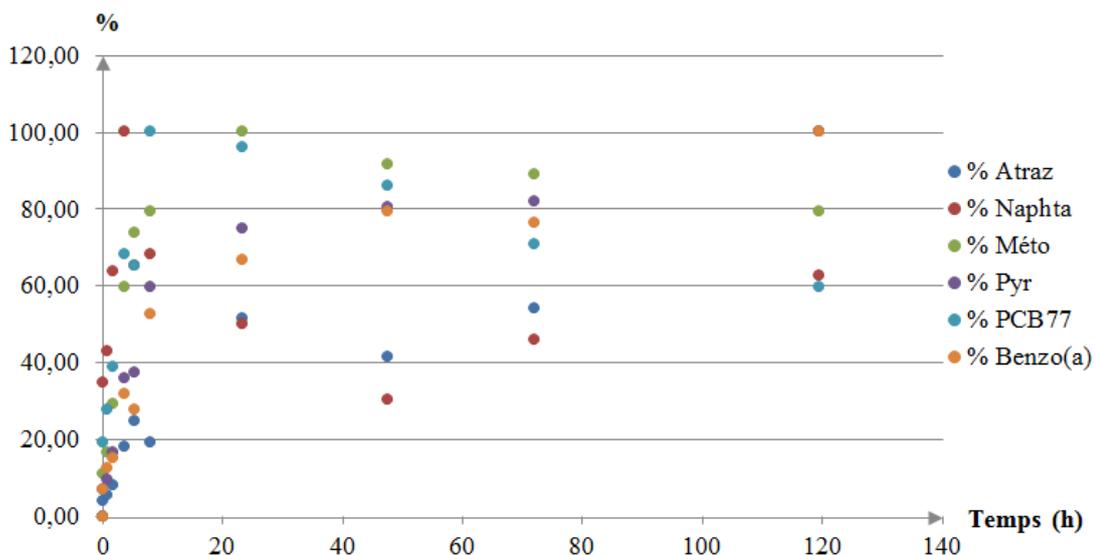


Figure 4: Cinétiques d'accumulation des molécules cibles sur les barreaux SBSE (cuve contaminée à 100 ng/L).

La figure 5 représente les cinétiques d'accumulation mesurées pour un niveau moyen de 10 ng/L mais qui a montré de fortes variations malgré les ajouts régulièrement effectués pour compenser les pertes.

Pour la majorité des composés, les cinétiques d'accumulation sont rapides. Après 8 heures d'exposition, l'accumulation du PCB 77 et du naphthalène est maximale. Celle des autres molécules cibles est comprise entre 50% et 78% du maximum observé sur les 5 jours d'expérimentation. Du fait de sa plus forte polarité, l'atrazine présente une cinétique plus lente avec seulement 18% d'accumulation après 8 heures.

