

Evaluation des performances des échantillonneurs passifs Tige Silicone Polaire (TSP) en conditions contrôlées de laboratoire.

C. Margoum, H. Ba-Haddou, C. Guillemain, R. Musso

Septembre 2023

Rapport final

Avec le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2022-2023, au titre de l'action FG2.1d. du thème FG - Nouveaux outils et connaissances pour optimiser les stratégies de surveillance.

Auteur(s) :

Christelle Margoum
INRAE
Christelle.margoum@inrae.fr

Hassan Ba-Haddou
INRAE

Céline Guillemain
INRAE

Raphaël Musso
INRAE

Vérification du document :

Bertille Bonnaud
LNE
bertille.bonnaud@lne.fr

Les correspondants

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

INRAE : Marina Coquery

Référence du document : Christelle Margoum, Hassan Ba-Haddou, Céline Guillemain, Raphaël Musso - Evaluation des performances des échantillonneurs passifs Tige Silicone Polaire (TSP) en conditions contrôlées de laboratoire - Rapport AQUAREF 2023 - 28p.

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>

INTRODUCTION	7
1. DETERMINATION DES LIMITES DE QUANTIFICATION ET DES INCERTITUDES	7
1.1 Méthodologie.....	7
1.2 résultats	9
2. EVALUATION DE L'INFLUENCE DE FACTEURS ENVIRONNEMENTAUX SUR L'ACCUMULATION SUR LES TSP	13
2.1 Matériels et méthodes.....	13
Sélection des substances	13
Protocole expérimental.....	14
Traitement des résultats	17
2.2 Résultats.....	17
Concentrations dans l'eau des aquariums.....	17
Cinétiques d'accumulation et effets des facteurs testés	17
3. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	19
4. REFERENCES.....	20
5. ANNEXES	21
Annexe 1	21
Annexe 2	23
Annexe 3	26

Liste des annexes :

Annexe 1 : photos du système expérimental utilisé pour évaluer l'influence de la température et de la vitesse du courant sur l'accumulation sur les TSP

Annexe 2 : suivis des concentrations dans l'eau ($\mu\text{g/L}$) des 4 aquariums au cours des 14 jours de l'expérimentation, avec en orange les données acquises avec les températures chaudes, en bleu avec les froides et associées à un dégradé de couleur pour vitesse lente en clair et rapide en plus foncé

Annexe 3 : cinétiques d'accumulation (C_s/C_w) des 24 substances (hors paracétamol et théophylline qui ne s'accumulent pas) sur les TSP dans les 4 conditions de déploiement, avec en orange les données acquises avec les températures chaudes, en bleu avec les froides et associées à un dégradé de couleur pour vitesse lente en clair et rapide en plus foncé

RESUME

Les travaux présentés dans ce rapport font suite à la calibration de l'échantillonneur intégratif passif Tige Silicone Polaire (TSP) réalisée précédemment (Guillemain et al. 2021) pour une gamme élargie de contaminants organiques. Les limites de quantification et les incertitudes de mesures sur tout le processus depuis l'échantillonnage par TSP jusqu'à l'analyse par LC-MS/MS ont été évaluées pour les 75 substances organiques calibrées (pesticides, pharmaceutiques, hormones). Les limites de quantification (LQ) sont inférieures à 10 ng/L pour 46/75 substances. Les incertitudes de mesures élargies ($k=2$) ont été évaluées à 2 niveaux de concentrations (au niveau de la LQ et à la concentration expérimentale de la calibration de l'ordre du $\mu\text{g/L}$). Au niveau de la LQ, les incertitudes sont comprises entre 60 et 70 % pour 69/75 substances, et à un niveau de concentration plus élevé, elles sont inférieures à 30% pour 58/75 substances.

En complément, des expérimentations en conditions contrôlées de laboratoire ont été menées pour évaluer la fiabilité d'utilisation des TSP dans différentes conditions d'utilisation. La mise en œuvre d'un plan d'expérience a permis d'évaluer l'influence conjointe de 2 facteurs (température et vitesse du courant) sur l'accumulation d'une sélection de 24 contaminants (parmi les 75 calibrés) sur les TSP sur une période de 14 jours. Dans les conditions testées, seul le facteur température (évalué dans des conditions extrêmes de 7 à 29 °C) a une influence sur l'accumulation de 7 contaminants.

Mots clés : échantillonnage passif, limites de quantification, incertitude, plan d'expériences, facteurs influents

ASSESSMENT OF THE PERFORMANCE OF PASSIVE SAMPLERS (TSP) UNDER CONTROLLED LABORATORY CONDITIONS

C. Margoum, H. Ba-Haddou, C. Guillemain, R. Musso

ABSTRACT

The work reported here follows the calibration of the passive integrative sampler Tige Silicone Polaire (TSP) carried out previously (Guillemain et al. 2021) for a wider range of organic contaminants. The limits of quantification and measurement uncertainties throughout the process, from sampling by TSP to analysis by LC-MS/MS, were assessed for the 75 calibrated organic substances (pesticides, pharmaceuticals, hormones). The limits of quantification (LOQ) were below 10 ng/L for 46/75 substances. The extended measurement uncertainties ($k=2$) were assessed at 2 concentration levels (at the LQ level and at the experimental calibration concentration of the order of $\mu\text{g/L}$). At the LQ level, the uncertainties are between 60 and 70% for 69/75 substances, and at a higher concentration level, they are less than 30% for 58/75 substances.

In addition, experiments under controlled laboratory conditions were carried out to assess the operational performance of the TSPs under different conditions of use. A design of experiments was used to assess the combined influence of two factors (temperature and flow velocity) on the accumulation of a selection of 24 contaminants (from the 75 calibrated) on the TSPs over a period of 14 days. In the experimental conditions, only the temperature factor (evaluated in extreme conditions ranging from 7 to 29 °C) had an influence on the accumulation of 7 contaminants.

Key words: passive sampling, quantification limits, uncertainty, accumulation, experimental design, controlling factors

INTRODUCTION

L'échantillonneur intégratif passif Tige Silicone Polaire (TSP) est un outil développé par A. Martin (Martin, 2016) sous forme de petites tiges en matériau composite à base de silicone, permettant un déploiement en milieu aquatique, un transport et un stockage facilités. La calibration des TSP réalisée en 2021 pour 75 contaminants organiques (pesticides, pharmaceutiques, hormones) (Guillemain et al., 2021) permet d'utiliser cet outil pour rechercher et quantifier une gamme élargie de contaminants dans des contextes de contaminations et de dynamiques de transferts bien différenciés (agricoles, urbains, surface, souterrain...). Des actions de transferts de l'échantillonneur TSP ont déjà été menées auprès des opérationnels pour répondre à leur forte demande d'utilisation d'outils faciles d'utilisation, réactifs et à large spectre pour mieux caractériser les pressions chimiques diverses ou pour évaluer l'effet d'actions d'aménagements déployées sur le terrain (Gouy et al., 2021; Jabiol et al., 2022).

Afin d'améliorer les connaissances sur les performances de l'échantillonneur TSP, nous présentons dans ce rapport l'évaluation des limites de quantification sur l'ensemble du processus, depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) des 75 substances organiques pour lesquelles nous disposons des données de calibration. Les incertitudes de mesures sont ensuite déterminées pour chacune des substances à deux niveaux de concentrations (à la limite de quantification et à la concentration expérimentale utilisée lors de la calibration en laboratoire, de l'ordre du $\mu\text{g/L}$).

