

**AMELIORER LES CONNAISSANCES
SUR L'APPLICABILITE *IN SITU*
DES OUTILS D'ECHANTILLONNAGE PASSIF
EN MILIEU CONTINENTAL**

DETECTION DES PICS DE CONTAMINATION EN PESTICIDES PAR LA PASSIVE SBSE

**Développement et validation
des échantillonneurs passifs.
Approche quantitative sur les outils existants**

**C. Margoum, A. Lombard, C. Guillemain, A. Assoumani
Décembre 2015**

Programme scientifique et technique
Année 2015

Document final

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF, Action G « Méthodes et technologies innovantes » pour l'année 2015.

Auteurs :

Christelle MARGOUM
Irstea Lyon Villeurbanne
christelle.margoum@irstea.fr

Antoine LOMBARD
Irstea Lyon Villeurbanne

Céline GUILLEMAIN
Irstea Lyon Villeurbanne

Azziz ASSOUMANI
Irstea Lyon Villeurbanne

Vérification du document :

François LESTREMEAU
INERIS
Francois.LESTREMAU@ineris.fr

Les correspondants

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

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

Référence du document : C. Margoum, A. Lombard, C. Guillemain, A. Assoumani - Détection des pics de contamination en pesticides par la passive-SBSE - Rapport AQUAREF 2015 - 49 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. INTRODUCTION.....	11
2. MATERIELS ET METHODES.....	12
2.1 Pesticides sélectionnés	12
2.2 Théorie de l'échantillonnage passif	13
2.3 Echantillonneurs passifs et analyses.....	15
2.4 Protocole expérimental	15
2.4.1 Expérience n° 1 : pic de contamination suivi d'une élimination dans de l'eau non dopée	16
2.4.2 Expérience n° 2 : pic de contamination suivi d'une élimination dans de l'eau faiblement dopée en pesticides	17
2.4.3 Expérience n° 3 : variations modérées de concentration pour évaluer la justesse de la réponse des passive SBSE.....	18
3. RESULTATS	21
3.1 Cinétiques d'accumulation et de désorption (expériences n° 1 et 2)	21
3.1.1 Accumulation pendant le pic de contamination	21
3.1.2 Elimination en eau non dopée (expérience n° 1)	22
3.1.3 Elimination en eau faiblement dopée (expérience n° 2).....	27
3.2 Evaluation de la justesse de la passive SBSE face à des variations de concentrations (expérience n° 3).....	31
4. CONCLUSIONS	38
5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	39
ANNEXE 1 : NIVEAUX DE CONCENTRATIONS NOMINALES EN PESTICIDES DANS L'EAU POUR LES 3 EXPERIENCES.....	40
ANNEXE 2 : CONCENTRATIONS MESUREES DANS L'EAU (EXPERIENCES N° 1 ET 2, NIVEAU 10C).....	41
ANNEXE 3 : CONCENTRATIONS MESUREES DANS L'EAU (EXPERIENCE N° 2, NIVEAU 1C).....	43
ANNEXE 4 : CONCENTRATIONS MESUREES DANS L'EAU (EXPERIENCE N° 3, NIVEAUX 1C ET 2C)	45
ANNEXE 5 : DONNEES R_s ET K_{sw} UTILISEES POUR LE CALCUL DES CONCENTRATIONS MOYENNES (EXPERIENCE N° 3)	46
ANNEXE 6 : EXEMPLE DE CINETIQUES D'ACCUMULATION OBTENUES LORS DES SCENARIOS DE L'EXPERIENCE N° 3.....	47

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 : liste des pesticides sélectionnés et caractéristiques (http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm)	12
Tableau 2 : descriptif des 3 expériences réalisées	15
Tableau 3 : scénarios d'exposition des barreaux SBSE (expérience n° 3).....	19
Tableau 4 : concentrations théoriques et moyennes expérimentales obtenues dans l'expérience 1	26
Tableau 5 : concentrations théoriques et expérimentales obtenues dans l'expérience n° 2	30
Tableau 6 : comportement des pesticides lors de la phase d'élimination en eau propre non dopée (expérience n° 1) ou faiblement dopée (expérience n° 2). (↓ : indique une forte élimination du pesticide initialement accumulé sur le barreau SBSE, ↘ : indique une élimination modérée du pesticide, → : indique une stabilité de la quantité accumulée sur le barreau, ↗ : indique une augmentation de la quantité de pesticide accumulée sur le barreau)	31
Tableau 7 : concentrations expérimentales et théoriques obtenues pour les différents scénarios (2 à 7) de l'expérience n° 3	32

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : cinétique d'accumulation d'un micropolluant dans un échantillonneur passif	13
Figure 2 : vues de face et de dessus du montage de l'expérience 1 ; les flèches rouge indiquent la circulation de l'eau	16
Figure 3 : aquarium de simulation des pics de concentration à 10C, les différentes couleurs représentent les différents temps d'exposition des barreaux : 2 h, 4 h et 6 h.....	17
Figure 4 : schémas de principe de fonctionnement des aquariums pour le suivi de l'élimination en système ouvert	17
Figure 5 : montage pour le renouvellement en continu de l'eau faiblement dopée dans les aquariums (expérience n°2, partie élimination)	18
Figure 6 : montage de l'expérience n° 3, avec les 3 niveaux de concentrations en pesticides (0C, 1C ou 2C)	19
Figure 7 : cinétique d'accumulation linéaire du chlorpyrifos éthyl pendant le pic de 6 h	21
Figure 8 : cinétique d'accumulation curvilinéaire de l'azoxystrobine pendant le pic de 6 h.....	22
Figure 9 : cinétiques d'élimination de l'acétochlore accumulé sur les barreaux SBSE exposés à un pic de concentration pendant 2 h, 4 h et 6 h	23
Figure 10 : cinétiques d'élimination du diflufénicanil accumulé sur les barreaux SBSE exposés à un pic de concentration pendant 2 h, 4 h et 6 h	23
Figure 11 : cinétiques d'élimination du chlorpyrifos éthyl accumulé sur les barreaux SBSE exposés à un pic de concentration pendant 2 h, 4 h et 6 h	24
Figure 12 : cinétiques d'élimination dans l'eau faiblement contaminée de l'acétochlore accumulé sur les barreaux SBSE exposés à un pic de concentration pendant 2 h, 4 h et 6 h.....	27
Figure 13 : cinétiques d'élimination dans l'eau faiblement contaminée de l'atrazine accumulée sur les barreaux SBSE exposés à un pic de contamination pendant 2 h, 4 h et 6 h	28
Figure 14 : cinétiques d'élimination dans l'eau faiblement contaminée du chlorpyrifos éthyl accumulé sur les barreaux SBSE exposés à un pic de concentration pendant 2 h, 4 h et 6 h.....	29
Figure 15 : justesse des concentrations obtenues pour l'ensemble des 20 pesticides (haut) et les 6 pesticides les plus hydrophobes (bas) lors des différents scénarios de l'expérience n° 3	36

DETECTION DES PICS DE CONTAMINATION EN PESTICIDES PAR LA PASSIVE SBSE
C. MARGOUM, A. LOMBARD, C. GUILLEMAIN, A. ASSOUMANI

RESUME

L'échantillonnage passif permet la détermination de concentrations moyennes de composés ciblés, intégrées sur la période d'exposition de l'échantillonneur, après un étalonnage réalisé en conditions contrôlées de laboratoire. Différents outils sont actuellement disponibles pour échantillonner des contaminants de natures et de polarités différentes. La passive SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) a été récemment développée pour détecter et quantifier les pesticides moyennement polaires à hydrophobes, pour lesquels il n'existait pas encore d'outil d'échantillonnage passif adapté.

Le déploiement de barreaux SBSE pendant plusieurs périodes de 7 jours dans les cours d'eau de petits bassins versants agricoles a permis de mettre en évidence les variations spatiales et temporelles des contaminations en pesticides. L'application *in situ* de cet outil est simple, permet d'abaisser les seuils de quantification et ainsi de détecter des pesticides présents à de très faibles niveaux de concentration ou dont la présence dans le milieu aquatique est fortement corrélée aux conditions hydrologiques (présence fugace en période de crue). Les concentrations acquises sont reproductibles, et sont similaires à celles issues de prélèvements moyennés réalisés pendant la même période, et plus représentatives que celles obtenues suite à des prélèvements ponctuels, dans le cas de périodes de pic de contamination.

L'objectif des travaux présentés ici est de mieux évaluer, en conditions contrôlées de laboratoire, la réponse de la passive SBSE face à des variations de concentration d'amplitude et de durée variables (pics de contamination de quelques heures ou variations plus modérées pendant 4 jours).

L'étude a été menée avec une vingtaine de pesticides moyennement polaires à hydrophobes ($2,2 < \log K_{ow} < 5,5$). Lors de 2 premières expérimentations, des barreaux ont été plongés dans une eau fortement contaminée en pesticides (quelques dizaines de $\mu\text{g/L}$) pendant 2 à 6 heures puis une cinétique de suivis des masses de pesticides accumulés sur les barreaux plongés dans de l'eau non contaminée (expérience n°1) ou faiblement contaminée (expérience n°2) a été suivie pendant 7 jours. Les résultats ont mis en évidence la réactivité des passives SBSE soumis à de brusques variations de concentration en pesticides. Les pesticides hydrophobes s'absorbent très rapidement sur les barreaux et leur désorption est limitée lorsque l'outil est plongé dans une eau moins contaminée. Les pesticides plus polaires se fixent également très rapidement sur les barreaux. En revanche, la désorption peut être quasi totale lorsque l'outil est mis en contact avec de l'eau non contaminée. Ceci est dû à l'affinité plus faible de la phase absorbante en polydiméthylsiloxane des barreaux pour les pesticides plus polaires.

Une troisième expérimentation sur 4 jours a consisté à mettre en œuvre 5 scénarios d'exposition différents avec une concentration moyenne identique ; l'objectif étant d'évaluer la justesse de la réponse des barreaux SBSE face à des variations modérées de concentration. Les résultats obtenus ont confirmé les conclusions précédentes : pour les composés les plus polaires, la quantité finale de pesticides accumulés sur les barreaux est fortement dépendante du scénario d'exposition, tandis que pour les pesticides les plus hydrophobes les concentrations moyennes obtenues par la passive SBSE varient peu. C'est notamment le cas des insecticides comme le chlorpyrifos éthyl, pour lesquels l'utilisation sur le terrain de la passive SBSE semble tout à fait indiquée.

Mots clés : échantillonnage passif, pesticides, pic de contamination, passive SBSE

DETECTION OF CONCENTRATION PEAKS OF PESTICIDES IN FRESHWATER BY PASSIVE SBSE
C. MARGOUM, A. LOMBARD, C. GUILLEMAIN, A. ASSOUMANI

ABSTRACT

Passive samplers can theoretically integrate fluctuating concentrations of organic micropollutants in the aquatic environment, and allow the determination of reliable estimates of average concentrations. In agricultural watersheds, most passive samplers cannot however integrate high and transient concentrations of pesticides in small rivers. Passive stir bar sorptive extraction (SBSE) is a novel and simple passive sampling technique suited for highly fluctuating micropollutant concentrations. The aim of this study was to evaluate, under controlled laboratory conditions, the response of SBSE stir bars exposed first to concentration peaks, then to low concentrations of 20 pesticides. Results show that passive SBSE allows a fast integration of the concentration peaks of the pesticides. Also, large to no elimination of the pesticides were observed for the SBSE stir bars exposed to unspiked water, whereas partial elimination to additional accumulation were observed for the SBSE stir bars plunged in spiked water. These results provide a clear insight on the behavior of passive SBSE during concentration peaks of the pesticides and its potential performances during field applications, especially for hydrophobic pesticides such as insecticides.

Key words : passive sampling, pesticides, contamination peak, passive SBSE

Abréviations

ATC	Acétochlore
ATZ	Atrazine
AZS	Azoxystrobine
CFV	Chlorfenvinphos
CPE	Chlorpyriphos éthyl
CPM	Chlorpyriphos méthyl
CTU	Chlortoluron
DCA	3,4-dichloroaniline
DFF	Di-flu-fénicanil
DMM	Diméthomorphe
FFX	Flufénoxuron
FNT	Fénitrothion
IPU	Isoproturon
LINU	Linuron
MTC	Métolachlore
NFZ	Norflurazon
PCM	Procymidone
PDMS	Polydiméthylsiloxane
SBSE	Stir Bar Sorptive Extraction
SMZ	Simazine
SPX	Spiroxamine
TBZ	Tébuconazole

1. INTRODUCTION

Le suivi et l'évaluation des niveaux de contamination des milieux aquatiques par les micropolluants organiques tels que les pesticides sont des enjeux majeurs dans les politiques de préservation du bon état chimique et écologique des masses d'eau. L'échantillonnage passif peut d'ores et déjà représenter une alternative simple et économique aux échantillonnages ponctuels et moyennés automatisés, pour la détermination de la contamination des eaux de surface par les pesticides, en particulier pour mieux évaluer les effets de plans d'actions mis en œuvre.

L'échantillonnage passif permet la détermination de concentrations moyennes de composés ciblés, intégrées sur la période d'exposition de l'échantillonneur, après un étalonnage réalisé en conditions contrôlées de laboratoire (Greenwood et al., 2007). Différents outils sont actuellement disponibles pour échantillonner des contaminants de nature et de polarités différentes. La passive SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) a été récemment développée pour détecter et quantifier les pesticides moyennement polaires à hydrophobes, pour lesquels il n'existait pas encore d'outil d'échantillonnage passif adapté (Assoumani et al., 2015; Margoum et al., 2011). Le déploiement de barreaux SBSE pendant plusieurs périodes de 7 jours dans des cours d'eau de petits bassins versants agricoles a permis de mettre en évidence les variations spatiales et temporelles des contaminations en pesticides. L'application *in situ* de cet outil est simple, permet d'abaisser les seuils de quantification et ainsi de détecter des pesticides présents à de très faibles niveaux de concentration ou dont la présence dans le milieu aquatique est fortement corrélée aux conditions hydrologiques (présence fugace en période de crue).

Les cours d'eau des petits bassins versants agricoles peuvent être soumis à de très fortes et rapides variations des niveaux de concentration en pesticides (Kreuger, 1998; Rabiet et al., 2010). L'intégration quantitative dans le temps de tels pics de contamination par les échantillonneurs passifs est très peu documentée dans la littérature.

L'objet de cette étude est donc d'évaluer en conditions contrôlées de laboratoire la réponse de la passive SBSE face à des variations de concentration d'amplitude et de durée variables (pics de contamination de quelques heures ou variations plus modérées pendant 4 jours).