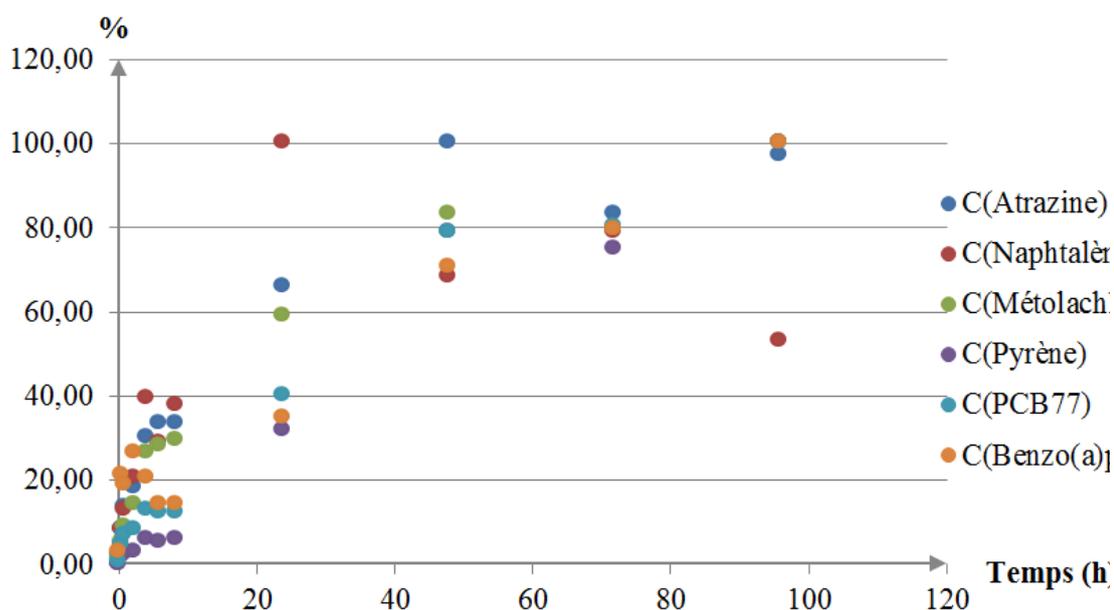


Figure 5: Cinétiques d'accumulation des molécules cibles sur les barreaux SBSE (cuve à 10 ng/L).

Toutes les molécules cibles, excepté le naphthalène, sont entièrement accumulées après 4 jours d'exposition. Le naphthalène est accumulé en fin d'essai à environ 60 % de son maximum atteint après un jour, ce qui témoigne de la difficulté d'en maintenir la concentration dans la cuve à un niveau proche de 10 ng/L.

2.4.2. Cinétiques de désorption de l'héxazinone et du fénitrothion (PRC potentiels)

La figure 6 représente l'évolution des concentrations de l'héxazinone et du fénitrothion dans les barreaux, représentées en pourcentage de la concentration initiale de dopage (vérifiée par l'analyse des barreaux à t_0), en fonction du temps. La cinétique de désorption de l'héxazinone est plus rapide que celle du fénitrothion. Après un jour d'exposition, le pourcentage en héxazinone restant sur les barreaux est de 28 % alors que celui du fénitrothion est de 69 %. Au bout de 5 jours, les pourcentages de ces deux composés convergent vers 20 %.

Le fénitrothion semble être un meilleur PRC dans l'éventualité d'une exposition prolongée des barreaux SBSE dans l'environnement. L'héxazinone a une cinétique de désorption plus rapide, ce qui limite la période d'utilisation des barreaux marqués. Il est cependant un PRC potentiel dans l'objectif de quantifier des molécules à cinétique d'adsorption rapide tels que certains contaminants fortement hydrophobes. Il conviendra donc de vérifier le caractère isotrope de ces échanges.

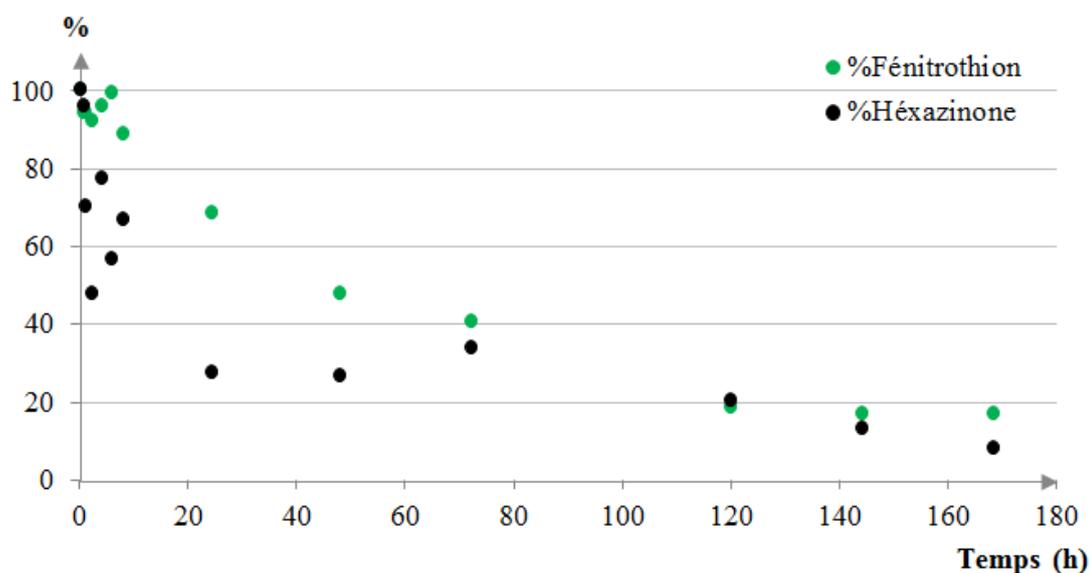


Figure 6 : Cinétique de désorption de l'héxazinone et du fénitrothion.