De plus, pour répondre aux questionnements des opérationnels, les TSP étant actuellement utilisées dans différents contextes (Margoum et al., 2021), l'influence de facteurs environnementaux sur l'accumulation des substances a été évaluée. Dans ce rapport, nous proposons un plan d'expériences complet pour étudier, en conditions contrôlées de laboratoire, l'influence conjointe de la température (jusqu'à des valeurs pouvant être rencontrées dans des conditions extrêmes de déploiement in situ) et de la vitesse du courant sur une sélection de substances parmi les 75 préalablement calibrées.

1. DETERMINATION DES LIMITES DE QUANTIFICATION ET DES INCERTITUDES

1.1 METHODOLOGIE

La détermination des limites de quantification et des incertitudes a été réalisée pour les 75 substances calibrées lors de précédents travaux (Guillemain et al., 2021). Le régime d'accumulation (linéaire, pseudo-linéaire ou équilibre) ainsi que les données de calibration (R_s , K_{sw}) de chaque substance, obtenus lors de ces travaux ont été repris dans le présent document. La méthode de détermination des limites de quantification (LQ) et des incertitudes sur l'ensemble du processus analytique englobant l'échantillonnage et l'analyse est inspirée des travaux de thèse de A. Martin (2016).

Les **limites de quantification** sont estimées pour une période d'exposition de 14 jours à partir des LQ analytiques, équivalentes aux plus petites masses quantifiables sur la TSP ($m_{s(LQ)}$ en ng/outil), et des données de calibration. Les équations de calcul des LQ TSP (ng/L) sont ainsi adaptées des équations générales utilisées pour déterminer une concentration moyenne dans le milieu pendant la période d'exposition en fonction du régime d'accumulation de la substance (pour plus de détails sur la théorie, se reporter au rapport (Guillemain et al., 2021)) et sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : équations utilisées pour déterminer les limites de quantification obtenues par échantillonnage TSP suivi de l'analyse des extraits par LC/MSMS, pour les 3 régimes d'accumulation linéaire, pseudo-linéaire et à l'équilibre, d'après (Martin, 2016)

Régime d'accumulation	Equation
Linéaire	$C_{w(LQ)} = \frac{m_s(LQ)}{R_s t}$
Pseudo-linéaire	$C_{w(LQ)} = \frac{m_s(LQ)}{V_s K_{sw} \left[1 - \exp\left(-\frac{R_s t}{V_s K_{sw}}\right) \right]}$
Equilibre	$C_{w(LQ)} = \frac{m_s(LQ)}{V_s K_{sw}}$

Avec : $C_{w(LQ)}$, la concentration à la limite de quantification (ng/L)

$m_s(LQ)$, la plus petite masse accumulée (ng) sur les TSP au temps t (j)

R_s , le taux d'échantillonnage (L/j)

V_s , le volume de la TSP (L)

K_{sw} , constante d'équilibre (L/L)

De même, les **incertitudes de mesures** sont évaluées sur tout le processus depuis l'échantillonnage par TSP jusqu'à l'analyse par LC-MS/MS, en prenant en compte le régime d'accumulation de chaque substance tel que déterminé lors de l'étape de calibration en laboratoire.

Ainsi, à chaque régime d'accumulation est associée une formule de calcul d'incertitude présentée dans le Tableau 2 et basée sur les équations du Tableau 1.

Tableau 2 : équations utilisées pour déterminer les incertitudes de mesures obtenues par échantillonnage TSP suivi de l'analyse des extraits par LC/MSMS, pour les 3 régimes d'accumulation linéaire, pseudo-linéaire et à l'équilibre, d'après (Martin, 2016)

Régime d'accumulation	Equations
Linéaire	$\frac{\sigma_{TWA}}{C_w(in\ situ)} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{m_s}}{m_s}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{R_s}}{R_s}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_t}{t}\right)^2}$
Pseudo-linéaire simplifiée	$\frac{\sigma_{C_w(in\ situ)}}{C_w(in\ situ)} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{m_s}}{m_s}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{R_s}}{R_s}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{K_{sw}}}{K_{sw}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{V_s}}{V_s}\right)^2}$
Equilibre	$\frac{\sigma_{C_w\ eq(in\ situ)}}{C_w(in\ situ)} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{m_s}}{m_s}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{K_{sw}}}{K_{sw}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{V_s}}{V_s}\right)^2}$

Quel que soit le régime, l'incertitude totale est liée principalement à :

- la détermination de la masse accumulée (ms) sur la TSP, que l'on considère proche de l'erreur analytique ;
- la mesure des caractéristiques de la TSP à savoir son volume (Vs) (ou sa masse) ;
- la détermination des constantes de calibration Rs et Ksw.

L'erreur associée au temps d'exposition (t) sera considérée comme négligeable.

Le calcul de concentration en régime pseudo-linéaire est potentiellement associé à une plus forte incertitude car il est dépendant de toutes les sources d'erreurs, y compris des deux constantes de calibration. La formule exacte de calcul pour ce régime étant trop complexe pour être mise en œuvre simplement Martin (2016) a proposé une équation simplifiée pour le régime pseudo-linéaire (voir tableau 4 de (Martin, 2016)) par analogie avec les équations de calcul des régimes linéaire et équilibre en prenant en compte toutes les sources d'erreurs.

1.2 RESULTATS

Les limites de quantification et les incertitudes déterminées pour l'ensemble du processus, de l'échantillonnage par TSP à l'analyse par LC-MS/MS, sont regroupées dans le pour les 75 substances calibrées avec les TSP, tout régime d'accumulation confondu. Les incertitudes ont été évaluées pour chaque substance à deux niveaux de concentrations distincts : à la limite de quantification et à la concentration expérimentale qui correspond à la concentration moyenne dans l'eau mesurée pendant la calibration en conditions contrôlées de laboratoire.

Tableau 3 : récapitulatif des informations sur les 75 substances calibrées pour une durée de 14 j avec les TSP, avec les limites de quantification et des incertitudes élargies (k=2, arrondies à 5% près) obtenues par échantillonnage intégratif passif TSP suivi d'une analyse par LC/MSMS. La concentration expérimentale est la concentration moyenne du milieu d'exposition mesurée lors de la calibration.