2. MATERIELS ET METHODES

2.1 PESTICIDES SELECTIONNES

Vingt pesticides et métabolites de familles chimiques différentes ont été sélectionnés pour cette étude.

Tableau 1 : liste des pesticides sélectionnés et caractéristiques (<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>)

Pesticide	Abréviation	Utilisation	Log Kow	Solubilité dans eau à 20°C (mg/L)
Acétochlore	ATC	Herbicide	4.1	282
Atrazine	ATZ	Herbicide	2.6	35
Azoxystrobine	AZS	Fongicide	2.5	6.7
Chlorfenvinphos	CFV	Insecticide	3.8	145
Chlorpyriphos éthyl	CPE	Insecticide	5.0	1.1
Chlorpyriphos méthyl	CPM	Insecticide	4.3	2.7
Chlortoluron	CTU	Herbicide	2.4	74
3,4 dichloroaniline	DCA	Metab. herbi	2.7	580
Diflufénicanil	DFF	Herbicide	4.2	0.05
Dimétomorphe	DMM	Fongicide	2.7	29
Fénitrothion	FNT	Insecticide	3.3	19
Flufénoxuron	FFX	Insecticide	5.1	0.004
Isoproturon	IPU	Herbicide	2.9	70
Linuron	LINU	Herbicide	3.2	64
Métolachlore	MTC	Herbicide	3.1	530
Norflurazon	NFZ	Herbicide	2.3	34
Procyimidone	PCM	Fongicide	3.1	2.5
Simazine	SMZ	Herbicide	2.2	5.0
Spiroxamine	SPX	Fongicide	5.5	405
Tébuconazole	TBZ	Fongicide	3.7	36

Les matières actives de pesticides utilisées pour le dopage de l'eau du système expérimental ou pour l'analyse des pesticides dans l'eau et sur les barreaux SBSE sont fournies par Sigma Aldrich, Saint Quentin Fallavier, France (Fluka) et VWR, Fontenay-sous-Bois, France (Dr. Ehrenstorfer), avec des indices de pureté supérieurs à 92,5%.

2.2 THEORIE DE L'ÉCHANTILLONNAGE PASSIF

Le principe général de l'échantillonnage passif est basé sur la différence de concentration des micropolluants entre le milieu aquatique et la phase réceptrice. Il en résulte une diffusion vers la phase réceptrice. La quantité d'un micropolluant accumulé à un temps t sur un échantillonneur passif est décrite par l'Équation 1 :

$$M_s(t) = M_0 + (C_w K_{sw} V_s - M_0) \left[1 - \exp\left(-\frac{A k_0}{K_{sw} V_s} t\right) \right] \quad \text{Équation 1}$$

où M_s (ng) est la masse du micropolluant accumulé sur la phase réceptrice au temps t , M_0 la masse de micropolluant initialement présent dans l'échantillonneur, C_w (ng/L) est la concentration moyenne du micropolluant dans la phase aqueuse durant l'exposition, K_{sw} (adimensionnel) est la constante de partage du micropolluant entre la phase réceptrice et l'eau, V_s (L) est le volume de la phase absorbante, k_0 (L/j/cm²) est le coefficient de transfert de masse global, A (cm²) est l'aire de la phase absorbante et t (j) correspond au temps d'exposition.

Le terme de l'exponentielle correspond à la constante d'échange global k_e . Elle est liée au taux d'échantillonnage du système R_s (L/j) par l'Équation 2:

$$k_e = \frac{A k_0}{K_{sw} V_s} = \frac{R_s}{K_{sw} V_s} \quad \text{Équation 2}$$

En échantillonnage passif, on distingue trois régimes d'accumulation : une première phase linéaire (intégrative), une seconde intermédiaire (curvilinéaire) et une dernière phase à l'équilibre.

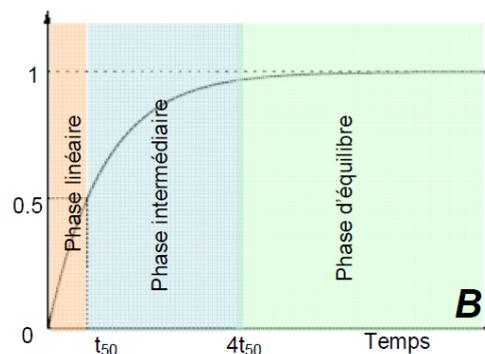


Figure 1 : cinétique d'accumulation d'un micropolluant dans un échantillonneur passif

Durant la phase linéaire, l'Équation 1 peut être simplifiée et devient (Équation 3) :

$$M_s(t) = C_w R_s t \quad \text{Équation 3}$$

Durant cette période d'accumulation linéaire, les éventuelles fluctuations de concentrations en micropolluants dans le milieu aquatique sont théoriquement intégrées par l'échantillonneur passif, avec une élimination négligeable des quantités accumulées après un pic de contamination (souvent associé à une augmentation de débit).

Cette relation est utilisée en laboratoire lors de l'étalonnage de l'échantillonneur. La concentration du composé dans l'eau (C_w) est connue et la masse du micropolluant accumulé sur le barreau est suivie en fonction du temps. Il est ainsi possible de déterminer le taux d'échantillonnage R_s de l'outil (Équation 3). Lors de l'application sur le terrain, ce taux d'échantillonnage est utilisé avec la masse de micropolluant accumulé en fin de période d'exposition M_s pour déterminer la concentration moyenne C_w du micropolluant dans le milieu échantillonné. Lorsque l'outil est exposé durant une période plus longue que la phase linéaire (accumulation curvilinéaire), il n'est plus intégratif. La formule du calcul de la concentration déduite de l'Équation 1 devient (Équation 4) :

$$C_w = \frac{M_{insitu}}{V_s K_{sw} \left(1 - \exp\left(-\frac{R_s t}{V_s K_{sw}}\right)\right)} \quad \text{Équation 4}$$

C_w (ng/L) est la concentration du micropolluant dans le milieu, M_s (ng) est la masse du micropolluant accumulé sur le barreau SBSE, V_s (L) est le volume de la phase réceptrice, K_{sw} (adimensionnel) est la constante de partage du micropolluant entre l'eau et la phase réceptrice, R_s (L/j) est le taux d'échantillonnage du micropolluant et t (j) est le temps d'exposition.

Dans ce cas, la concentration moyenne déterminée à partir de l'échantillonneur passif ne peut plus être considérée comme intégrative et sa détermination devient de fait moins juste.

Le comportement des échantillonneurs passifs face à des pics de contamination en micropolluants organiques est relativement peu documenté à ce jour (Hawker, 2010), en particulier pour les pesticides (Shaw and Mueller, 2009).

Des études préliminaires réalisées sur le terrain ont permis d'avoir une première évaluation la réponse de la passive SBSE face à des pics de concentration en pesticides (Assoumani et al., 2013). Des études en conditions contrôlées de laboratoire sont néanmoins nécessaires afin de confirmer les premiers résultats et d'élargir la gamme des pesticides étudiés.

L'objectif de cette étude est de simuler des variations importantes de concentration en pesticides et d'évaluer dans quelle mesure la passive SBSE permet de prendre en compte ces pics de contamination. Une deuxième partie du travail est axée sur la détermination de la justesse des concentrations moyennes obtenues avec la passive SBSE soumise à des variations de concentrations plus modérées et plus longues.

2.3 ECHANTILLONNEURS PASSIFS ET ANALYSES

Les barreaux SBSE (de longueur 20 mm et avec une épaisseur de film de 1 mm, pour un volume de polydiméthylsiloxane de 126 μ L) ont été fournis par Gerstel (Mülheim a/d Ruhr, Allemagne). Les barreaux sont placés dans des sacs de déploiement grillagés en plastique (ballotins), afin d'être utilisés conformément au déploiement *in situ*. Après exposition, les barreaux SBSE subissent une désorption chimique par ultrasons et une étape de décontamination/conditionnement telles que décrites par (Margoum et al., 2013).

La détermination des concentrations en pesticides dans les échantillons d'eau (par injection directe) et dans les barreaux SBSE est réalisée par UHPLC-ESI(+)-MS/MS (UHPLC Shimadzu Nexera LC30C couplée à un spectromètre de masse triple quadripôle API4000, AB Sciex). Le diuron deutéré D6 est utilisé comme étalon interne pour la quantification.

2.4 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

L'étude présentée dans ce rapport repose sur 3 expériences différentes pour évaluer (i) l'intégration des pics de concentrations en pesticides par les barreaux SBSE et l'élimination potentielle des pesticides préalablement accumulés et (ii) la justesse de la concentration moyenne obtenue à partir de la masse de pesticides accumulés sur les barreaux (Tableau 2).

Tableau 2 : descriptif des 3 expériences réalisées

N° expérience	Objectifs
1	Fort pic de contamination (accumulation pendant 2h, 4h et 6h) et suivi, pendant 7 jours, des masses de pesticides accumulés sur les barreaux plongés dans l'eau non dopée
2	Fort pic de contamination (accumulation pendant 2h, 4h et 6h) et suivi, pendant 7 jours, des masses de pesticides accumulés sur les barreaux plongés dans l'eau faiblement dopée en pesticides
3	Détermination de concentrations moyennes dans des contextes de variations de concentration en pesticides modérées (sur 4 jours)

Le système expérimental consiste en une série d'aquariums en verre remplis d'eau potable dopée avec les 20 pesticides à une concentration définie. Pour maintenir les niveaux de concentration stables pendant toute la durée des expériences, l'eau est

renouvelée continuellement par une solution aqueuse de pesticides à l'aide de pompes immergées et de rampes de diffusion devant lesquelles sont positionnés les barreaux SBSE (Figure 2). Chacun des aquariums est maintenu à une température de 20 °C grâce à un système de bains thermostatés. De plus, dans chaque aquarium, le courant est maintenu constant à 20 cm/s grâce au système de pompes immergées et de rampes en verre munies de buses.

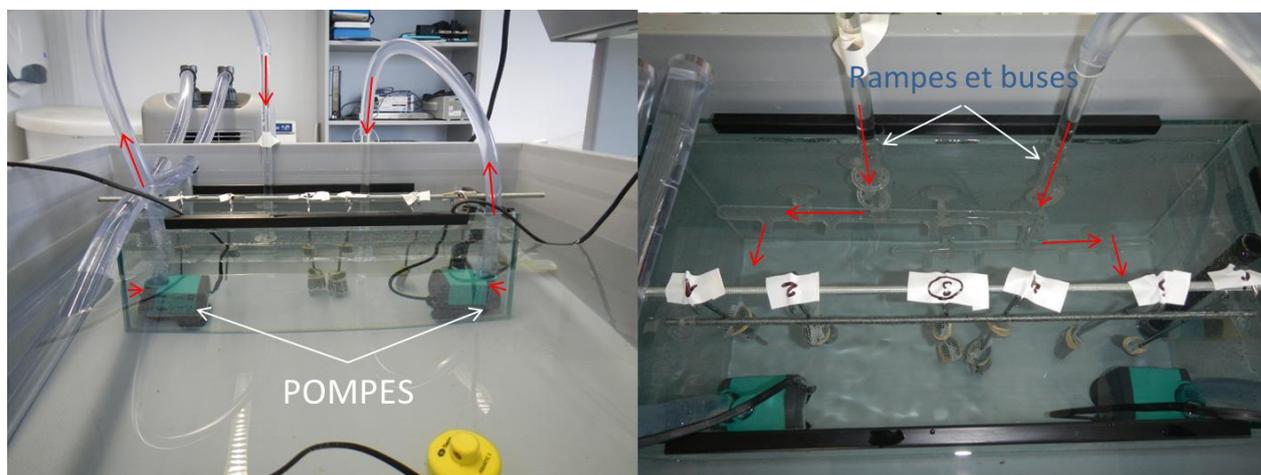


Figure 2 : vues de face et de dessus du montage de l'expérience 1 ; les flèches rouge indiquent la circulation de l'eau

2.4.1 EXPERIENCE N°1 : PIC DE CONTAMINATION SUIVI D'UNE ELIMINATION DANS DE L'EAU NON DOPEE

Pour estimer la réactivité des barreaux face à un pic de concentration en pesticides, trois séries de barreaux SBSE (n = 10 par série) sont plongées dans un aquarium qui contient de l'eau dopée avec les pesticides d'intérêt à fortes concentrations (niveau de concentration 10C correspondant de 2 à 800 µg/L suivant les pesticides, cf. ANNEXE 1). Trois niveaux d'accumulation sur les barreaux sont étudiés à raison d'une série de barreaux pour chaque niveau (Figure 3) en accumulant les pesticides à 10C pendant 2h, 4h ou 6h. Les temps d'exposition relativement courts qui ont été choisis pour cette expérience sont représentatifs de durées de crues dans des petits bassins versants agricoles réactifs (Lennartz et al., 1997; Rabiet et al., 2010).

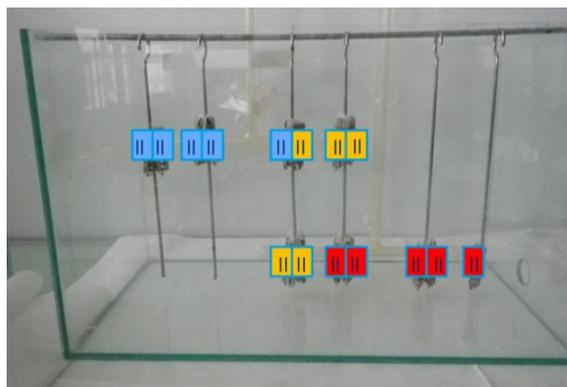


Figure 3 : aquarium de simulation des pics de concentration à 10C, les différentes couleurs représentent les différents temps d'exposition des barreaux : 2 h, 4 h et 6 h.

Des échantillons d'eau sont collectés pour analyse en injection directe à $t=0$ puis toutes les 15 minutes pendant les 6 heures du pic de contamination pour vérifier la stabilité de la concentration de chaque pesticide dans l'eau.

A la fin de la simulation d'un niveau de pic de concentration, les 10 barreaux concernés sont retirés de l'aquarium. Pour chaque série, un triplicat est conservé pour déterminer la quantité de pesticides accumulés dans les barreaux à la fin de chaque pic de concentration.

Les 7 autres barreaux de chacune des séries sont plongés dans 3 aquariums différents alimentés en continu avec de l'eau du robinet (renouvellement 6 fois par jour du volume total de chaque aquarium grâce à une pompe péristaltique).