La figure 7 représente l'adsorption d'une molécule cible (PCB 77) et la désorption du fénitrothion. Les cinétiques de ces deux processus phénomènes opposés sont proches, ce qui montre la possibilité d'utiliser le fénitrothion pour quantifier par exemple le PCB 77 lors des expositions de barreaux SBSE dans le milieu.

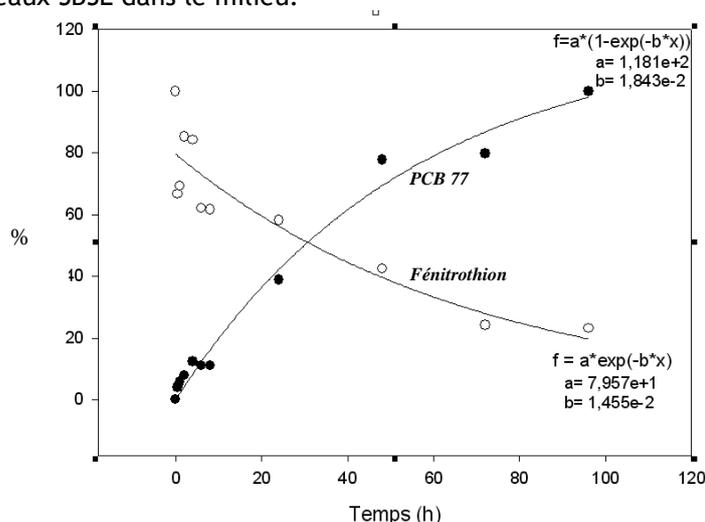


Figure 7 : Adsorption d'une molécule cible (PCB 77) et désorption du fénitrothion

3. CONCLUSIONS

Les premiers résultats des expérimentations montrent qu'il est difficile de maintenir des concentrations stables au cours du temps dans le milieu expérimental. Lors de l'essai à la concentration initiale de 100 ng/L, sans ajouts supplémentaires, les valeurs décroissent régulièrement au cours du temps. Ce phénomène pourrait s'expliquer par les conditions hydrodynamiques choisies qui induisent une turbulence élevée, ce qui pourrait favoriser la volatilisation des molécules les plus légères initialement dissoutes (naphtalène en particulier). Il est également probable qu'interviennent aussi des processus d'adsorption sur les parois du système expérimental, notamment pour les composés les plus hydrophobes.

Seule l'atrazine, molécule cible qui se singularise par sa polarité relativement forte par rapport aux autres composés testés ($\log K_{ow} > 3$), peut être maintenue à des concentrations plus stables au cours du temps.

La seconde expérimentation a été menée à des niveaux de l'ordre de 10 ng/L pour être plus représentatif du milieu, et éviter d'atteindre l'équilibre trop rapidement pour accroître la durée de la phase d'accumulation linéaire. En dépit d'ajouts réguliers des molécules cibles pour en compenser les pertes, les concentrations demeurent instables, ce qui ne permet pas à ce stade de calibrer les barreaux pour une utilisation en tant qu'échantillonneurs passifs intégratifs.

Les deux PRC potentiels testés se différencient par leur vitesse de désorption : le fénitrothion pourrait être un meilleur PRC dans le cas d'une exposition prolongée des barreaux SBSE jusqu'à 5 jours dans le milieu; l'héxazinone pourrait être un PRC intéressant dans l'objectif de quantifier des molécules à cinétique d'adsorption rapide (composés plus hydrophobes). Pour des raisons de coûts, les analogues deutérés de ces molécules n'ont pas été utilisés dans cette étude préliminaire. La poursuite du projet nécessitera l'utilisation de composés marqués.

Enfin, il est à noter que les concentrations d'exposition sont difficiles à stabiliser dans de telles conditions (Chataing, 2011). Une solution prometteuse consisterait à introduire dans la cuve d'exposition de 140 litres des feuilles de PDMS fortement chargées par les molécules cibles. Dans ces conditions, un équilibre se mettra en place entre cette phase et l'eau de mer. Aussi, toute perte (par volatilisation, adsorption, biodégradation...) des molécules initialement dissoutes sera compensée par un transfert de la feuille de PDMS vers la phase aqueuse. Ces systèmes déjà expérimentés avec succès (Margoum *et al.*, 2015) devraient être testés dans la prochaine phase de cette étude.