Substance	Abréviation	Famille	N° CAS	Masse Da	Log Kow	K _{sw} 14j	R _s 14j (mL/j)	Régime	LQ TSP (ng/L)	conc exp (µg/L)	U (LQ)	U (C exp.)
Acébutolol	ACE	Bétabloquant	34381-68-5	336,2	1,7	0,43	0,03	Equilibre	445	3,5	65%	30%
Acétochlore	ATC	Herbicide	34256-82-1	269,1	4,1	/	34,1	Linéaire	2,1	2,8	65%	35%
Acide Niflumique	AC NIFLU	Anti-inflammatoire	4394-00-7	282,1	2,5	1,24	0,05	Equilibre	155	3,1	65%	20%
Aclonifen	ACF	Herbicide	74070-46-5	264,0	4,0	/	76,7	Linéaire	3,7	0,69	65%	15%
alpha Estradiol	aE2	Estrogène	57-91-0	271,2	3,8	381	7,27	PseudoLinéaire	0,46	1,9	65%	20%
alpha Ethinylestradiol	EE2	Estrogène	57-63-6	295,2	3,9	876	9,31	PseudoLinéaire	0,28	1,8	75%	40%
Alprazolam	APZ	Benzodiazepine	28981-97-7	308,1	2,1	6,58	0,23	PseudoLinéaire	79	2,4	65%	15%
Androstènedione	ANDRO	Stéroïde	63-05-8	287,2	2,8	391	18,0	Equilibre	0,33	2,0	65%	20%
Androstérone	ANDROSTER	Stéroïde	53-41-8	291,2	3,8	276	8,65	PseudoLinéaire	26,7	1,5	65%	25%
Atrazine	ATZ	Herbicide	1912-24-9	215,1	2,6	531	22,0	Equilibre	1,9	3,3	65%	20%
Atrazine Deséthyl	DEA	Herbicide TP	6190-65-4	187,1	1,5	23,7	1,28	Equilibre	8,1	3,5	65%	20%
Atrazine Desisopropyl	DIA	Herbicide TP	1007-28-9	173,0	1,5	8,70	0,49	Equilibre	22,0	3,6	65%	20%
Azoxystrobine	AZS	Fongicide	131860-33-8	403,1	2,5	/	13,3	Linéaire	0,54	3,5	65%	20%
beta Estradiol	bE2	Estrogène	50-28-2	271,2	3,8	346	5,90	PseudoLinéaire	0,54	1,6	65%	30%
Boscalide	BOS	Herbicide	188425-85-6	342,0	4,0	/	37,7	Linéaire	7,6	2,6	65%	25%
Carbamazépine	CARBA	Anti-épileptique	298-46-4	236,1	2,5	15,1	0,61	Equilibre	12,7	3,4	65%	20%
Carbamazépine-10,11-époxyde	CARBA EP	Métabolite	36507-30-9	252,1	1,3	0,78	0,03	PseudoLinéaire	264	3,4	65%	15%
Carbendazime	CBZ	Fongicide	10605-21-7	191,1	1,5	25,3	1,23	Equilibre	8,0	3,0	65%	20%
Céliprolol	CELI	Bétabloquant	56980-93-9	379,2	1,9	0,33	0,02	Equilibre	1453	3,7	70%	35%
Chlorfenvinfos	CFV	Insecticide	18708-86-6	358,0	3,8	/	52,0	Linéaire	1,4	1,6	60%	10%
Chlorpyrifos Ethyl	CPE	Insecticide	2921-88-2	348,9	4,7	/	45,0	Linéaire	6,8	0,36	65%	35%
Chlorpyrifos Méthyl	CPM	Insecticide	5598-13-0	320,9	4,0	/	88,7	Linéaire	3,2	0,58	60%	10%
Chlortoluron	CTU	Herbicide	15545-48-9	212,1	2,5	279	11,7	Equilibre	0,72	3,3	65%	25%
Clarithromycine	CLARI	Antibiotique	81103-11-9	747,5	3,2	5,86	0,12	PseudoLinéaire	108	1,5	70%	35%
Clindamycine	CLINDA	Antibiotique	58207-19-5	424,2	2,2	/	0,02	Linéaire	646	1,8	80%	60%
Cortisol	CORT-OH	Glucocorticoïde	50-23-7	363,2	1,6	0,38	0,01	PseudoLinéaire	509	3,0	95%	75%
Cortisone	CORT	Glucocorticoïde	53-06-5	361,2	2,0	/	0,01	Linéaire	747	2,7	90%	65%
Cyclophosphamide	CYCLO	Anticancéreux	6055-19-2	260,0	0,6	0,56	0,02	PseudoLinéaire	927	3,6	65%	20%
Déxaméthasone	DEXA	Glucocorticoïde	50-02-2	393,2	1,8	0,52	0,01	PseudoLinéaire	300	2,9	70%	35%
Diazépam	DIAZ	Benzodiazepine	439-14-5	284,1	2,8	711	29,8	Equilibre	0,67	2,1	65%	20%
Dichlorophénylméthylurée	DCPMU	Herbicide TP	3567-62-2	218,0	2,5	350	5,40	PseudoLinéaire	4,3	3,4	65%	35%
Diclofénac	DICLO	Anti-inflammatoire	15307-79-6	295,0	4,5	1,47	0,05	PseudoLinéaire	353	3,0	65%	20%
Diénoestrol	DIEN	Estrogène	84-17-03	265,1	4,8	/	20,6	Linéaire	0,23	0,64	60%	10%
Diéthylstilbestrol	DES	Estrogène	56-53-1	267,1	5,2	/	17,2	Linéaire	0,11	0,31	60%	10%
Diflufenicanil	DFF	Herbicide	83164-33-4	394,1	4,2	/	95,7	Linéaire	0,75	0,63	60%	15%