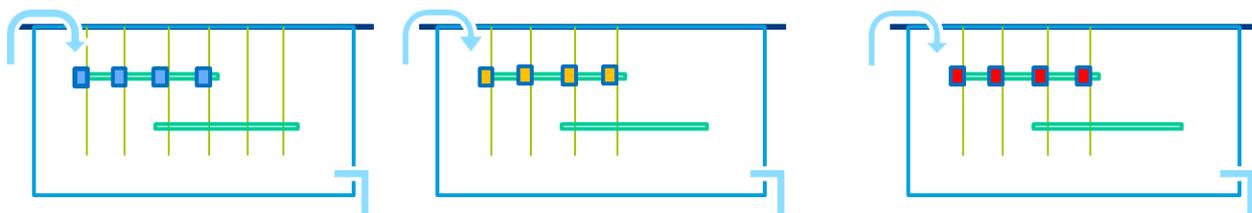


Figure 4 : schémas de principe de fonctionnement des aquariums pour le suivi de l'élimination en système ouvert

La cinétique d'élimination des pesticides est suivie en prélevant un barreau par jour pendant 7 jours.

2.4.2 EXPERIENCE N°2 : PIC DE CONTAMINATION SUIVI D'UNE ELIMINATION DANS DE L'EAU FAIBLEMENT DOPEE EN PESTICIDES

La première partie de l'expérience n°2 (pics de contamination de différentes durées) est similaire à l'expérience n°1, mais la cinétique d'élimination s'effectue en plongeant les 3 séries de barreaux dans de l'eau faiblement contaminée en pesticides de niveau 1C. Pour cette partie de l'expérience n°2, la solution de renouvellement de l'eau dopée pour les 3

aquariums est préparée en continu dans une fiole intermédiaire qui sert de chambre de mélange, avant distribution dans les 3 aquariums.

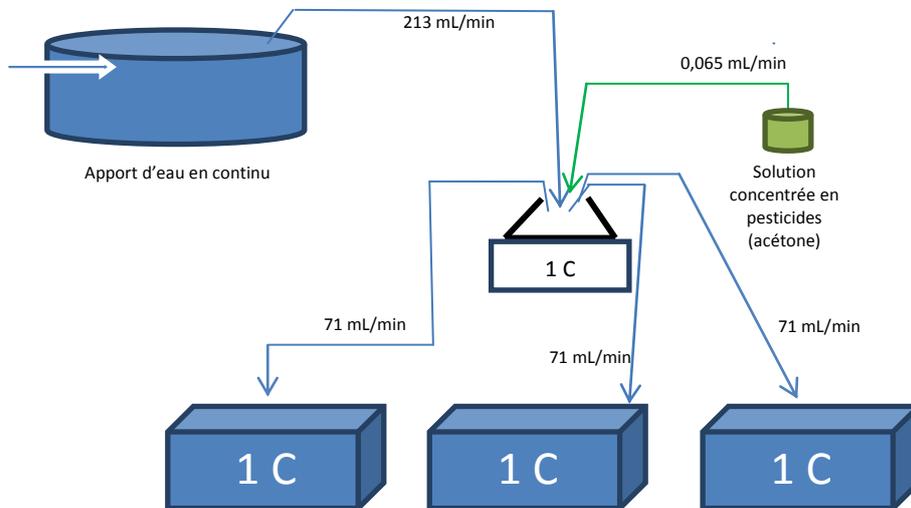


Figure 5 : montage pour le renouvellement en continu de l'eau faiblement dopée dans les aquariums (expérience n°2, partie élimination)

2.4.3 EXPERIENCE N°3 : VARIATIONS MODEREES DE CONCENTRATION POUR EVALUER LA JUSTESSE DE LA REPOSE DES PASSIVE SBSE

Avec cette troisième expérience nous souhaitons déterminer, pour chacun des scénarios, la concentration moyenne d'exposition en utilisant la masse des pesticides accumulés dans les barreaux au bout de 4 jours, et la comparer avec la concentration théorique moyenne durant la période d'exposition. Pour cela, 5 scénarios d'exposition des barreaux à concentration moyenne identique (1C) et 2 scénarios témoins (0C et 2C), d'une durée de 4 jours, ont été mis en œuvre (Tableau 3). Pour chaque scénario, 6 barreaux SBSE sont utilisés. Selon le scénario, les barreaux sont exposés à des concentrations constantes (0C, 1C ou 2C) ou variables (mais toujours avec une concentration moyenne théorique de 1C, sauf pour le scénario 3) durant les 4 jours. La cinétique d'accumulation des pesticides sur les barreaux est suivie en prélevant 1 barreau par jour et un triplicat de barreaux le dernier jour.

Tableau 3 : scénarios d'exposition des barreaux SBSE (expérience n°3)

N° scénario	J1	J2	J3	J4
1	[0C]	[0C]	[0C]	[0C]
2	[1C]	[1C]	[1C]	[1C]
3	[2C]	[2C]	[2C]	[2C]
4	[0C]	[0C]	[2C]	[2C]
5	[2C]	[2C]	[0C]	[0C]
6	[2C]	[0C]	[2C]	[0C]
7	[0C]	[1C]	[1C]	[2C]

Le montage utilisé pour cette expérience (Figure 6) est composé de 3 aquariums remplis d'eau du robinet non dopée (0C) ou dopée à 1C ou 2C. Des barreaux sont plongés en continu pendant les 4 jours dans chacun des 3 aquariums pour servir de témoins (cf. scénarios 1, 2 et 3 du Tableau 3) et d'autres sont immergés successivement dans les aquariums en fonction du scénario choisi (scénarios 4 à 7 du Tableau 3). Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles des expériences n°1 et 2.

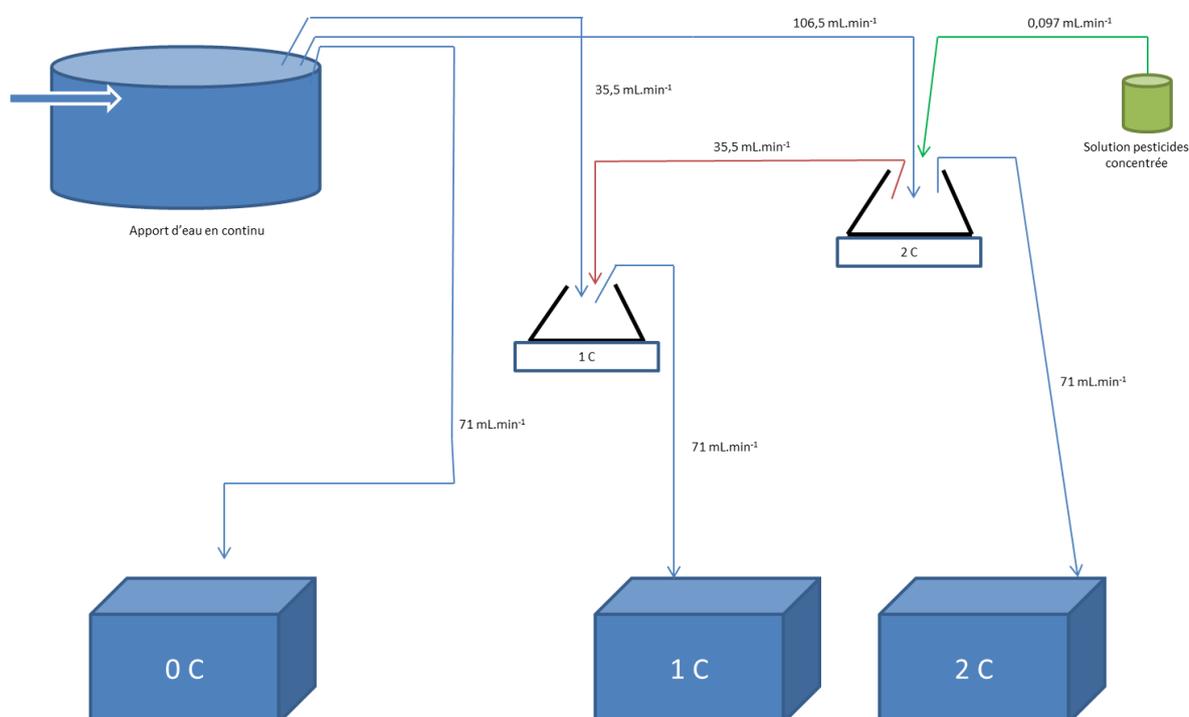


Figure 6 : montage de l'expérience n° 3, avec les 3 niveaux de concentrations en pesticides (0C, 1C ou 2C)

De l'eau du robinet est apportée dans un récipient de 30 L équipé d'une surverse. Cette eau est ensuite envoyée soit directement vers l'aquarium 0 C soit vers les fioles de mélange grâce à des pompes péristaltiques : l'une fonctionne à un débit de 35,5 mL/min et l'autre à un débit de 71 mL/min. L'apport d'eau dans la fiole de mélange 2 C à un débit de 106,5 mL/min est obtenu grâce à l'utilisation de ces deux pompes. Le transport de l'eau contaminée en pesticides jusqu'aux aquariums est également rendu possible grâce à ces pompes. Une troisième pompe (97 µL/min) est exclusivement utilisée pour l'apport de la solution concentrée vers le flacon 2 C. Une dilution au ½ est réalisée dans la fiole de mélange 1 C pour alimenter l'aquarium 1 C. Dans chaque aquarium, les barreaux sont placés en face de buses assurant un courant de 20 cm/s. Les barreaux, contenus dans des ballotins, sont maintenus à hauteur des buses grâce à des tiges sur lesquelles les ballotins sont fixés. Les concentrations dans l'eau sont vérifiées par injection directe et dosage en UHPLC-MS/MS.

3. RESULTATS

3.1 CINETIQUES D'ACCUMULATION ET DE DESORPTION (EXPERIENCES N° 1 ET 2)

3.1.1 ACCUMULATION PENDANT LE PIC DE CONTAMINATION

Les niveaux de concentration dans l'eau ont été suivis de manière fine (prélèvements toutes les 15 minutes pendant les 6 heures) pour les 2 expériences. Les valeurs des concentrations sont reportées en ANNEXE 2. Les coefficients de variation (n=25 mesures) sont inférieurs à 20% sauf pour 5 pesticides parmi les plus hydrophobes (CPE, CPM, FNT, FFX et SPX pour l'expérience n°2) dont la stabilité des concentrations est plus difficile à maintenir (adsorption sur les parois du montage expérimental).

Les cinétiques d'accumulation des 20 pesticides sur les barreaux SBSE ont été déterminées pendant les 6 heures du pic de contamination (expériences n° 1 et 2). Les courbes (masse moyenne accumulée sur chaque triplicat de barreaux en fonction du temps d'exposition) ont été tracées pour chaque pesticide.

Sur l'ensemble des 20 molécules étudiées, nous observons deux types d'accumulation :

- une accumulation linéaire sur les 6 heures pour 6 composés (exemple du chlorpyriphos éthyl, Figure 7). Dans le cas de ces composés (chlorpyriphos éthyl, chlorpyriphos méthyl, diflufénicanil, flufénoxuron, fénitrothion, spiroxamine), l'accumulation est directement proportionnelle à la durée d'exposition. Il s'agit majoritairement des composés les plus hydrophobes (log Kow élevé), qui ont donc une forte affinité pour la phase réceptrice des barreaux SBSE (PDMS) également hydrophobe.

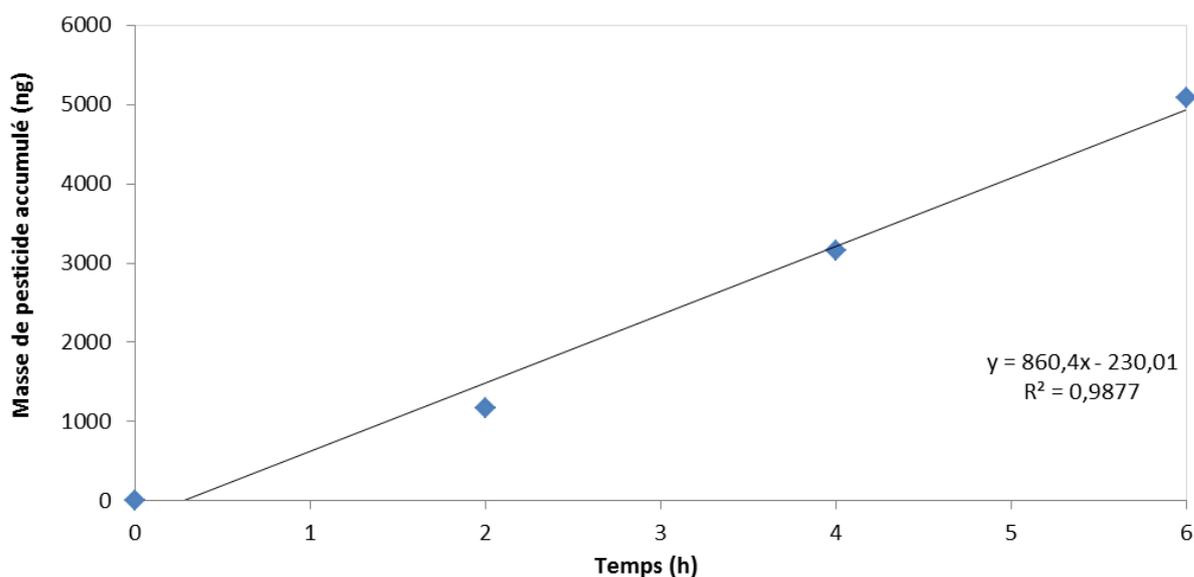


Figure 7 : cinétique d'accumulation linéaire du chlorpyriphos éthyl pendant le pic de 6 h

- une accumulation curvilinéaire (exemple de l'azoxystrobine, Figure 8), pour les 14 autres pesticides. Il s'agit des composés les moins hydrophobes ayant donc, par définition, une affinité moindre pour le PDMS. La forme de la courbe pourrait s'expliquer par une possible saturation de la phase réceptrice due aux concentrations de travail, supérieures aux valeurs environnementales, ou à l'atteinte d'un état d'équilibre. La réalisation d'isothermes permettrait de lever cette ambiguïté. Ces niveaux de concentration ont été sélectionnés afin de pouvoir suivre la concentration des pesticides dans l'eau par analyse UHPLC-MS/MS en injection directe, sans étape de préconcentration.