Les expérimentations menées grâce au "banc SBSE" constituent une première étape dans l'objectif de pouvoir utiliser la méthode SBSE en mode intégratif ("in situ"). Les barreaux SBSE permettent d'accumuler les molécules cibles mais les phases d'accumulation linéaire, qui permettent d'accéder aux concentrations moyennes d'exposition, sont relativement courtes au regard des contraintes logistiques en conditions réelles (généralement quelques jours entre les implantations et la récupération). Cependant, ces premiers essais ont été menés dans de fortes conditions de turbulence (0,5 m/s), et les cinétiques en conditions réelles pourraient être moins rapides.

La sensibilité de la technique aux divers paramètres environnementaux devra donc être mieux identifiée. Les diverses possibilités offertes par le banc devraient permettre d'obtenir ces informations par la définition de plans d'expériences.

Il est à noter que, même si les deux PRC testés dans cette étude semblent a priori adaptés à des applications futures, il sera intéressant de disposer d'un éventail de molécules plus larges pour mieux calibrer les cinétiques des diverses molécules cibles qui pourraient être ajoutées à cette première liste.

4. RÉFÉRENCES

Abou Mrad N. (2011) Développements méthodologiques pour l'échantillonnage et l'analyse des hydrocarbures dans les systèmes aquatiques. Application dans des expérimentations en conditions semi-contrôlées et dans le milieu environnemental. Thèse de Doctorat en Chimie analytique et environnement de l'université de Bordeaux I, 15 décembre 2011, 440 p.

Assoumani A., Coquery M., Liger L., Mazzella N., Margoum C. (2015) Field application of passive SBSE for the monitoring of pesticides in surface waters. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, p. 3997-4008.

Assoumani A, Lissalde S, Margoum C et al (2013) In situ application of stir bar sorptive extraction as a passive sampling technique for the monitoring of agricultural pesticides in surface waters. *Sci Total Environ*, 463-464, p. 829-835.

Baltussen E., Sandra P., David F. and Cramers C. (1999) Stir bar Sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles. *Journal of Microcolumn separations*, 11, p. 737-747.

Belles A. (2012) Développement et applications environnementales des échantillonneurs passifs pour la surveillance des écosystèmes aquatiques. Thèse de Doctorat en Chimie analytique de l'université de Bordeaux I, 14 décembre 2012, 472 p.

Chataing S. (2011) Mise au point de l'échantillonnage passif de pesticides dans les milieux aquatiques sur barreaux SBSE. Mémoire de Stage Ingénieur CPE, Ecole supérieure de chimie physique électronique, Lyon. 65 p.

David F., Tienpont B. and Sandra P. (2003) Stir-bar sorptive extraction of trace organic compounds from aqueous matrices. *LCGC Europe*, 21, p. 108-121.

Fernandes, M. B. and Sicre, M.-A. (1999) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Arctic : Ob and Yenisei Estuaries and Kara Sea Shelf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48, p. 725-737.

Gonzalez J-L., Foan L., Togola A., Uher E., Guyomarch J., Munaron D., Tapie N. et Budzinski H. (2015) Bilan des opérations "grande échelle" (utilisation des échantillonneurs passifs DGT, POCIS, SPMD, SBSE) : substances DCE et pharmaceutiques. Rapport final AQUAREF 2015, 96 p.

Gonzalez J-L., Laës-Huon A., Podeur C., Rousseaux P., Forest B., Bignon L. et Guyomarch J. (2013) Automatisation de la technique SBSE pour l'analyse des composés organiques dans les eaux ("valise SBSE"). Rapport d'étape AQUAREF 2012, 13 p.

Guyomarch J., Corre A-L, Laes A, Podeur C. and Gonzalez J-L. (2013) Analysis of organic contaminants in marine environment: development of automated systems for sampling and Stir Bar Sorptive Extraction. *Spectra Analyse*, 291, p. 28-33.

Harman C., Brooks S., Sundt R.C., Meier S., and Grung M. (2011) Field comparison of passive sampling and biological approaches for measuring exposure to PAH and alkylphenols from offshore produced water discharges. *Marine Pollution Bulletin*, 63, p. 141-148.

Harman C., Thomas K.V., Tollefsen K.E., Meier S., Boyum O. and Grung M. (2009) Monitoring the freely dissolved concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and alkylphenols (AP) around a Norwegian oil platform by holistic passive sampling. *Marine Pollution Bulletin*, 58, p. 1671-1679.

Hernando Peñalver A. M. (2002) Aplicación de la Microextracción en fase sólida al análisis medioambiental. Thèse de Doctorat. Universitat Rovira I Virgili, Departament de Química Analítica i Química Orgànica, Tarragona, Espagne, 322p.