Substance	Abréviation	Famille	N° CAS	Masse Da	Log Kow	K _{sw} 14j	R _s 14j (mL/j)	Régime	LQ TSP (ng/L)	conc exp (µg/L)	U (LQ)	U (C exp.)
Diméthoate	DIM	Insecticide	60-51-5	229,0	0,8	7,60	0,34	Equilibre	126	3,2	65%	15%
Diméthomorphe	DMM	Fongicide	110488-70-5	387,1	2,7	340	5,65	PseudoLinéaire	0,86	3,6	70%	30%
Diuron	DIU	Herbicide	330-54-1	232,0	2,7	454	17,4	PseudoLinéaire	2,4	2,9	60%	15%
Drospirénone	DROSPI	Progestogène	67392-87-4	367,2	3,4	256	7,27	PseudoLinéaire	0,59	1,6	65%	25%
Epitestostérone	EPI TESTO	Stéroïde	481-30-1	289,2	3,0	191	4,75	PseudoLinéaire	0,83	1,9	65%	30%
Estrone	E1	Estrogène	53-16-7	269,2	4,3	1 479	16,7	PseudoLinéaire	1,6	2,6	75%	45%
Fénofibrate	FENO	Hypolipémiant	49562-28-9	360,1	5,2	/	87,4	Linéaire	0,08	0,36	65%	40%
Flécaïnide	FLEC	antiarythmique	54143-55-4	414,1	3,8	77,3	1,95	PseudoLinéaire	7,4	3,1	70%	35%
Fludioxonil	FDX	Fongicide	131341-86-1	248,0	4,1	7 686	115,5	Linéaire	0,10	1,8	70%	60%
Flufenoxuron	FFX	Insecticide	101463-69-8	488,0	5,1	/	163,1	Linéaire	0,61	0,09	65%	25%
Flurtamone	FTM	Herbicide	96525-23-4	333,1	2,9	439	11,2	PseudoLinéaire	0,55	3,4	65%	25%
Gemfibrozil	GEM	Hypolipémiant	25812-30-0	250,2	4,8	33,43	1,04	PseudoLinéaire	64,4	3,0	65%	25%
Imidaclopride	IMI	Insecticide	138261-41-3	255,1	0,6	2,60	0,06	PseudoLinéaire	476	3,4	65%	30%
Isoproturon	IPU	Herbicide	34123-59-6	206,1	2,9	262	9,19	PseudoLinéaire	8,4	2,8	65%	25%
Isoproturon monodésméthyl	IPUD	Herbicide TP	34123-57-4	192,1	2,6	104	2,64	PseudoLinéaire	2,3	7,7	65%	20%
Isoxabène	IXB	Herbicide	82558-50-7	332,2	3,9	1 197	19,6	PseudoLinéaire	0,25	3,6	65%	25%
Lamotrigine	LAMO	Anti-épileptique	84057-84-1	255,0	1,4	1,12	0,04	PseudoLinéaire	471	3,8	65%	20%
Levonorgestrel	LEVO	Progestogène	797-63-7	313,2	3,8	577	18,3	PseudoLinéaire	0,63	2,6	65%	15%
Linuron	LINU	Herbicide	330-55-2	248,0	3,0	2 510	54,4	PseudoLinéaire	0,51	2,9	65%	15%
Médroxyprogestérone	MEDROXY	Progestogène	520-85-4	345,2	3,7	220	11,1	Equilibre	0,59	1,8	65%	20%
Mégestrol Acétate	MEG AC	Progestogène	595-33-5	385,2	3,7	1 456	32,3	PseudoLinéaire	0,11	1,5	65%	25%
Métamitron	MTM	Herbicide	41394-05-2	202,1	0,8	8,77	0,29	PseudoLinéaire	635	3,1	65%	20%
Métazachlore	MTZ	Herbicide	67129-08-2	277,1	2,1	178	10,2	Equilibre	11,3	3,7	65%	20%
Métolachlore	MTC	Herbicide	51218-45-2	283,1	3,1	995	33,9	PseudoLinéaire	5,6	2,6	65%	15%
Métoprolol	MET	Bétabloquant	56392-17-7	267,2	1,9	9,96	0,39	PseudoLinéaire	20,5	3,5	65%	30%
Métronidazole	METRO	Antibiotique	443-48-1	171,1	-0,02	0,44	0,02	Equilibre	435	3,7	65%	20%
Nordiazépam	NDZ	Benzodiazépine	1088-11-5	270,1	2,9	187	6,24	PseudoLinéaire	2,8	2,4	65%	10%
Noréthindrone	NORE	Progestogène	68-22-4	299,2	-1,7	92,0	8,20	Equilibre	71,1	2,8	65%	15%
Norflurazon	NFZ	Herbicide	27314-13-2	303,0	2,5	291	9,72	PseudoLinéaire	0,8	3,7	65%	25%
Oryzalin	ORZ	Herbicide	19044-88-3	346,1	3,7	/	11,0	Linéaire	26,1	2,0	65%	20%
Oxazépam	OXA	Benzodiazépine	604-75-1	286,1	2,2	13,74	0,44	PseudoLinéaire	38,9	1,9	65%	15%
Pirimicarb	PIRI	Insecticide	23103-98-2	238,1	1,7	188	11,8	Equilibre	1,0	3,2	65%	20%
Procymidone	PCM	Fongicide	32809-16-8	283,0	3,3	/	104,2	Linéaire	2,7	0,31	60%	15%
Progestérone	PROG	Progestogène	57-83-0	315,2	4,2	952	11,1	PseudoLinéaire	12,4	0,55	95%	75%
Propranolol	PROP	Bétabloquant	318-98-9	259,2	3,5	141	4,02	PseudoLinéaire	3,9	2,6	65%	20%
Simazine	SMZ	Herbicide	122-34-9	201,1	2,2	364	9,01	PseudoLinéaire	16,8	4,8	65%	40%
Spiroxamine	SPX	Fongicide	118134-30-8	297,3	5,5	/	15,3	Linéaire	0,47	0,86	60%	35%
Tébuconazole	TBZ	Fongicide	107534-96-3	307,1	3,7	/	26,7	Linéaire	5,3	2,6	65%	20%
Testostérone	TESTO	Androgène	58-22-0	289,2	3,4	188	5,26	PseudoLinéaire	0,81	1,5	65%	20%
Triméthoprime	TRIM	Antibiotique	738-70-5	290,1	0,9	0,63	0,03	Equilibre	763	3,9	65%	20%

Les LQ sont comprises entre 0,08 ng/L pour le fénofibrate et 1453 ng/L pour le céprolol. La Figure 1 présente la répartition par classes de concentrations des LQ obtenues. Les LQ sont inférieures à 1 ng/L pour un tiers des substances et inférieures à 10 ng/L pour plus de 60 % des substances calibrées. Les substances pour lesquelles les LQ sont supérieures à 100 ng/L sont principalement des glucocorticoïdes et des pharmaceutiques. Enfin, compte tenu des LQ très élevées pour 7 substances (céliprolol, clindamycine, cortisol, cortisone, cyclophosphamide, métamitron, triméthoprime), les TSP sont peu adaptées à leur quantification dans les milieux aquatiques, mais l'utilisation de cet outil peut néanmoins être envisagée dans des contextes très pollués (ex. rejets de station d'épuration).

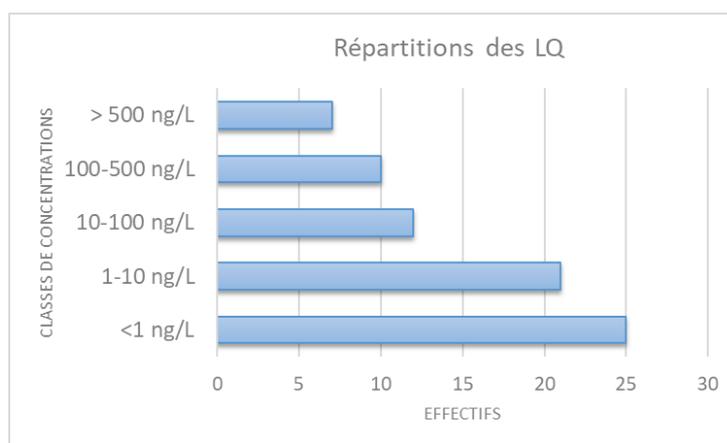


Figure 1 : effectifs des LQ des 75 substances calibrées avec les TSP

Les incertitudes de mesures ($k=2$) établies sur l'ensemble du protocole s'étalent de 10 % à 75 % (avec 77 % des valeurs d'incertitudes entre 10 et 30 %) pour la concentration expérimentale, et de 60 à 95 % pour la LQ (avec 92% des valeurs comprises entre 60 et 70 %). (Figure 2).

Ainsi, pour la majorité des substances échantillonnées avec les TSP, les incertitudes de mesure sont très satisfaisantes et du même ordre de grandeur que les incertitudes analytiques seules ; la prise en compte de l'étape d'échantillonnage par TSP n'apporte donc pas d'incertitude supplémentaire dans les résultats de mesures.

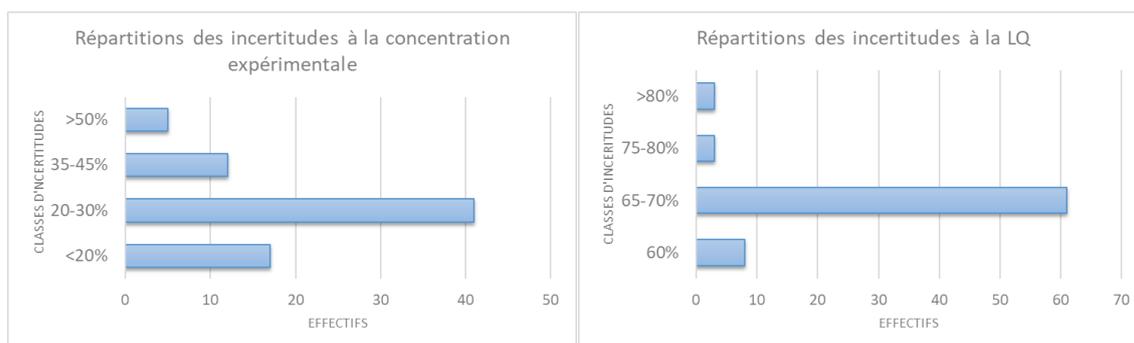


Figure 2 : effectifs des incertitudes de mesures à la concentration expérimentale et à la LQ pour les 75 substances calibrées

La détermination des limites de quantification et des incertitudes de mesures permet ainsi de confirmer que la TSP, associée à une analyse par LC-MS/MS, est un outil simple d'utilisation tout à fait adapté à la préconcentration d'une liste élargie de substances organiques et à la détermination de concentrations moyennes pendant une durée d'exposition de 14 jours dans les milieux aquatiques.