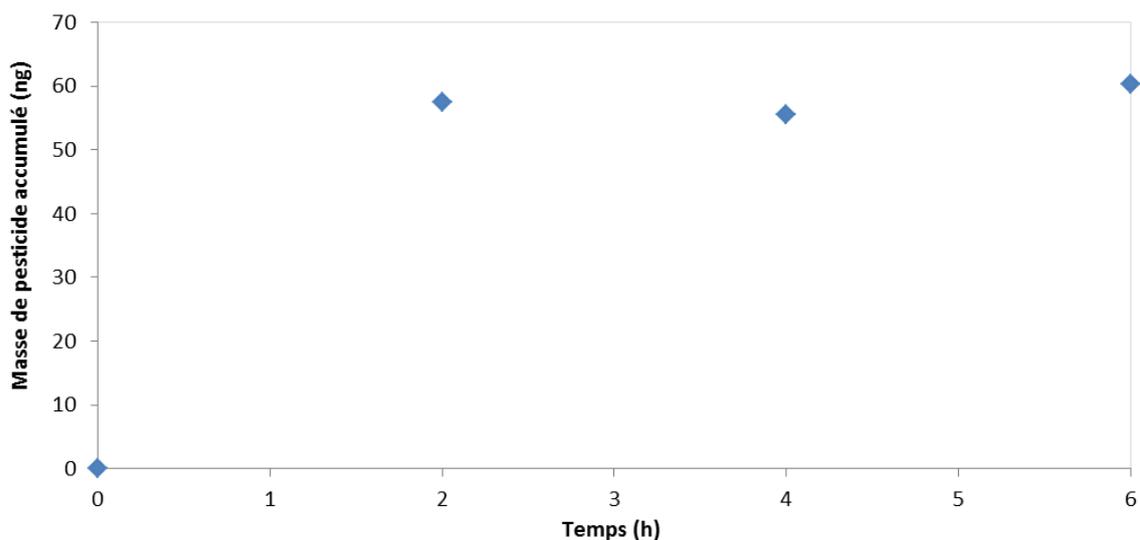


Figure 8 : cinétique d'accumulation curvilinéaire de l'azoxystrobine pendant le pic de 6 h

Deux informations principales peuvent être déduites de cette expérience d'accumulation. D'une part, nous avons confirmé que les barreaux SBSE sont des échantillonneurs très réactifs car, pour toutes les molécules étudiées, dès 2 heures nous observons une intégration du pic de contamination. D'autre part, la passive SBSE permet un échantillonnage intégratif dans un contexte de pic de concentration, assurément pour les pesticides les plus hydrophobes et possiblement pour les pesticides les plus polaires si l'on s'approche des concentrations environnementales (cette hypothèse reste néanmoins à confirmer par des expérimentations).

3.1.2 ELIMINATION EN EAU NON DOPEE (EXPERIENCE N°1)

Le suivi de l'élimination des pesticides accumulés sur les barreaux a été réalisé en prélevant un barreau SBSE par jour pour chaque type d'exposition initiale (2 h, 4 h, 6 h).

Trois types de comportements sont observés pour les 20 pesticides en eau non contaminée.

- une élimination rapide et totale pour 16 pesticides :

Parmi les 20 composés testés, 16 pesticides s'éliminent totalement durant les 7 jours qui suivent le pic de concentration (exemple de l'acétochlore sur la Figure 9).

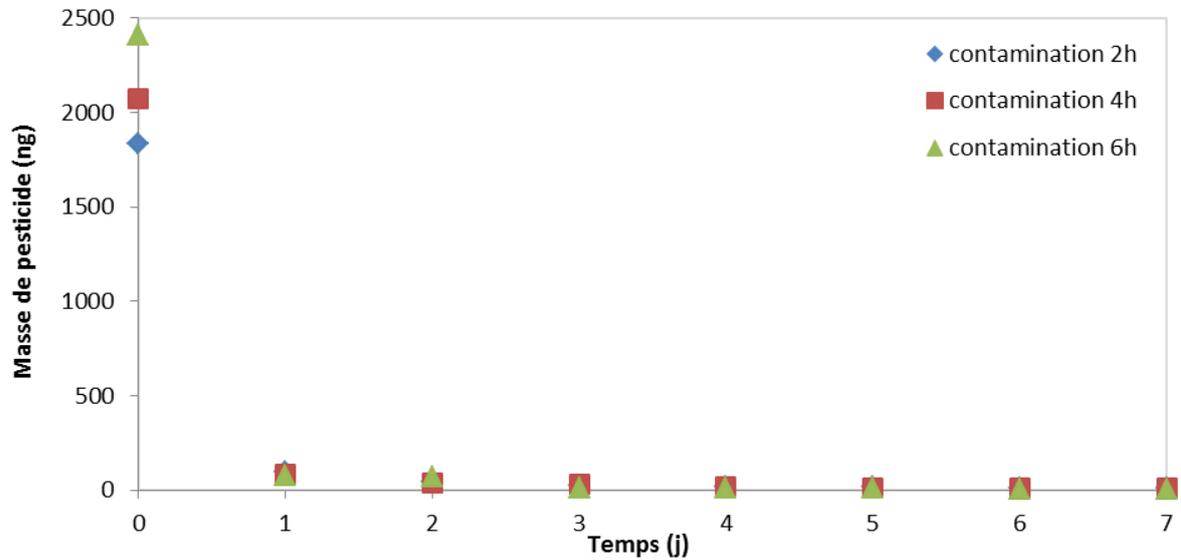


Figure 9 : cinétiques d'élimination de l'acétochlore accumulé sur les barreaux SBSE exposés à un pic de concentration pendant 2 h, 4 h et 6 h

- une élimination partielle pour 1 pesticide :

Seul le diflufénicanil s'élimine partiellement des barreaux SBSE (Figure 10) :

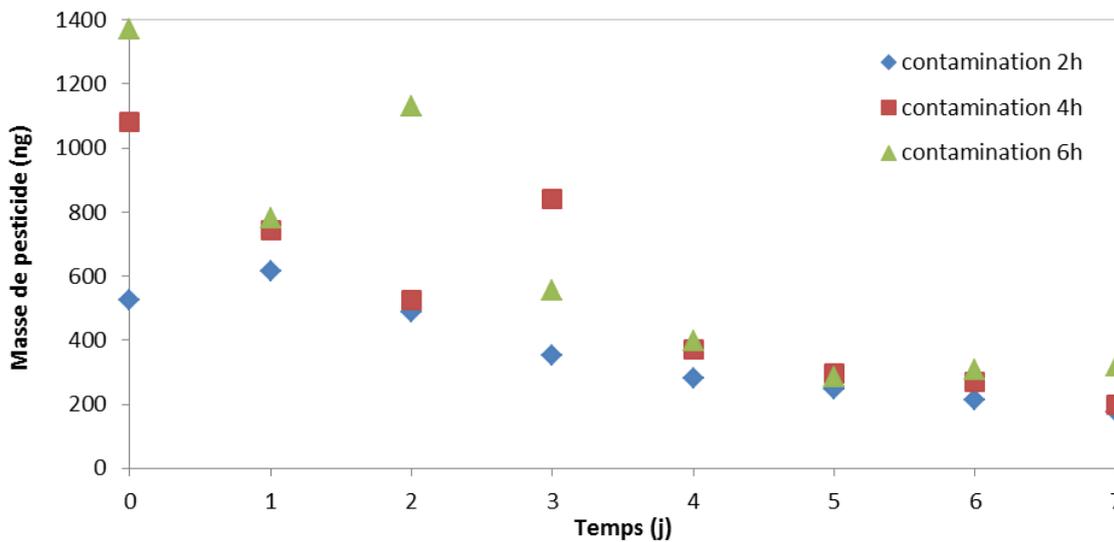


Figure 10 : cinétiques d'élimination du diflufénicanil accumulé sur les barreaux SBSE exposés à un pic de concentration pendant 2 h, 4 h et 6 h

- aucune élimination pour 3 pesticides :

C'est le cas de trois pesticides : spiroxamine, flufénoxuron et chlorpyrifos éthyl (exemple, Figure 11).

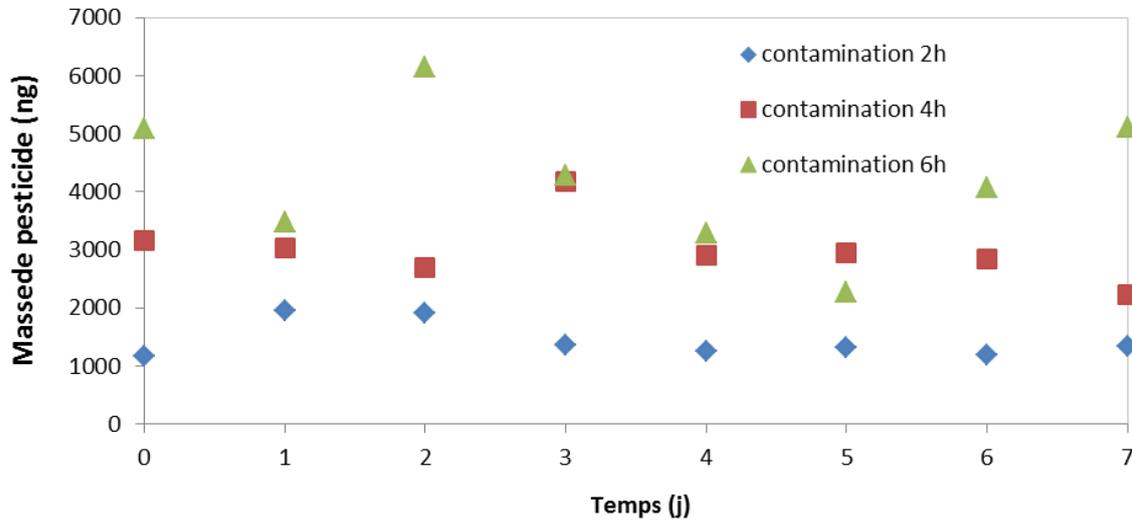


Figure 11 : cinétiques d'élimination du chlorpyrifos éthyl accumulé sur les barreaux SBSE exposés à un pic de concentration pendant 2 h, 4 h et 6 h

Ces résultats montrent que, pour la plupart des pesticides, le contexte d'élimination (concentration en pesticides nulle dans le milieu aqueux) entraîne une perte presque totale de l'information collectée lors du pic de concentration. De façon générale, c'est le cas des composés les plus hydrophiles.

Pour déterminer la concentration moyenne en pesticides dans l'eau dans chaque contexte expérimental, nous avons pris en compte la durée du pic de concentration (2 h, 4 h ou 6 h) et les 7 jours dans l'eau (Équation 5).

$$C_{\text{moy}} = \frac{C_{\text{pic}} \times t_{\text{pic}} + t_{\text{élim}} \times C_{\text{élim}}}{t_{\text{pic}} + t_{\text{élim}}} \quad \text{Équation 5}$$

où C_{moy} (ng/L) est la concentration calculée théorique attendue dans l'eau au bout des 7 jours, C_{pic} (ng/L) est la concentration moyenne dans l'eau sur la durée d'exposition au pic, t_{pic} la durée du pic (j) correspond au temps d'exposition des barreaux aux fortes concentrations de pesticides (i.e. pendant le pic), $t_{\text{élim}}$ (j) représente la durée de la période d'exposition en eau propre et $C_{\text{élim}}$ (ng/L) la concentration moyenne dans l'eau durant cette même période d'élimination en eau propre.

La valeur C_{moy} à J7 est ensuite comparée à la valeur expérimentale C_w (ng/L). Le ratio entre les 2 valeurs exprimé en pourcentage est indiqué dans le Tableau 4.

Le Tableau 4 montre que pour tous les pesticides étudiés, sauf la procymidone, le fénitrothion, le chlorpyrifos éthyl, le chlorpyrifos méthyl et le flufénoxuron la concentration moyenne à 7 jours C_w ne dépend pas du temps d'exposition des barreaux au cours du pic de concentration. En effet, pour un même pesticide, quel que soit ce temps d'exposition au pic de concentration, la valeur de concentration C_w est du même ordre de grandeur.

La comparaison des valeurs théoriques (C_{moy}) et expérimentales (C_w) pour les différentes durées de pics indique une meilleure adéquation pour la plus faible durée de 2h. Pour les pesticides polaires, l'exposition des barreaux SBSE durant le pic de concentration a entraîné une saturation de la phase de PDMS ou l'atteinte d'un équilibre rapide. Ainsi, les quantités de pesticides accumulés au bout de 2 h sont proches de celles des pesticides accumulés pour une plus longue période de 4 h ou 6 h, alors que pour ces derniers cas, les masses de pesticides accumulées auraient dû être respectivement 2 et 3 fois plus élevées. Les pesticides pour lesquels le ratio entre C_{moy} et C_w est le plus proche de 100% sont ceux qui s'éliminent le moins (spiroxamine, chlorpyrifos éthyl, flufénoxuron).

Les résultats de l'expérience 1 permettent de mieux appréhender l'impact des conditions de contamination et de la nature des pesticides sur la réponse des barreaux SBSE en tant qu'échantillonneurs passifs.

Tableau 4 : concentrations théoriques et moyennes expérimentales obtenues dans l'expérience 1

Pesticide	Suite au pic de contamination de 2h			Suite au pic de contamination de 4h			Suite au pic de contamination de 6h		
	C _{moy} à J7 (ng/L)	C _w à J7 (ng/L)	ratio (%)	C _{moy} à J7 (ng/L)	C _w à J7 (ng/L)	ratio (%)	C _{moy} à J7 (ng/L)	C _w à J7 (ng/L)	ratio (%)
Acétochlore	901	53	6	1855	59	3	2833	24	1
Atrazine	26	8,0	31	53	11	21	79	6,8	9
Azoxystrobine	154	55	36	311	78	25	464	69	15
Chlorfenvinphos	296	8,7	3	625	11	2	976	5,1	1
Chlorpyriphos éthyl	107	157	147	260	101	101	471	602	128
Chlorpyriphos méthyl	751	276	37	1664	299	18	2684	658	25
Chlortoluron	110	25	23	223	35	16	3332	24	1
3,4 dichloroaniline	2185	50	2	1434	34	2	686	26	4
Diflufénicanil	60	35	58	133	40	30	213	64	30
Dimétomorphe	101	34	34	205	51	25	308	53	17
Fénitrothion	608	110	18	1551	98	6	2758	58	2
Flufénoxuron	220	74	34	445	223	50	652	347	53
Isoproturon	234	91	39	473	134	28	702	100	14
Linuron	268	16	6	554	19	3	843	8,2	1
Métolachlore	9,4	1,2	13	19	1,2	6	29	0,6	2
Norflurazon	406	187	46	819	255	31	1221	203	17
Procymidone	1022	336	33	2156	208	10	3460	75	2
Simazine	5,2	2,2	42	11	2,9	26	16	1,9	12
Spiroxamine	29	37	128	66	91	138	106	99	93
Tébuconazole	66	26	39	134	35	26	198	24	12

3.1.3 ELIMINATION EN EAU FAIBLEMENT DOPEE (EXPERIENCE N° 2)

Le suivi de l'élimination des pesticides accumulés sur les barreaux a été réalisé en prélevant un barreau SBSE par jour pour chaque niveau d'accumulation (2 h, 4 h, 6 h). Les valeurs des concentrations en pesticides mesurées dans l'eau sont présentées en ANNEXE 3.