Hyötyläinen T., and Riekkola M-L. (2007) Potential of effective extraction techniques and new analytical systems for profiling the marine environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 26 (8), p. 788-808.

Kot-Wasik A., Zabiegała B., Urbanowicz M., Dominiak E., Wasik A., Namieśnik J. (2007) Advances in passive sampling in environmental studies. *Analytica Chimica Acta*, 602, p. 141-163.

Lacroix C., N. Le Cuff, J. Receveur, D. Moraga, M. Auffret and J. Guyomarch (2014). "Development of an innovative and "green" stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-tandem mass spectrometry method for quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine biota". *Journal of Chromatography A*, 1349, pp. 1-10.

Laigle S. (2012) Analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans une matrice complexe (tissus biologiques) par GC/MS en tandem associée à la SBSE. Mémoire de stage de Master 2, Sciences chimiques de l'Environnement Marin de l'Université de Bretagne Occidentale.

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

Lu Y., Wang Zijian and Huckins J. (2002) Review of the background and application of triolein-containing semipermeable membrane devices in aquatic environmental study. *Aquatic Toxicology*, p. 139-153.

Manoli, E. and Samara C. (1999) Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. *Trends in analytical chemistry*, 18 (6), p. 417-128.

Margoum, B. El Moujahid, A. Martin, A. Assoumani - Optimiser l'étalonnage en laboratoire pour l'échantillonnage passif des substances hydrophobes - Rapport AQUAREF 2015 - 45 p.

Mazzella N., M. Coquery, C. Miège, C. Berho, J.-P. Ghestem, A. Togola, J.-L. Gonzalez, C. Tixier, S. et Lardy-Fontan (2011) Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. Rapport Final Aquaref, Action II-B01-Développement et optimisation des technologies innovantes de prélèvement et d'analyse, 80 p.

Mazzella N., Assoumani, A., Byers, H., Margoum, C., (2014). Evaluation expérimentale de la robustesse des échantillonneurs passifs POCIS et SBSE pour les pesticides. *Aquaref- Irstea* 32 p.

Mills G. A., Greenwood R., Vrana B., Allan I. J. and Ocelka T. (2011) Measurement of environmental pollutants using passive sampling devices - a commentary on the current state of the art. *Journal of Environmental Monitoring*, 13, p. 2979-2982.

Prest H.F. and Jacobson L.A. (1995) Passive sampling of water and coastal air via semipermeable membrane devices. *Chemosphere*, 30 (7), p. 1351-1361.

Prieto A., Basauri O., Rodil R., Usobiaga A., Fernández L.A., Etxebarria N, Zuloaga O. (2010) Stir-bar sorptive extraction : A view on method optimisation, novel applications, limitations and potential solutions. *Journal of Chromatography A*, 1217, p. 2642-2666.

Roy G., Vuillemin R. and Guyomarch J. (2005) On-site determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in seawater by stir bar sorptive extraction (SBSE) and thermal desorption GC-MS. *Talanta*, 6 (3), p. 540-546.

Seethapathy S., and Gorecki T. (2012) Applications of polydimethylsiloxane in analytical chemistry : A review. *Analytica Chimica Acta*, 750, p. 48-62.

Vrana B., Klučárová V., Benická E., Abou-Mrad N., Amdany R., Horáková S., Draxler A., Humer F. and Gans O. (2014) Passive sampling : An effective method for monitoring seasonal and spatial

variability of dissolved hydrophobic organic contaminants and metals in the Danube river. *Environmental Pollution*, 184, p 101-112.

Vrana B., Paschke A., and Popp P. (2006) Calibration and field performance of membrane-enclosed sorptive coating for integrative passive sampling of persistent organic pollutants in water. *Environmental Pollution*, 144, p. 296-307.

Vrana B., Popp P., Paschke A., Schüürmann G. (2001) Membrane-enclosed sorptive coating. An integrative passive sampler for monitoring organic contaminants in water. *Anal Chem*, 73, p. 5191-5200.

Zeng E., Tsukada D., and Diehl D.W. (2004) Development of a Solid-Phase Microextraction-Based Method for Sampling of Persistent Chlorinated Hydrocarbons in an Urbanized Coastal Environment. *Environmental Science & Technology*, 38, p. 5737-5743.

Zeng E., Tsukada D., Noblet J.A., and Peng J. (2005) Determination of polydimethylsiloxane-seawater distribution coefficients for polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, 1066, p. 165-175.