2. EVALUATION DE L'INFLUENCE DE FACTEURS ENVIRONNEMENTAUX SUR L'ACCUMULATION SUR LES TSP

Pour compléter les connaissances sur la réponse de l'outil TSP en conditions d'utilisation in situ, une expérimentation a été réalisée dans le cadre de ce rapport pour tester l'influence combinée de la vitesse du courant et de la température sur l'accumulation d'une sélection de substances, en utilisant un système expérimental équivalent à l'expérimentation de calibration réalisée en 2021 (Guillemain et al., 2021, Bonnaud et al., 2023).

2.1 MATERIELS ET METHODES

Sélection des substances

Pour l'expérience, 26 substances organiques ont été sélectionnées. Ces substances sont régulièrement retrouvées dans les milieux aquatiques et, pour la plupart, ont déjà été quantifiées après échantillonnage par TSP lors d'études précédentes dans différents contextes hydrologiques et climatiques (en France et au Maroc). Elles représentent différentes familles chimiques (9 pesticides, 10 médicaments, 6 hormones, 1 autre -Tableau 4) et sont caractérisées par des propriétés physico-chimiques différentes et des capacités et régimes d'accumulation diversifiés vis-à-vis des TSP (5 linéaires, 13 pseudo-linéaires, 5 équilibres).

Pour cette étude, nous avons choisi 23 substances parmi celles calibrées en 2021 (cf.

) et nous avons ajouté 3 autres substances : le paracétamol et la théophylline, afin de confirmer que ces substances ne s'accumulent effectivement pas sur les TSP comme observé en 2021, ainsi que la caféine, substance chimique fréquemment retrouvée dans les eaux et pour laquelle il est souvent observé des soucis de contamination lors de la phase de préparation et d'analyse des échantillons d'eaux. L'utilisation simplifiée des outils TSP pourrait alors permettre de s'affranchir ou du moins limiter les risques de contamination des blancs.

Tableau 4 : liste des 26 substances sélectionnées pour l'étude de l'influence de la vitesse du courant et de la température sur leur accumulation sur les TSP. Les régimes d'accumulation sont repris du rapport Aquaref précédent (Guillemain et al., 2021). Non calibré signifie que ces substances n'avaient pas été calibrées lors de l'étude de 2021.

Substance	Famille	N° CAS	Formule	Régime d'accumulation
Acide Niflumique	Analgesique	4394-00-7	C ₁₃ H ₉ F ₃ N ₂ O ₂	équilibre
alpha Estradiol	Estrogène	57-91-0	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	pseudolinéaire
alpha Ethinylestradiol	Estrogène	57-63-6	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	pseudolinéaire
Androstènedione	Stéroïde	63-05-8	C ₁₉ H ₂₆ O ₂	équilibre
Azoxystrobine	Fongicide	131860-33-8	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	linéaire
Boscalide	Herbicide	188425-85-6	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	linéaire
Caféine	Autre	58-08-2	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	non calibré
Carbamazépine	Anti-épileptique	298-46-4	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	équilibre
Carbendazime	Fongicide	10605-21-7	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	équilibre
Clarithromycine	Antibiotique	81103-11-9	C ₃₈ H ₆₉ NO ₁₃	pseudolinéaire
Diclofénac	Anti-inflammatoire	15307-79-6	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	pseudolinéaire
Diméthomorphe	Fongicide	110488-70-5	C ₂₁ H ₂₂ ClNO ₄	pseudolinéaire
Estrone	Estrogène	53-16-7	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	pseudolinéaire
Fénofibrate	Hypolipémiant	49562-28-9	C ₂₀ H ₂₁ ClO ₄	linéaire
Flécainide	Antiarythmique	54143-55-4	C ₁₇ H ₂₀ F ₆ N ₂ O ₃	pseudolinéaire
Fludioxonil	Fongicide	131341-86-1	C ₁₂ H ₆ F ₂ N ₂ O ₂	pseudolinéaire
Linuron	Herbicide	330-55-2	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂	pseudolinéaire
Métoprolol	Bétabloquant	56392-17-7	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃	pseudolinéaire
Paracétamol	Antalgique	103-90-2	C ₈ H ₉ NO ₂	non accumulé
Pirimicarbe	Insecticide	23103-98-2	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	équilibre
Progèstèrone	Progestogène	57-83-0	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	pseudolinéaire
Propranolol	Bétabloquant	318-98-9	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂	pseudolinéaire
Spiroxamine	Fongicide	118134-30-8	C ₁₈ H ₃₅ NO ₂	linéaire
Tébuconazole	Fongicide	107534-96-3	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	linéaire
Testostèrone	Androgène	58-22-0	C ₁₉ H ₂₈ O ₂	pseudolinéaire
Théophylline	Bronchodilatateur	58-55-9	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂	non accumulé

Protocole expérimental

Le système expérimental mis en œuvre s'inspire fortement de celui utilisé pour la calibration de 2021, mais il a été adapté pour évaluer l'influence de 2 conditions de vitesses de courant et de températures.

Les TSP sont exposées sur une durée maximum de 14 jours dans quatre aquariums contenant chacun 17,5 L d'eau du robinet dopée avec les substances sélectionnées. Des configurations températures/vitesses de courant différentes sont mises en place pour chaque aquarium (Tableau 5). Les aquariums sont disposés dans deux bacs thermostatés à deux températures cibles représentatives de conditions extrêmes rencontrées lors de déploiements en cours d'eau en France et au Maroc (5°C et 30°C) (Ba-Haddou et al., 2023; Jabiol et al., 2021). La vitesse du courant à l'intérieur des aquariums est créée par des pompes immergées réglées à deux vitesses différentes et reliées à des tiges en verre qui dirigent le flux vers les TSP (voir photos du système expérimental en Annexe 1).

Tableau 5 : conditions expérimentales dans les 4 aquariums (le code couleur est repris dans tous les graphiques des annexes, Les niveaux [-1] et [+1] correspondent aux niveaux utilisés pour la construction du plan d'expérience.

	température chaude (-30°C) [niveau +1]	température froide (-7°C) [niveau -1]
courant lent (-0.1 m/s) [niveau -1]	Aquarium 1	Aquarium 2
courant rapide (-0.2 m/s) [niveau +1]	Aquarium 3	Aquarium 4

Les aquariums sont alimentés en continu en eau du robinet dopée avec les 26 substances à une concentration initiale nominale d'environ $4 \mu\text{g/L}$, via une chambre de mélange. La chambre de mélange, commune aux 4 aquariums, est alimentée en continu avec de l'eau du robinet et une solution de dopage concentrée à $15,5 \text{ mg/L}$ de chaque substance, par une seringue dont le piston est poussé à un très faible débit de $3,2 \text{ mL/j}$. L'alimentation des aquariums en eau dopée est réalisée via une pompe péristaltique, permettant un taux de renouvellement journalier de $17,5 \%$. Ce renouvellement constant de l'eau permet théoriquement de compenser la dégradation des substances ou leur adsorption sur le système et ainsi de garder des concentrations constantes dans l'eau. Les surplus d'eau dopée dans les aquariums et dans la chambre de mélange sont éliminés par le biais de surverses et dépollués avant rejet à l'égout au moyen d'une colonne de charbon actif grâce à un système dynamique ouvert. Le schéma général du système est présenté sur la Figure 3.