Trois comportements différents se distinguent :

- une élimination des pesticides accumulés dans les barreaux pour 5 pesticides :

La Figure 12 illustre ce type de comportement pour l'acétochlore. Malgré la présence de pesticides dans l'eau, les barreaux perdent rapidement une partie importante de la quantité accumulée durant le pic de concentration (75 % pour l'acétochlore). Quatre autres pesticides ont le même comportement : 3,4-dichloroaniline, linuron, métolachlore, et procymidone. Néanmoins, les masses de pesticides quantifiés sur les barreaux au bout des 7 jours de l'expérience n°2 sont plus importantes que celles obtenues à la fin de l'expérience n°1 en eau propre. Dans les cas de l'expérience n°2, ces masses plus importantes sont à l'équilibre avec les concentrations de pesticides dans l'eau. On voit également que la durée d'exposition initiale au pic de concentration, et donc la masse de pesticides présents sur les barreaux SBSE, n'a pas d'impact sur la masse de pesticides quantifiée au bout de 7 jours.

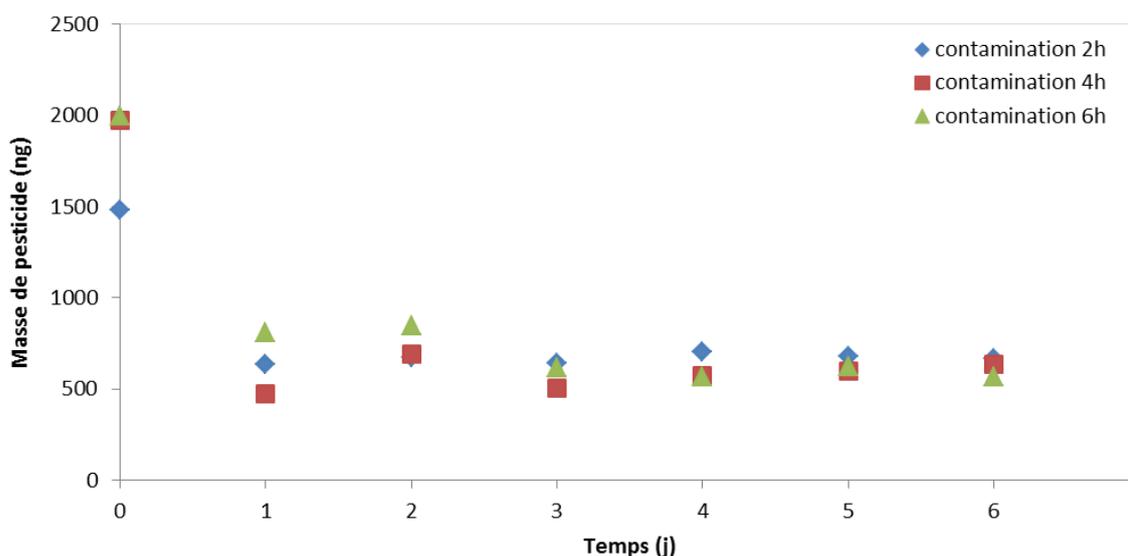


Figure 12 : cinétiques d'élimination dans l'eau faiblement contaminée de l'acétochlore accumulé sur les barreaux SBSE exposés à un pic de concentration pendant 2 h, 4 h et 6 h

- une conservation de la masse de pesticide accumulé lors du pic de concentration pour 12 pesticides

Douze composés ne s'éliminent pas au cours des 7 jours (cas de l'atrazine, Figure 13). Il s'agit des pesticides pour lesquels il est possible que la phase de PDMS ait été saturée ou que l'équilibre ait été atteint à la suite du pic de concentration. Le phénomène observé

s'expliquerait donc par des concentrations de pesticides dans l'eau suffisamment élevées pour qu'il n'y ait pas d'élimination, mais aucune accumulation supplémentaire ne serait possible en raison de la saturation de la phase de PDMS.

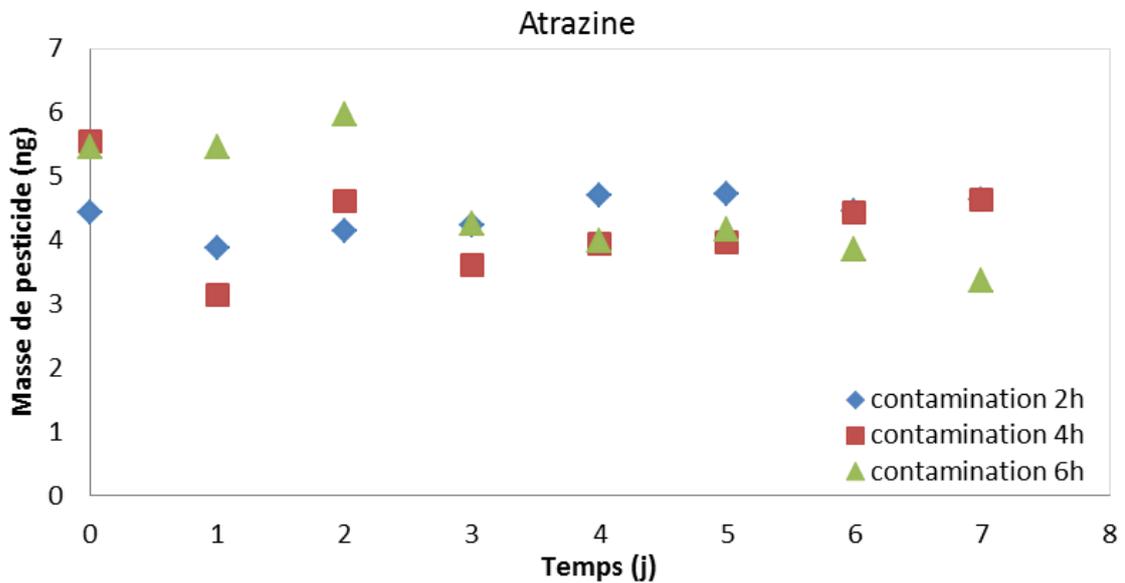


Figure 13 : cinétiques d'élimination dans l'eau faiblement contaminée de l'atrazine accumulée sur les barreaux SBSE exposés à un pic de contamination pendant 2 h, 4 h et 6 h

- une accumulation supplémentaire à celle réalisée durant le pic de concentration pour 3 pesticides

Pour 3 pesticides (spiroxamine, flufénoxuron, chlorpyriphos éthyl), une accumulation supplémentaire a été observée au cours des 7 jours de mise en contact avec l'eau légèrement dopée. Le comportement du chlorpyriphos éthyl est présenté à titre d'exemple dans la Figure 14. Ces résultats confirment ceux acquis lors de la phase d'accumulation puisque ce sont des composés dont l'accumulation au cours des 6 h était linéaire. La phase de PDMS présente ainsi une importante capacité d'accumulation de ces pesticides dans un contexte de pic de concentration court mais également d'exposition plus longue durée (7 jours).

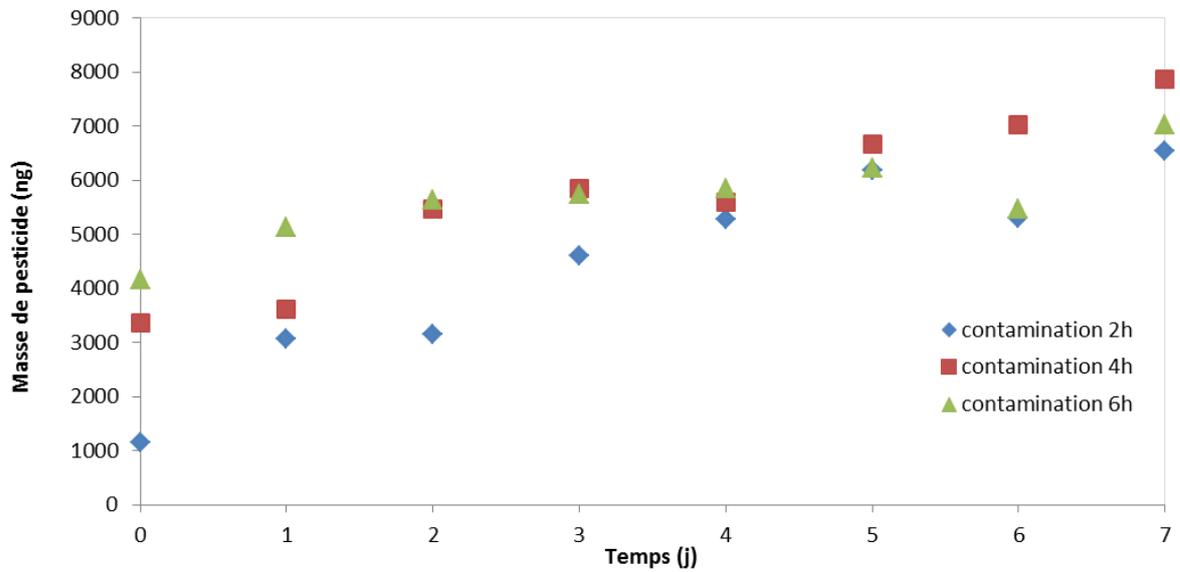


Figure 14 : cinétiques d'élimination dans l'eau faiblement contaminée du chlorpyrifos éthyl accumulé sur les barreaux SBSE exposés à un pic de concentration pendant 2 h, 4 h et 6 h

D'un point de vue quantitatif, les mêmes calculs que pour les résultats de l'expérience n°1 ont été appliqués pour obtenir les concentrations théoriques C_{moy} , expérimentales C_w et les ratios. Les résultats obtenus lors de l'expérience n°2 confirment ceux de l'expérience n°1 (Tableau 4 et Tableau 5)

Tableau 5 : concentrations théoriques et expérimentales obtenues dans l'expérience n°2

Pesticide	Suite au pic de contamination de 2h			Suite au pic de contamination de 4h			Suite au pic de contamination de 6h		
	C _{moy} à J7 (ng/L)	C _w à J7 (ng/L)	ratio (%)	C _{moy} à J7 (ng/L)	C _w à J7 (ng/L)	ratio (%)	C _{moy} à J7 (ng/L)	C _w à J7 (ng/L)	ratio (%)
Acétochlore	40315	3502	9	43660	3351	8	49187	2681	5
Atrazine	1062	82	8	1161	82	7	1308	60	5
Azoxystrobine	4012	430	11	4394	408	9	5011	334	7
Chlorfenvinphos	11634	149	1	12763	151	1	14782	124	1
Chlorpyriphos éthyl	5323	6557	123	5958	7791	131	6277	6863	109
Chlorpyriphos méthyl	36255	6150	17	39412	7059	18	39847	5415	14
Chlortoluron	4693	354	8	5118	343	7	5653	264	5
3,4 dichloroaniline	28982	3222	11	31948	3432	11	35815	2761	8
Diflufénicanil	2259	235	10	2555	228	9	2914	195	7
Dimétomorphe	4226	407	10	4638	382	8	5162	308	6
Fénitrothion	67311	4251	6	69985	4508	6	78448	3050	4
Flufénoxuron	16948	20297	120	19098	19401	102	21121	19084	90
Isoproturon	8587	706	8	9350	675	7	10360	563	5
Linuron	7657	658	9	8298	652	8	9272	479	5
Métolachlore	613	52	8	667	50	7	749	38	5
Norflurazon	16042	1840	11	17531	1765	10	18731	1409	8
Procymidone	75979	11682	15	80466	12025	15	83662	9474	11
Simazine	373	29	8	409	29	7	456	23	5
Spiroxamine	1106	1833	165	1273	1836	144	1420	1460	103
Tébuconazole	2569	200	8	2801	197	7	3165	159	5

L'évolution de la contamination des barreaux lors de l'étape d'élimination des 2 expériences est synthétisée, pour chaque pesticide, dans le Tableau 6.

Tableau 6 : comportement des pesticides lors de la phase d'élimination en eau propre non dopée (expérience n°1) ou faiblement dopée (expérience n°2). (↓: indique une forte élimination du pesticide initialement accumulé sur le barreau SBSE, ↘ : indique une élimination modérée du pesticide, → : indique une stabilité de la quantité accumulée sur le barreau, ↗ : indique une augmentation de la quantité de pesticide accumulée sur le barreau)

Pesticide	Expérience n°1 (eau propre)	Expérience n°2 (eau contaminée)
Acétochlore	↓	↘
Atrazine	↓	→
Azoxystrobine	↓	→
Chlorfenvinphos	↓	→
Chlorpyriphos éthyl	→	↗
Chlorpyriphos méthyl	↓	→
Chlortoluron	↓	→
3,4 dichloroaniline	↓	↘
Diflufénicanil	↘	→
Dimétomorphe	↓	→
Fénitrothion	↓	→
Flufénoxuron	→	↗
Isoproturon	↓	→
Linuron	↓	↘
Métolachlore	↓	↘
Norflurazon	↓	→
Procymidone	↓	↘
Simazine	↓	→
Spiroxamine	→	↗
Tébuconazole	↓	→

3.2 EVALUATION DE LA JUSTESSE DE LA PASSIVE SBSE FACE A DES VARIATIONS DE CONCENTRATIONS (EXPERIENCE N° 3)

La troisième expérience a permis d'évaluer la justesse de la réponse des passive SBSE face à des variations modérées de concentrations en pesticides. Les valeurs des concentrations en pesticides mesurées dans l'eau des différents aquariums dopés à 1C ou 2C sont reportées en ANNEXE 4.

Différents types d'accumulation ont été observés selon les pesticides et les scénarios d'exposition (ANNEXE 5). Pour chaque pesticide et chaque scénario, les concentrations théoriques et expérimentales sont reportées dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** La justesse est exprimée par le calcul du ratio en % entre ces 2 concentrations. Un ratio de 100 indique que la valeur théorique et la valeur expérimentale sont identiques. Plus le ratio s'éloigne de 100, moins la valeur de la concentration expérimentale est juste.

Tableau 7 : concentrations expérimentales et théoriques obtenues pour les différents scénarios (2 à 7) de l'expérience n° 3

Pesticide	Scénario 2			Scénario 3			Scénario 4		
	C _{moy} à J4 (ng/L)	C _w à J4 (ng/L)	ratio (%)	C _{moy} à J4 (ng/L)	C _w à J4 (ng/L)	ratio (%)	C _{moy} à J4 (ng/L)	C _w à J4 (ng/L)	ratio (%)
Acétochlore	22365	19675	88	46916	29462	63	23458	30611	130
Atrazine	563	548	97	1165	818	70	583	687	118
Azoxystrobine	2133	2041	96	4643	3230	70	2322	2443	105
Chlorfenvinphos	6575	5915	90	14925	8067	54	7463	8013	107
Chlorpyriphos éthyl	1467	1520	104	4006	1438	36	2003	2672	133
Chlorpyriphos méthyl	12801	13275	104	29077	16129	55	14538	23232	160
Chlortoluron	1809	1851	102	4708	2958	63	2354	2292	97
3,4 dichloroaniline	5068	4447	88	20171	14677	73	10086	16344	162
Diflufénicanil	1043	1019	98	2333	1061	45	1166	1607	138
Dimétomorphe	2057	1784	87	4381	2445	56	2190	2101	96
Fénitrothion	32366	29858	92	65225	52130	80	32613	48332	148
Flufénoxuron	2089	1995	96	10762	2785	26	5381	4045	75
Isoproturon	4286	4241	99	9177	6915	75	4589	5225	114
Linuron	4420	4272	97	9082	6789	75	4541	6456	142
Métolachlore	281	258	92	606	358	59	303	372	123
Norflurazon	8340	8416	101	17958	13475	75	8979	10079	112
Procymidone	37260	32621	88	60242	52503	87	30121	52642	175
Simazine	260	260	100	541	406	75	270	337	124
Spiroxamine	344	352	102	855	396	46	427	547	128
Tébuconazole	1422	1252	88	3099	1642	53	1550	1454	94

Pesticide	Scénario 5			Scénario 6			Scénario 7		
	C _{moy} à J4 (ng/L)	C _w à J4 (ng/L)	ratio (%)	C _{moy} à J4 (ng/L)	C _w à J4 (ng/L)	ratio (%)	C _{moy} à J4 (ng/L)	C _w à J4 (ng/L)	ratio (%)
Acétochlore	23458	2000	9	23458	1816	8	22911	27487	120
Atrazine	583	336	58	583	277	48	573	598	104
Azoxystrobine	2322	1245	54	2322	1061	46	2227	2254	101
Chlorfenvinphos	7463	3566	48	7463	2307	31	7019	6547	93
Chlorpyriphos éthyl	2003	2244	112	2003	2088	104	1735	1407	81
Chlorpyriphos méthyl	14538	10835	75	14538	10598	73	13670	14813	108
Chlortoluron	2354	1128	48	2354	956	41	2081	2173	104
3,4 dichloroaniline	10086	662	7	10086	695	7	7577	13619	180
Diflufénicanil	1166	1078	92	1166	900	77	1105	1005	91
Dimétomorphe	2190	1328	61	2190	960	44	2123	1763	83
Fénitrothion	32613	6459	20	32613	7431	23	32489	45904	141
Flufénoxuron	5381	4350	81	5381	4139	77	3735	1750	47
Isoproturon	4589	2639	58	4589	2330	51	4437	4614	104
Linuron	4541	1126	25	4541	1260	28	4480	5753	128
Métolachlore	303	51	17	303	43	14	292	324	111
Norflurazon	8979	5296	59	8979	4854	54	8659	9326	108
Procymidone	30121	2543	8	30121	2700	9	33690	49186	146
Simazine	270	171	63	270	145	54	265	287	108
Spiroxamine	427	544	127	427	443	104	386	316	82
Tébuconazole	1550	714	46	1550	539	35	1486	1188	80

Le scénario 1 correspond au suivi dans l'aquarium d'eau non dopée. Les résultats ne sont pas discutés car les concentrations relevées sont toutes en dessous des limites de quantification.

Le scénario 2 correspond à une contamination à 1C continue durant 4 jours (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Il convient de noter que les valeurs de taux d'échantillonnage R_s et de K_{sw} (ANNEXE 5) utilisées pour la détermination des concentrations expérimentales de tous les scénarios de l'expérience 3 sont calculées à partir des cinétiques de ce scénario 2, ce qui explique les valeurs de ratio des concentrations expérimentales par rapport aux concentrations théoriques proches de 100 % pour tous les pesticides.

Le scénario 3 correspond à une contamination à 2C continue durant 4 jours. Les valeurs de ratio sont comprises entre 26 et 87 %. Ces faibles valeurs (majoritairement pour des pesticides hydrophobes) sont dues à une différence inattendue dans les cinétiques d'accumulation à 1C et 2C, possiblement liées à des différences dans les conditions hydrodynamiques (les aquariums étant indépendamment alimentés en eau).

Le scénario 4 correspond à une contamination à 0C durant les 2 premiers jours de l'exposition des barreaux puis à 2C durant les 2 derniers jours de l'exposition. Les valeurs de justesse s'échelonnent de 75 à 175 %. En général, les C_w sont relativement proches de la valeur théorique parce que l'épisode de contamination a eu lieu à la fin des 4 jours de l'exposition. Les ratios supérieurs à 100 % sont dus à une forte accumulation des pesticides dans les barreaux SBSE. Et pour la procymidone, la valeur élevée du ratio est liée à une cinétique d'accumulation différente de celles des autres composés (voir cinétique d'accumulation, ANNEXE 6), pour laquelle la détermination de R_s est plus délicate, et possiblement empreinte d'une plus forte incertitude que pour les autres pesticides.

Le scénario 5 correspond à une exposition des barreaux à 2C pendant 2 jours puis à 0C pendant les 2 jours suivants. Les valeurs de ratio sont comprises entre 7 et 127 %. Lors de la deuxième partie du scénario, il y a une perte d'une partie des pesticides accumulés lors de la première partie du scénario, d'où les faibles valeurs de ratio. On note une exception pour le chlorpyrifos éthyl et la spiroxamine à 112 et 127 % respectivement, qui ont déjà montré (dans l'expérience n°2) qu'ils ne s'éliminent pas ou peu.

Le scénario 6 correspond à une exposition alternée des barreaux entre deux aquariums : 2 C, 0 C, 2 C, puis 0 C. Les valeurs de ratio obtenues varient de 7 à 104 %. Globalement, elles sont légèrement identiques au scénario 5. Ceci s'explique par le fait qu'un seul jour à 0 C avant la fin du scénario suffit pour engendrer une élimination conséquente des pesticides. Le scénario 7 correspond à une exposition à des niveaux de concentrations croissants avec un palier aux jours 2 et 3 : 0 C, 1 C, 1 C, puis 2 C. On obtient des ratios

variant de 47 à 180 %. Pour ce scénario, 2 épisodes de contamination sont placés en fin d'exposition sans discontinuité et dans l'ordre croissant 1 C puis 2 C. Les conditions pour la conservation des pesticides accumulés dans les barreaux sont réunies. De plus, les augmentations successives de concentrations ont bien été intégrées par les barreaux de manière générale.

Les scénarios 2, 4, 5, 6, et 7 présentent des contaminations continues ou variables mais avec une concentration moyenne sur les 4 jours de 1C. En conditions variables de concentrations, les données expérimentales obtenues avec les barreaux SBSE dans le cas du scénario 7 sont les plus proches des valeurs théoriques pour tous les pesticides, sauf le flufénoxuron. La Figure 15 illustre graphiquement la variabilité des ratios pour l'ensemble des pesticides et pour chaque scénario.

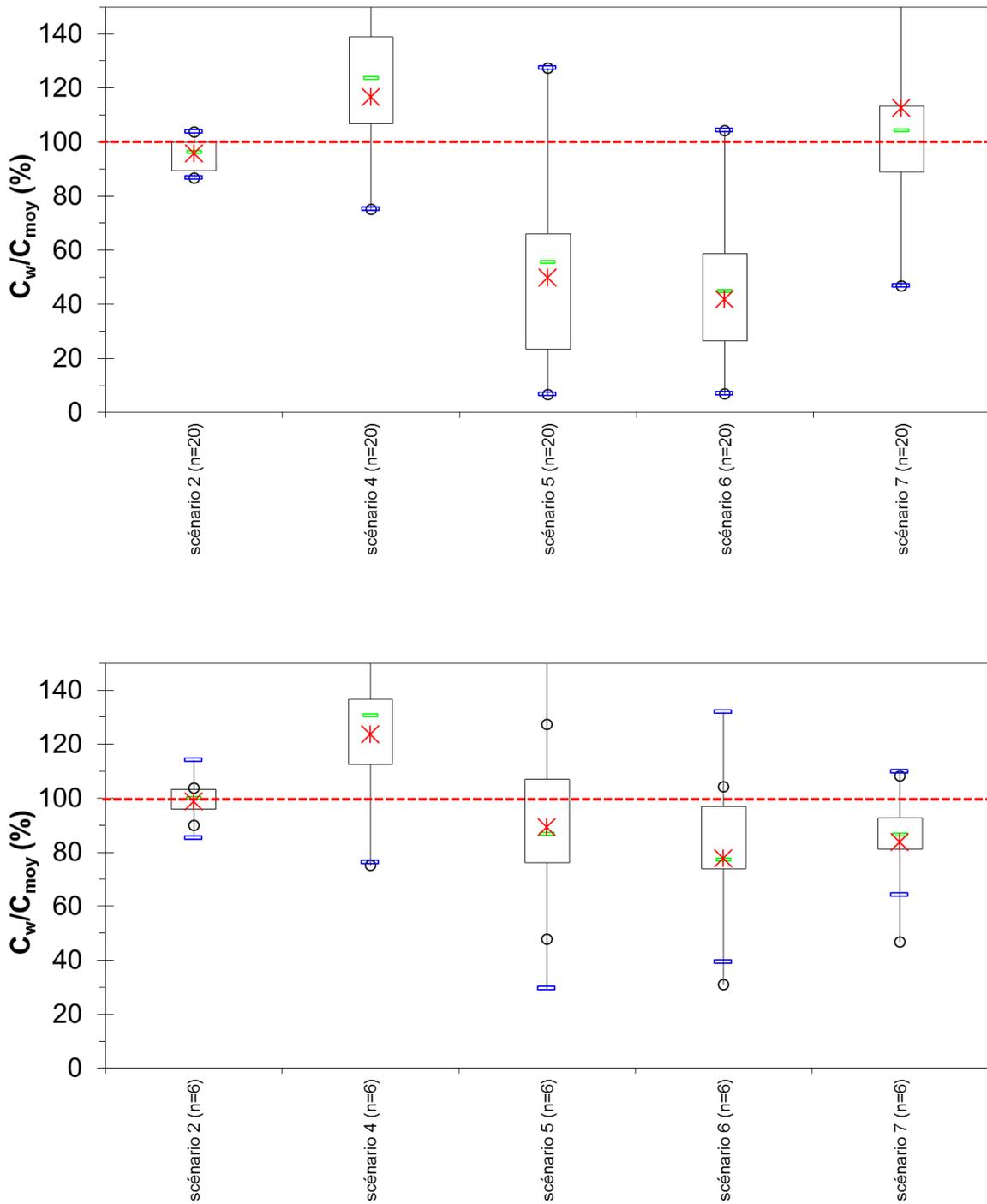


Figure 15 : justesse des concentrations obtenues pour l'ensemble des 20 pesticides (haut) et les 6 pesticides les plus hydrophobes (bas) lors des différents scénarios de l'expérience n°3

Les résultats obtenus lors de l'expérience n°3 confirment les comportements des pesticides obtenus au cours des expériences n°1 et 2. Pour les scénarios 4, 5 et 6, les pesticides plus polaires s'éliminent relativement vite des barreaux durant les épisodes où les concentrations dans l'eau sont nulles ou plus faibles que celle rencontrées lors du pic de concentration, ce qui induit un biais dans l'évaluation des concentrations moyennes à la fin du temps d'exposition des barreaux SBSE. Dans ce contexte de variation de concentrations, les pesticides hydrophobes ont de meilleurs résultats en matière de justesse. Enfin, lorsque les concentrations de pesticides varient sans épisode à concentration nulle, les justesses des concentrations moyennes sont satisfaisantes (supérieures à 80 %) pour tous les pesticides étudiés hormis le flufénoxuron qui a une valeur de justesse de 47 %. Pour l'application terrain, il est possible que les concentrations moyennes des pesticides les moins hydrophobes soient entachées d'une incertitude plus forte que celles des pesticides les plus hydrophobes.

4. CONCLUSIONS

Les trois expériences présentées dans cette étude fournissent des informations cohérentes entre elles concernant la réponse de la passive SBSE vis-à-vis de 20 pesticides étudiés.

Les pesticides les moins hydrophobes ont une plus faible affinité pour la phase réceptrice des barreaux SBSE, ce qui se traduit par des cinétiques d'accumulation à allure curvilinéaire durant l'exposition aux pics de concentration de quelques heures, traduisant une possible saturation du PDMS ou une atteinte rapide de l'équilibre. A l'inverse, les composés les plus hydrophobes présentent une accumulation linéaire, synonyme d'une forte affinité des pesticides pour la phase de PDMS, ce qui rend alors possible l'intégration de variations de concentrations de ces derniers qu'elles soient courtes et de grande intensité ou plus modérées dans le temps.

Enfin, d'un point de vue quantitatif, la passive SBSE semble pouvoir intégrer des variations de concentrations plus ou moins fortes des pesticides les plus hydrophobes, et ainsi permettre la détermination de concentrations moyennes relativement justes. En revanche, pour les pesticides les moins hydrophobes, leur élimination rapide dans de l'eau faiblement contaminée après un pic de contamination introduit un biais dans le calcul des concentrations.

Les expérimentations menées en conditions contrôlées de laboratoire ont permis de mieux définir les domaines d'application de la passive SBSE. L'outil est très réactif face aux pics fugaces de contaminations et permet d'obtenir des concentrations moyennes représentatives, en particulier pour les pesticides les plus hydrophobes qui sont trop rarement détectés et quantifiés par les techniques d'échantillonnages ponctuels, à cause de la fugacité de leur transfert dans les milieux aquatiques et des faibles niveaux de concentration. Compte tenu des cinétiques rapides d'accumulation et d'élimination des pesticides plus polaires, il semblerait que les concentrations obtenues grâce aux barreaux SBSE reflètent les niveaux d'exposition des dernières heures d'exposition (maximum 24h) pour ces composés.

5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Assoumani, A., Coquery, M., Liger, L., Mazzella, N., Margoum, C. (2015) Field application of passive SBSE for the monitoring of pesticides in surface waters. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 3997-4008.

Assoumani, A., Lissalde, S., Margoum, C., Mazzella, N., Coquery, M. (2013) In situ application of stir bar sorptive extraction as a passive sampling technique for the monitoring of agricultural pesticides in surface waters. *Science of The Total Environment* 463-464, 829-835.

Greenwood, R., Mills, G.A., Vrana, B., Allan, I., Aguilar-Martínez, R., Morrison, G., (2007) Chapter 9 Monitoring of priority pollutants in water using chemcatcher passive sampling devices, *Comprehensive Analytical Chemistry*, pp. 199-229.