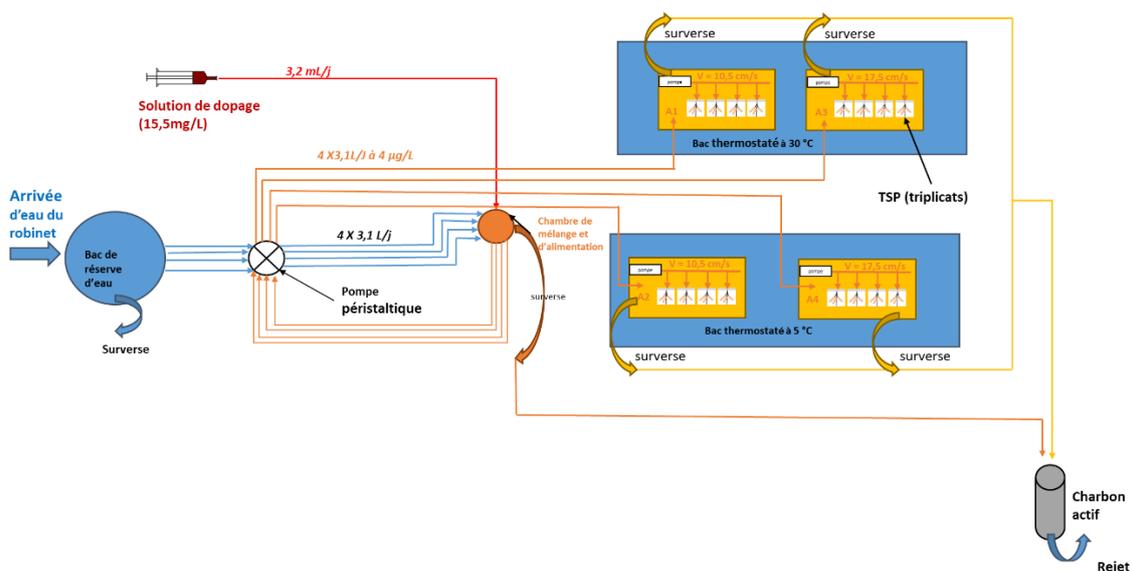


Figure 3 : schéma de montage de l'expérimentation réalisée en conditions contrôlées

La mise en route du système avec le démarrage du dopage des aquariums avec les substances est réalisé 24h avant le début de l'expérimentation (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) afin de s'assurer de l'absence de fuites et permettre de la bonne homogénéisation des concentrations de substances. Le Tableau 6 présente les conditions appliquées et les paramètres suivis sur la période d'exposition des TSP. Les données issues du suivi du pH et de la conductivité dans chaque aquarium est présenté dans le Tableau 7.

Tableau 6 : synthèse des conditions appliquées et des paramètres contrôlés lors de l'expérimentation. La vitesse du courant a été mesurée en début d'expérimentation à l'entrée de chaque aquarium.

Concentration de chaque substance dans la solution concentrée dans la seringue (mg/L)	15,5
Taux de renouvellement journalier de l'eau des aquariums	17,5%
Volume total des 4 aquariums (L)	70
Volume de la seringue (mL)	10
Durée d'exposition maximale des TSP (j)	14
Débit de la pompe péristaltique pour alimenter les aquariums (L/j)	8,6
Débit du pousse-seringue (mL/j)	3,2
Vitesse du courant dans l'aquarium 1 (cm/s)	10,7
Vitesse du courant dans l'aquarium 2 (cm/s)	10,5
Vitesse du courant dans l'aquarium 3 (cm/s)	17,3
Vitesse du courant dans l'aquarium 4 (cm/s)	18,3

Tableau 7 : valeurs moyennes et écart type des mesures physico-chimiques réalisées dans chaque aquarium à chaque jour de prélèvements des eaux

Moyenne, n=11 (écart-type)	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	Température ($^{\circ}\text{C}$)
Aquarium 1	351 (3)	8,1 (1,6)	28,9 (0,3)
Aquarium 2	394 (3)	8,0 (0,4)	7,3 (1,1)
Aquarium 3	433 (7)	8,0 (0,9)	28,9 (0,6)
Aquarium 4	393 (3)	8,1 (1,0)	7,2 (1,4)

Afin d'étudier l'influence de la température et de la vitesse de courant sur les cinétiques d'accumulation, des triplicats de TSP sont progressivement ajoutés dans les aquariums au cours de l'expérience selon une approche pseudo-isochrone (AFNOR, 2022) afin d'avoir des TSP immergées pendant 1, 4, 7, 11 et 14 jours (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Les TSP sont toutes récupérées le même jour en fin d'expérimentation, puis extraites et analysées par LC-MS/MS selon le protocole décrit dans (Guillemain et al., 2021).

Environ 2 mL d'eau sont prélevés dans les 4 aquariums chaque jour ouvré (soit T0, T1, T2, T3, T6 à T10, T13 et T14) et sont filtrés à 0,22 μm sur filtre PET puis dopés avec l'étalon interne diuron d6 et congelés jusqu'à analyse. La quantification de chaque substance est réalisée par étalonnage externe après injection directe en LC-MS/MS.

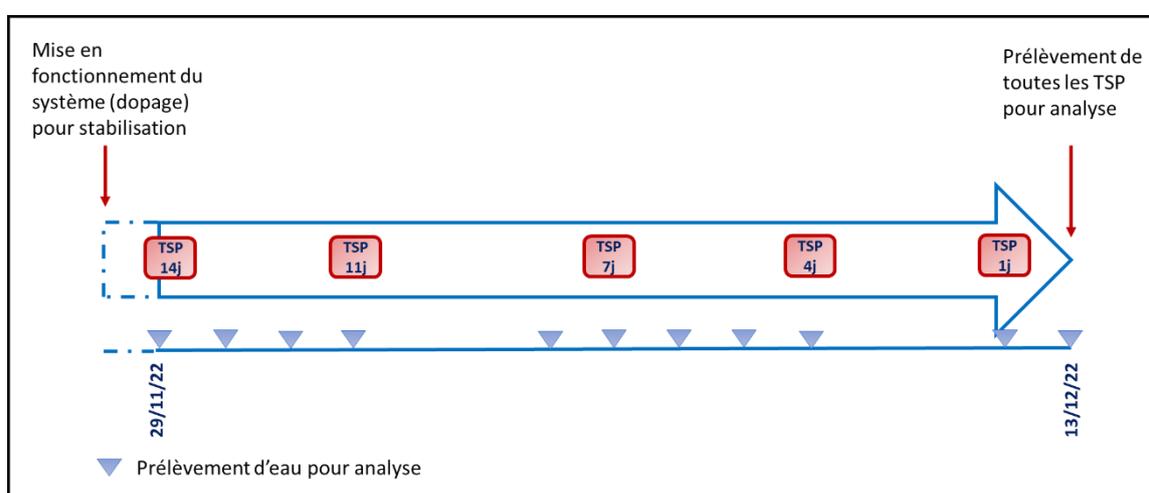


Figure 4 : schéma du déroulement temporel de l'expérimentation avec les déploiements des TSP et les prélèvements d'eau

Traitement des résultats

L'influence des facteurs température et vitesse du courant sur l'accumulation des substances sur les TSP a été évaluée grâce au logiciel Statgraphics Centurion 19, qui a permis d'interpréter non seulement l'influence des facteurs considérés mais également l'interaction du 1^{er} ordre entre ces 2 facteurs, selon la théorie des plans d'expériences (Callao, 2014) pour un plan factoriel complet (2²).