Hawker, D.W. (2010) Modeling the response of passive samplers to varying ambient fluid concentrations of organic contaminants. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29, 591-596.

Kreuger, J. (1998) Pesticides in stream water within an agricultural catchment in southern Sweden, 1990-1996. *Science of The Total Environment* 216, 227-251.

Lennartz, B., Louchart, X., Voltz, M., Andrieux, P. (1997) Diuron and simazine losses to runoff water in mediterranean vineyards. *Journal of Environmental Quality* 26, 1493-1502.

Margoum, C., Assoumani, A., Coquery, M., (2011) Utilisation des SBSE in situ comme échantillonneurs passifs de pesticides moyennement polaires à hydrophobes. Détermination en laboratoire des cinétiques et taux d'échantillonnage et première application in situ. Cemagref, p. 36.

Margoum, C., Guillemain, C., Yang, X., Coquery, M. (2013) Stir bar sorptive extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of pesticides in water samples: Method validation and measurement uncertainty. *Talanta* 116, 1-7.

Rabiet, M., Margoum, C., Gouy, V., Carlier, N., Coquery, M. (2010) Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment - Effect of sampling frequency. *Environmental Pollution* 158, 737-748.

Shaw, M., Mueller, J.F. (2009) Time Integrative Passive Sampling: How Well Do Chemcatchers Integrate Fluctuating Pollutant Concentrations? *Environmental Science & Technology* 43, 1443-1448.

ANNEXE 1 : NIVEAUX DE CONCENTRATIONS NOMINALES EN PESTICIDES DANS L'EAU POUR LES 3 EXPERIENCES

Pesticide	Abréviation	LQ inj. directe (µg/L)	1C (µg/L)	2C (µg/L)	10C (µg/L)
Acétochlore	ATC	2,0	40	80	400
Atrazine	ATZ	0,05	1,0	2,0	10
Azoxystrobine	AZS	0,20	4	8	40
Chlorfenvinphos	CFV	0,40	16	32	160
Chlorpyriphos éthyl	CPE	0,20	16	32	160
Chlorpyriphos méthyl	CPM	0,80	64	128	640
Chlortoluron	CTU	0,20	4	8	40
3,4 dichloroaniline	DCA	1,0	40	80	400
Diflufénicanil	DFE	0,20	4	8	40
Dimétomorphe	DMM	0,20	4	8	40
Fénitrothion	FNT	2,0	80	160	800
Flufénoxuron	FFX	4,0	40	80	400
Isoproturon	IPU	0,40	8	16	80
Linuron	LINU	0,40	8	16	80
Métolachlore	MTC	0,02	0,40	0,8	4,0
Norflurazon	NFZ	0,80	16	32	160
Procyimidone	PCM	2,0	80	160	800
Simazine	SMZ	0,01	0,20	0,40	2,0
Spiroxamine	SPX	0,05	2,0	4,0	20
Tébuconazole	TBZ	0,25	2,5	5,0	25

ANNEXE 2 : CONCENTRATIONS MESUREES DANS L'EAU (EXPERIENCES N° 1 ET 2, NIVEAU 10C)

Temps (min)	Concentrations (µg/L) – niveau 10C /expérimentation n°1																			
	ATC	ATZ	AZS	CFV	CPE	CPM	CTU	DCA	DFE	DMM	FNT	FFX	IPU	LINU	MTC	NFZ	PCM	SMZ	SPX	TBZ
0	353	9,3	57	132	102	450	38	271	34	38	470	68	80	103	3,4	142	296	1,8	15	23
15	343	9,1	54	126	87	386	38	266	29	37	378	71	79	100	3,5	138	526	1,7	15	21
30	365	9,6	56	134	81	367	40	277	28	39	448	81	84	108	3,7	147	414	1,9	15	23
45	350	9,2	54	122	65	309	39	271	25	37	481	79	83	105	3,5	144	572	1,8	14	22
60	362	9,3	56	130	90	426	40	270	34	38	493	67	86	105	3,6	147	524	1,9	15	25
75	341	9,3	54	120	67	362	38	267	28	36	407	85	80	100	3,6	142	608	1,8	14	23
90	338	9,4	52	119	58	324	40	259	24	37	389	62	83	101	3,5	144	369	1,8	13	23
105	351	9,6	56	124	56	304	39	271	25	36	408	87	84	106	3,6	148	435	1,9	14	24
120	327	9,1	52	114	66	363	38	247	28	34	402	70	80	96	3,3	138	429	1,8	14	23
135	322	8,8	52	112	62	346	37	256	27	33	368	84	80	95	3,3	138	467	1,8	13	22
150	362	10,1	60	133	63	336	42	292	31	39	379	139	88	109	3,7	156	460	2,0	16	26
165	317	8,9	52	111	40	256	37	248	21	33	336	60	81	96	3,3	137	371	1,8	12	22
180	379	10,6	62	127	70	415	45	298	30	41	402	65	94	116	3,9	165	387	2,2	14	27
195	314	9,0	53	109	49	313	37	250	24	35	247	71	79	96	3,2	136	336	1,8	12	22
210	317	8,9	53	107	45	290	38	249	22	35	289	61	82	97	3,4	140	401	1,8	12	23
225	316	9,2	53	105	35	240	38	246	20	35	240	67	80	94	3,3	138	313	1,8	11	23
240	303	8,7	51	102	51	322	37	234	23	33	243	57	78	92	3,1	134	348	1,8	10	22
255	307	8,9	52	100	41	270	38	236	21	33	344	63	79	92	3,2	135	342	1,7	10	22
270	307	8,9	52	102	33	238	38	242	18	34	203	63	81	92	3,2	141	429	1,8	10	22
285	313	9,0	54	104	28	214	38	240	19	35	140	64	81	91	3,3	139	334	1,8	10	23
300	305	9,0	52	100	49	337	38	239	24	34	244	72	80	92	3,1	140	324	1,8	9	22
315	311	8,8	53	99	41	275	37	230	23	33	190	113	78	89	3,2	138	308	1,8	10	22
330	309	9,1	53	104	36	241	38	231	22	37	179	110	80	92	3,2	139	308	1,8	10	23
345	293	8,7	50	93	25	207	36	221	17	35	144	63	78	89	3,1	133	308	1,8	8,8	22
360	310	9,2	54	101	24	194	38	227	18	36	175	70	82	90	3,3	141	428	1,8	9,3	23

Temps (min)	Concentrations (µg/L) – niveau 10C /expérimentation n°2																			
	ATC	ATZ	AZS	CFV	CPE	CPM	CTU	DCA	DFE	DMM	FNT	FFX	IPU	LINU	MTC	NFZ	PCM	SMZ	SPX	TBZ
0	333	8,9	35	115	95	403	40	288	30	36	422	130	71	64	5,3	134	547	3,1	19	21
15	355	9,5	37	124	90	367	41	307	31	39	417	125	75	69	5,7	142	589	3,4	20	23
30	367	9,6	38	127	82	338	45	312	29	40	440	225	76	72	6,1	151	537	3,5	21	24
45	331	8,9	35	116	67	293	41	285	25	37	370	222	70	61	5,4	136	497	3,2	18	22
60	357	9,9	38	122	99	426	44	304	34	39	398	183	75	68	5,7	146	529	3,4	19	23
75	319	8,9	35	109	72	331	39	271	27	36	324	164	68	61	5,0	133	388	3,1	17	21
90	349	9,6	37	120	71	332	43	300	28	39	334	346	74	65	5,7	145	480	3,5	18	23
105	304	8,9	33	101	58	274	38	271	24	36	297	245	67	60	4,8	129	471	3,0	16	20
120	358	10,0	37	117	80	399	43	310	33	41	404	158	77	69	5,5	147	496	3,5	18	23
135	349	9,8	39	119	72	348	44	303	32	41	336	261	80	69	6,0	152	514	3,6	20	24
150	317	9,1	35	105	56	283	39	275	25	37	274	137	72	61	5,1	138	396	3,2	16	22
165	316	9,1	36	105	47	241	39	274	24	39	237	270	72	62	5,2	137	449	3,3	15	22
180	313	8,9	36	107	75	348	39	270	32	38	281	151	70	57	5,0	137	466	3,3	15	22
195	315	9,4	36	108	61	319	41	275	28	38	284	185	72	61	5,2	144	459	3,4	13	23
210	313	9,6	36	105	49	272	40	273	25	40	314	235	71	60	5,2	142	486	3,3	14	22
225	337	10,2	38	106	45	261	43	287	24	41	279	211	78	62	5,4	149	444	3,6	14	22
240	324	9,5	37	103	64	347	42	279	30	40	277	168	74	63	5,3	142	393	3,4	13	22
255	341	10,3	40	110	59	336	44	294	29	44	246	114	77	66	5,7	156	423	3,7	12	25
270	322	9,8	38	101	42	254	43	276	24	41	205	217	77	64	5,1	149	400	3,5	12	23
285	322	9,4	37	103	35	232	41	270	21	42	245	246	74	62	5,2	145	411	3,4	11	23
300	298	8,8	35	94	58	306	38	254	28	39	223	191	70	57	4,8	138	396	3,2	10	21
315	278	8,7	33	88	39	253	37	250	21	38	183	137	65	54	4,7	131	382	3,2	10	20
330	310	9,9	36	93	34	226	41	266	21	41	199	214	75	60	5,2	144	393	3,4	11	22
345	290	9,1	35	93	30	206	40	248	19	41	175	260	70	57	4,8	137	380	3,2	10	22
360	237	7,7	29	74	19	145	33	203	15	32	143	179	59	46	3,9	115	319	2,7	8,2	17

ANNEXE 3 : CONCENTRATIONS MESUREES DANS L'EAU (EXPERIENCE N°2, NIVEAU 1C)

Concentrations (µg/L) – niveau 1C /expérimentation n°2																				
	ATC	ATZ	AZS	CFV	CPE	CPM	CTU	DCA	DFE	DMM	FNT	FFX	IPU	LINU	MTC	NFZ	PCM	SMZ	SPX	TBZ
Conc. nominale	40	1,0	4,0	16	16	64	4,0	40	4,0	4,0	80	40	8,0	8,0	0,4	16	80	0,2	2,0	2,5
Suite au pic de 2 heures																				
0	41	1,0	4,1	12	4,4	30	4,6	26	2,0	4,2	57	16	8,5	7,7	0,6	16	72	0,4	1,2	2,7
1	40	1,1	4,0	12	4,2	29	4,6	25	2,0	4,0	63	16	8,5	7,8	0,6	10	69	0,4	1,1	2,5
3	39	1,0	4,2	14	5,4	33	4,5	29	2,6	4,0	67	24	8,5	7,2	0,6	16	76	0,4	1,6	2,6
4	42	1,1	4,2	13	5,5	38	4,8	31	2,3	4,3	74	17	8,9	8,0	0,6	17	79	0,4	1,1	2,7
5	42	1,1	4,1	12	5,5	38	4,8	29	2,3	4,3	67	17	8,7	7,8	0,6	16	74	0,4	1,2	2,7
6	43	1,2	4,4	13	6,2	42	5,1	33	2,5	4,5	73	17	9,2	8,5	0,7	17	86	0,4	1,2	2,7
7	28	0,7	2,5	8,2	3,4	28	3,0	22	1,6	2,5	50	13	5,3	5,0	0,4	10	55	0,2	0,6	1,8
C moyenne	39	1,0	3,9	12	4,9	34	4,5	28	2,2	4,0	66	17	8,3	7,4	0,6	15	73	0,4	1,1	2,5
CV(%)	12	14	15	14	19	15	14	12	14	16	14	20	15	14	12	19	12	15	24	12
Suite au pic de 4 heures																				
0	42	1,0	4,0	12	4,5	32	4,7	25	2,1	4,3	69	11	8,6	7,7	0,6	16	76	0,4	1,0	2,5
1	39	1,0	3,8	11	3,9	30	4,5	26	1,8	3,9	68	14	8,4	7,4	0,6	16	73	0,4	0,9	2,4
2	38	1,0	3,8	11	4,4	31	4,5	26	1,9	4,0	65	14	8,1	7,2	0,6	15	81	0,3	1,1	2,4
3	29	0,8	2,8	8,6	4,0	27	3,2	22	1,6	3,0	59	15	6,1	5,5	0,4	11	60	0,3	0,8	1,8
4	39	1,1	3,9	11	5,7	38	4,6	30	2,1	4,1	66	17	8,4	7,6	0,6	16	71	0,4	1,1	2,5
5	43	1,1	4,2	12	6,6	42	5,0	30	2,5	4,3	69	19	9,0	8,2	0,6	17	80	0,4	1,2	2,7
6	40	1,1	4,1	12	6,2	42	4,7	29	2,4	4,3	70	16	8,7	7,7	0,6	17	83	0,4	1,2	2,7
7	28	0,7	2,5	8	3,8	28	3,0	22	1,6	2,6	60	13	5,6	5,1	0,4	10	55	0,2	0,6	1,7
C moyenne	37	1,0	3,6	11	4,9	34	4,3	26	2,0	3,8	66	15	7,8	7,1	0,6	15	72	0,3	1,0	2,3
CV(%)	14	17	16	15	19	13	16	14	17	16	18	32	16	14	15	21	13	17	24	15

Suite au pic de 6 heures

0	42	1,1	4,0	11	3,8	30	4,5	26	2,0	4,3	77	11	8,5	7,6	0,6	10	69	0,4	0,9	2,6
1	38	1,0	3,9	11	3,7	26	4,5	24	1,9	3,9	62	12	8,0	7,6	0,6	15	63	0,4	1,0	2,4
2	39	1,0	3,8	11	3,9	27	4,4	25	1,9	3,9	69	13	7,9	7,3	0,6	15	73	0,3	0,9	2,4
3	42	1,1	4,1	12	4,2	31	4,6	30	2,0	4,2	79	13	8,9	7,7	0,6	16	75	0,4	0,9	2,5
4	40	1,1	4,0	12	4,6	32	4,5	30	2,1	4,0	60	14	8,4	7,7	0,6	15	72	0,4	0,9	2,5
5	44	1,1	4,3	13	5,1	34	4,9	30	2,2	4,3	87	16	9,1	8,0	0,7	17	78	0,4	1,0	2,7
6	44	1,1	4,6	14	6,2	38	4,9	32	2,8	4,6	80	26	9,2	8,1	0,7	17	82	0,4	1,4	3,0
7	27	0,6	2,6	8,8	3,3	25	2,8	21	1,6	2,5	52	12	5,2	5,0	0,4	9,4	52	0,2	0,6	1,8
C moyenne	39	1,0	3,9	12	4,4	30	4,4	27	2,1	4,0	71	15	8,1	7,4	0,6	14	71	0,4	0,9	2,5
CV(%)	14	16	15	14	22	14	15	14	16	16	17	32	16	13	15	21	14	16	25	14

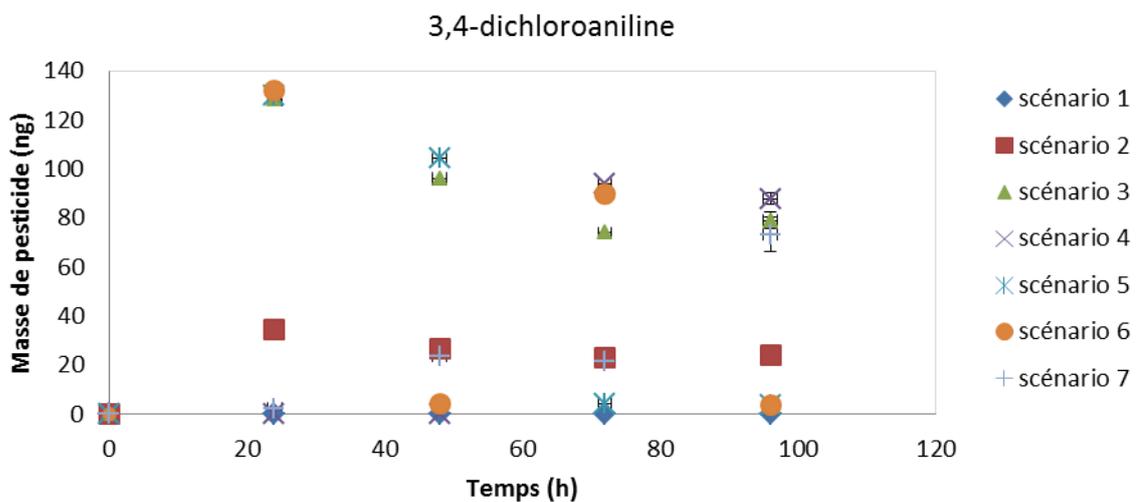
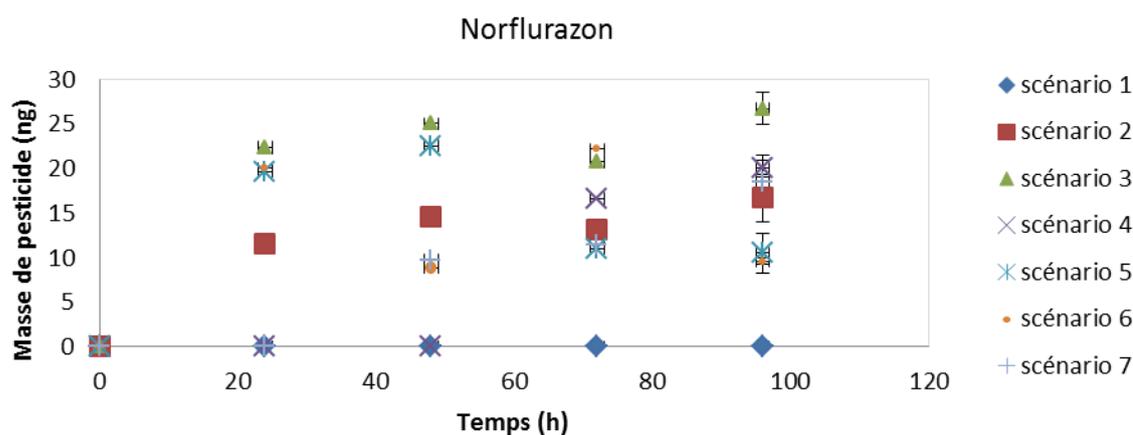
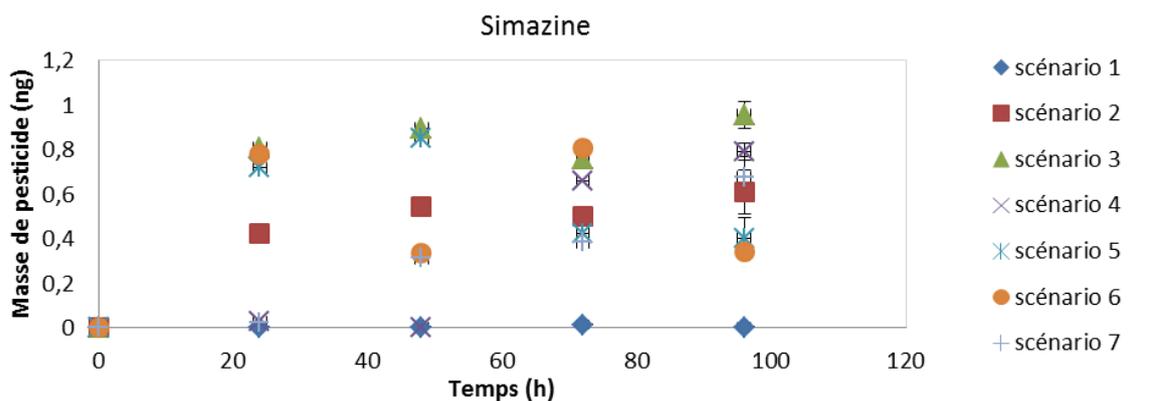
ANNEXE 4 : CONCENTRATIONS MESUREES DANS L'EAU (EXPERIENCE N° 3, NIVEAUX 1C ET 2C)

Temps (jours)	ATC	ATZ	AZS	CFV	CPE	CPM	CTU	DCA	DFE	DMM	FNT	FFX	IPU	LINU	MTC	NFZ	PCM	SMZ	SPX	TBZ
<i>Niveau 1C (µg/L)</i>																				
Conc nominale	40	1,0	4,0	16	16	64	4,0	40	4,0	4,0	80	40	8,0	8,0	0,4	16	80	0,2	2,0	2,5
0	28	0,8	2,3	5,4	1,4	13	3,1	3,7	0,9	2,6	36	1,0	6,1	6,1	0,3	12	46	0,4	0,3	1,8
0,33	26	0,7	2,6	7,6	1,8	14	0,1	6,9	1,2	2,6	36	4,5	5,2	5,1	0,3	10	39	0,3	0,4	1,6
1	25	0,6	2,4	7,6	1,6	14	2,4	6,0	1,1	2,3	36	2,8	4,8	4,8	0,3	8,9	43	0,3	0,4	1,4
2	21	0,5	2,1	6,9	1,5	13	2,0	5,3	1,1	1,8	32	1,9	3,7	4,1	0,3	7,4	38	0,2	0,3	1,4
3	18	0,5	1,8	6,2	1,4	12	1,8	4,6	1,0	1,6	27	2,0	3,2	3,6	0,2	6,4	30	0,2	0,3	1,2
4	16	0,4	1,6	5,7	1,1	11	1,6	4,0	0,9	1,5	26	0,3	2,8	2,9	0,2	5,6	27	0,2	0,3	1,1
C moyenne	22	0,6	2,1	6,6	1,5	13	1,8	5,1	1,0	2,1	32	2,1	4,3	4,4	0,3	8,3	37	0,3	0,3	1,4
CV (%)	21	26	18	15	14	8	55	24	10	24	14	71	30	26	19	28	20	26	18	18
<i>Niveau 2C (µg/L)</i>																				
Conc nominale	80	2,0	8,0	32	32	128	8,0	80	8,0	8,0	160	80	16	16	0,8	32	160	0,4	4,0	5,0
0	62	1,5	5,9	17	5,0	35	6,2	17	2,5	5,9	74	12	12	12	0,8	24	65	0,7	1,0	3,8
0,33	55	1,5	5,7	17	4,1	29	5,7	27	2,4	5,3	72	18	11	11	0,7	22	78	0,7	1,0	3,6
1	46	1,1	4,7	16	3,7	27	4,8	23	2,3	4,2	65	12	9,4	8,9	0,6	18	61	0,5	0,9	3,3
2	44	1,0	4,1	14	4,0	28	4,3	20	2,4	3,8	73	10	8,3	8,3	0,6	16	54	0,5	0,8	2,9
3	38	0,9	3,6	13	3,7	27	3,6	17	2,2	3,5	54	8	6,8	7,2	0,5	14	52	0,4	0,7	2,5
4	36	0,9	3,7	13	3,5	28	3,6	17	2,2	3,5	54	4	6,7	6,9	0,5	14	52	0,4	0,7	2,5
C moyenne	47	1,2	4,6	15	4,0	29	4,7	20	2,3	4,4	65	11	9,2	9,1	0,6	18	60	0,5	0,9	3,1
CV	21	24	22	13	13	10	23	20	5	23	14	42	26	23	18	24	17	24	17	18

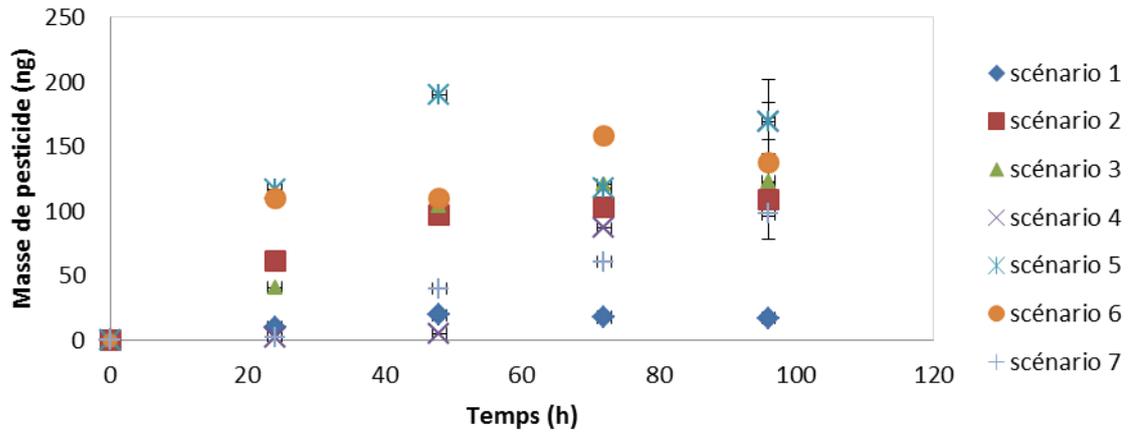
ANNEXE 5 : DONNEES R_s ET K_{sw} UTILISEES POUR LE CALCUL DES CONCENTRATIONS MOYENNES (EXPERIENCE N° 3)

Pesticide	R_s (L/j)	K_{sw}
ATC	0,293	150
ATZ	0,006	44,6
AZS	0,008	67,4
CFV	0,630	6244
CPE	0,445	6902
CPM	0,264	2305
CTU	0,003	20,2
DCA	0,094	42,6
DFP	0,252	4061
DMM	0,003	38,6
FNT	0,344	1169
FFX	0,226	2398
IPU	0,003	22,5
LINU	0,225	159
MTC	0,051	152
NFZ	0,002	16,0
PCM	0,278	119
SMZ	0,003	19,0
SPX	0,288	2530
TBZ	0,014	182

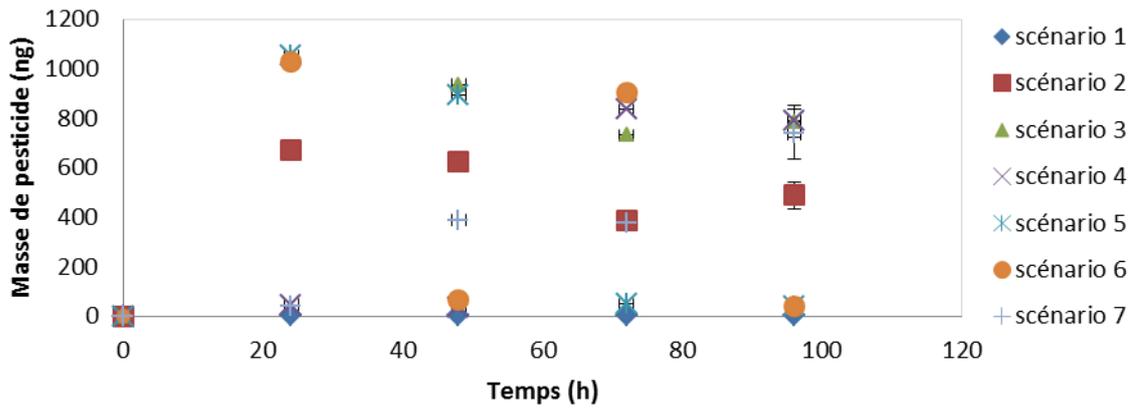
ANNEXE 6 : EXEMPLE DE CINETIQUES D'ACCUMULATION OBTENUES LORS DES SCENARIOS DE L'EXPERIENCE N° 3



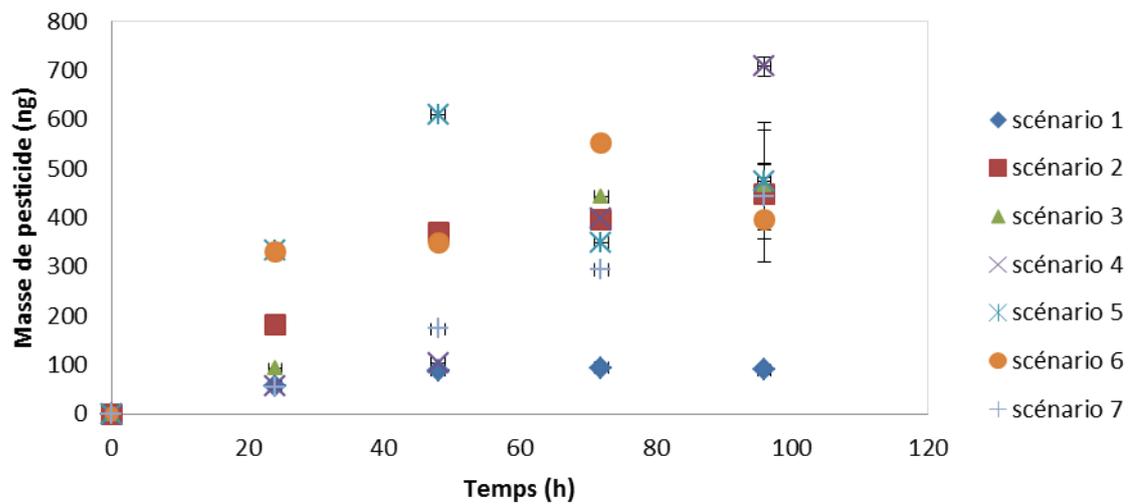
Spiroxamine



Procymidone



Diflufénicanil



Chlorpyrifos-éthyl