2.2 RESULTATS

Concentrations dans l'eau des aquariums

Onze prélèvements ont été réalisés dans chaque aquarium sur les 14 jours de l'expérimentation. Les courbes montrant l'évolution des concentrations dans l'eau de chaque aquarium au cours du temps sont présentées par substance en Annexe 2.

Les concentrations mesurées dans l'eau ne sont pas stables pour certaines substances, en particulier pour des pharmaceutiques, des hormones et quelques pesticides parmi les plus hydrophobes (ex. spiroxamine). Des soucis d'adsorption et/ou de dégradation des substances au cours du temps sont suspectés (ex. fénofibrate, clarithromycine, fludioxonil, estrone...), voire de solubilisation de certaines hormones comme l'androstènedione, la progestérone ou la testostérone pour lesquelles il est observé une augmentation des concentrations à partir du milieu de l'expérimentation. Les instabilités dans les concentrations sont relevées quelles que soient la température ou la vitesse du courant de l'eau des aquariums. Ces résultats sont en accord avec ceux de l'étude précédente pour laquelle les concentrations moyennes des 75 substances étaient comprises entre 0,10 µg/L pour le flufénoxuron et 7,7 µg/L pour l'isoproturon monodesmethyl (Guillemain et al. 2021).

Néanmoins, la mise en œuvre d'une approche pseudo-isochrone pour cette nouvelle expérimentation a permis de s'affranchir en grande partie de la variabilité des niveaux de concentrations observée dans les tous premiers jours de l'expérimentation ; cette instabilité ne concernant donc que les TSP déployées pour la plus longue durée de 14 jours. Toutes les valeurs de concentrations mesurées seront prises en compte pour calculer les concentrations moyennes d'exposition (C_w) des TSP au cours de la cinétique de déploiement.

Il est également important de noter que la valeur cible de 4 µg/L pour chacune des substances est difficile à atteindre dans de tels systèmes expérimentaux. Un contrôle régulier par prélèvements d'eau et analyse est donc indispensable pour avoir une information réelle sur les niveaux de contamination auxquels sont exposés les EIP.

Cinétiques d'accumulation et effets des facteurs testés

Les cinétiques d'accumulation des 24 substances accumulées sur les TSP (en concentration normalisées sur la TSP (C_s) par rapport à la concentration moyenne dans l'eau pendant la durée d'exposition (C_w), en fonction du temps) sont présentées en Annexe 3. La non accumulation du paracétamol et de la théophylline a bien été confirmée avec cette nouvelle expérimentation

L'observation visuelle des courbes montre une accumulation des substances généralement plus élevée sur les TSP lorsque la température de l'eau est plus haute (cf. dans les Aquariums 1 et 3, courbes en orange), mais peu d'influence de la vitesse du courant (sur la gamme de variation testée de 10 à 20 cm/s, contrainte par le système expérimental).

L'observation visuelle des graphiques a été complétée par une analyse plus poussée des données afin de prendre en compte la variabilité des mesures. L'utilisation du logiciel Statgraphics permet ainsi d'évaluer l'influence significative des facteurs testés (ici température et vitesse du courant) sur la réponse choisie pour chaque substance, en comparant la variabilité observée dans les différentes conditions expérimentales à l'écart type des mesures réalisées sur le triplicat de TSP. Comme les substances n'ont pas le même régime d'accumulation (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), il est clairement difficile d'évaluer l'influence des facteurs sur un paramètre

cinétique (i.e. Rs). Nous avons donc choisi, comme réponse pour chaque substance, la concentration normalisée C_s/C_w à t 14 jours, correspondant à la fin de l'expérimentation. Les résultats indépendants obtenus pour chacun des 4 aquariums (Tableau 5) sont ainsi utilisés pour identifier l'influence des 2 facteurs testés (température et vitesse du courant) ainsi que les interactions potentielles entre ces 2 facteurs.

L'étude de l'effet des facteurs et de leur interaction sur l'accumulation à 14 jours est représentée par des diagrammes de Pareto, dont 2 exemples sont donnés en illustration dans la Figure 5.

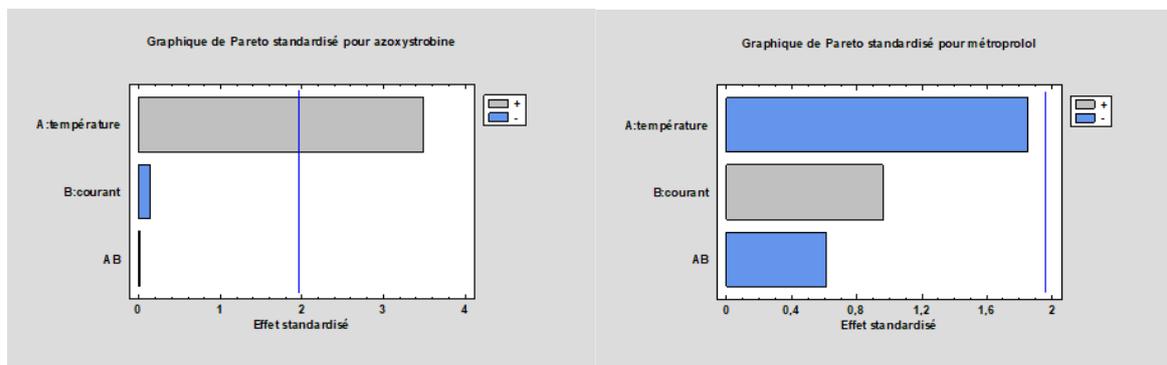


Figure 5 : diagramme des effets des 2 facteurs (A : température et B : vitesse du courant) et de leur interaction AB sur l'accumulation de 2 substances (azoxystrobine et métoprolol) sur les TSP.

La représentation par diagramme de Pareto permet d'illustrer le fait que l'effet des facteurs est différent suivant les substances. Dans chaque diagramme, des effets standardisés positifs (ie. l'accumulation - approchée par C_s/C_w - de la substance considérée augmente sur les TSP lorsque la valeur du facteur testé est plus élevée) sont représentés avec des barres grises, et des effets négatifs (ie. l'accumulation de la substance considérée diminue sur les TSP lorsque la valeur du facteur testé est plus élevée) avec des barres bleues. À noter que seuls les effets dépassant le seuil de significativité (barre verticale bleue sur le diagramme) comparativement à l'écart type des mesures expérimentales doivent être considérés comme significatifs. Ainsi, sur les 2 exemples choisis, seule la température a un effet positif significatif sur l'accumulation de l'azoxystrobine.

En résumé, sur l'ensemble des 24 substances accumulées sur la TSP, seul le facteur température a montré une influence positive significative sur l'accumulation de 7 substances : azoxystrobine, boscalide, carbamazépine, carbendazime, dimétomorphe, pirimicarbe et tébuconazole. L'accumulation de moins d'1/3 des substances, parmi celles qui ont été sélectionnés pour l'expérimentation, est donc affectée par des variations de températures entre 7 et 30°C.

La mise en œuvre d'autres types de plans d'expérience (c'est-à-dire avec plus que 2 niveaux pour chaque facteur considéré ; ce qui est difficile à mettre en œuvre pour certains facteurs comme la vitesse du courant par exemple compte tenu des contraintes expérimentales) pourrait permettre de déterminer les coefficients de modèles de prédiction de l'accumulation des substances sur les TSP.

Pour les TSP comme pour d'autres échantillonneurs intégratifs passifs, il est donc rappelé ici l'intérêt d'acquérir des informations sur les paramètres environnementaux (température, vitesse du courant, pH/conductivité) dont la connaissance est pertinente pour interpréter les résultats et comparer des données entre elles (ex. acquisition sur différents sites, à différentes saisons...). Toutefois, l'expérimentation menée ici démontre, pour la majorité des substances, la robustesse de l'outil TSP face à des changements de vitesse de courant et de température assez conséquents.

3. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'étude présentée a permis de compléter l'évaluation des performances de l'échantillonneur intégratif passif TSP pour 75 substances organiques de familles différentes (pesticides, pharmaceutiques, hormones).

Les limites de quantification et les incertitudes de mesures ont été déterminées pour 75 substances sur l'ensemble du processus depuis l'échantillonnage par TSP jusqu'à l'analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS/MS).

Les LQ du processus global sont comprises entre 0,08 ng/L pour le fénofibrate et 1453 ng/L pour le céprolol. Les LQ sont inférieures à 1 ng/L pour 1/3 des substances et inférieures à 10 ng/L pour 46/75 substances calibrées. Les substances pour lesquelles les LQ sont supérieures à 100 ng/L sont principalement des glucocorticoïdes et des pharmaceutiques. Pour 7 substances (céliprolol, clindamycine, cortisol, cortisone, cyclophosphamide, métamitron, triméthoprime), dont les LQ sont supérieures à 500 ng/L à cause de la faible affinité des substances pour la phase adsorbante, les TSP sont peu adaptées à leur quantification dans les milieux aquatiques naturels. Mais leur utilisation reste envisageable dans des contextes très pollués (ex. rejets de station d'épuration) puisque les constantes de calibration existent pour ces substances.

Les incertitudes de mesures élargies ($k=2$) ont été établies sur l'ensemble du protocole à 2 niveaux de concentration. Au niveau de la LQ, les incertitudes sont comprises entre 60 et 70 % pour 69/75 substances et l'incertitude maximale évaluée pour cortisol et progestérone est de 95%.

Pour des niveaux de concentrations plus élevés, de l'ordre du $\mu\text{g/L}$, les incertitudes sont nettement plus faibles et s'étalent de 10 % à 75 % (avec 77 % des valeurs d'incertitudes comprise entre 10 et 30 %). Les incertitudes les plus élevées à 75% sont également celles de cortisol et progestérone.

L'étude menée en conditions contrôlées de laboratoire a permis d'évaluer l'influence combinée de la température (entre 7 et 30°C) et de la vitesse du courant (entre 10 et 20 cm/s) sur l'accumulation de 24 substances parmi les 75 calibrées en 2021. Le traitement des données par le logiciel Statgraphics a montré que seul le facteur température pouvait avoir une influence sur l'accumulation finale des 7 substances, principalement des pesticides (azoxystrobine, boscalide, carbamazépine, carbendazime, dimétomorphe, pirimicarbe et tébuconazole). L'influence de ce facteur ne peut cependant pas être prédite et il convient donc, lors du déploiement des TSP, d'avoir une mesure de la température et de la vitesse du courant pour faciliter la comparaison des données de concentrations moyennes obtenues par l'échantillonneur passif.

Cependant, dans la plupart des situations, l'utilisation d'un échantillonneur passif simple d'utilisation comme la TSP apporte des informations généralement suffisantes pour répondre aux questionnements des utilisateurs (i.e. information qualitative grâce à la détection de substances fixées sur l'outil, comparative grâce à la masse accumulée sur l'outil ou quantitative en utilisant les données de calibration).

Pour poursuivre l'acquisition d'informations sur les TSP, afin de répondre au mieux aux questionnements des utilisateurs, des travaux complémentaires sont programmés pour :

- évaluer l'impact d'une période d'assèchement des TSP au cours de la durée de déploiement dans des petits cours d'eau ou fossés intermittents,
- étudier la stabilité des contaminants accumulés sur les TSP pendant les étapes de transport (y compris longue distance sans possibilité de congélation) et/ou de stockage à différentes températures pendant des périodes plus ou moins longues.

4. REFERENCES

AFNOR, 2022. FD T 90-240 : Qualité de l'eau -Lignes directrices pour la conduite et la validation d'études de stabilité de paramètres physico-chimiques dans le domaine de l'eau.

Ba-Haddou, H., Ait Lyazidi, S., Haddad, M., Coquery, C., Guillemain, C., Musso, R., Margoum, C., 2023. Potentiel d'utilisation des Tiges Silicone Polaire (TSP) comme échantillonneurs passifs pour la surveillance des pesticides dans un cours d'eau au Maroc. 51ème congrès du Groupe Français de recherche sur les Pesticides, 31/05/2023-02/06/2023, Paris, FRA.

Bonnaud, B., Mazzella, N., Boutet, P., Daval, A., Miège, C., 2023. Calibration comparison between two passive samplers -o-DGT and POCIS- for 109 hydrophilic emerging and priority organic compounds. *Science of The Total Environment* 869. 10.1016/j.scitotenv.2023.161720.

Callao, M.P., 2014. Multivariate experimental design in environmental analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 62, 86-92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2014.07.009>

Gouy, V., Artigas, J., Bonnineau, C., Chaumot, A., Chauvet, E., Guérold, F., Le Dreau, M., François, A., Jabiol, J., Legrand, C., Margoum, C., Martin-Laurent, F., Mazzella, N., Usseglio-Polatera, P., Pesce, S., Tardy, V., 2021. Développement et transfert aux opérationnels d'outils intégratifs de mesure chimique et biologique au sein des cours d'eau pour le suivi de l'impact des pratiques agricoles et de leur évolution. <https://hal.science/hal-03423016>

Guillemain, C., Miège, C., Boutet, P., Margoum, C., 2021. Etalonnage des Tiges Silicone Polaire (TSP) comme échantillonneur intégratif passif pour les micropolluants organiques dans les milieux aquatiques - Rapport AQUAREF INRAE, p. 50.

Jabiol, J., Chauvet, E., Guérold, F., Bouquerel, J., Usseglio-Polatera, P., Artigas, J., Margoum, C., Le Dreau, M., Moreira, A., Mazzella, N., Gouy, V., 2022. The combination of chemical, structural, and functional indicators to evaluate the anthropogenic impacts on agricultural stream ecosystems. *Environmental Science and Pollution Research* 29, 29296-29313. 10.1007/s11356-021-16925-5

Margoum, C., Martin, A., Le Dreau, M., Guillemain, C., Gouy, V., Coquery, M., 2021. Un échantillonneur intégratif passif simple et flexible pour étudier le transfert des pesticides dans des petits bassins versants. *Revue Science Eaux & Territoires, Directive cadre européenne sur l'eau - Bilan de vingt années de recherche pour la reconquête de la qualité des masses d'eau*, 100-105. 10.14758/SET-REVUE.2021.4.18.

Martin, A., 2016. Développement de matériaux innovants à base d'élastomère de silicone pour l'échantillonnage passif de pesticides dans les eaux de surface et de subsurface, Chimie, Environnement. Université Claude Bernard Lyon I, p. 325. <https://theses.hal.science/tel-01598873>

5. ANNEXES

ANNEXE 1 : photos du système expérimental utilisé pour évaluer l'influence de la température et de la vitesse du courant sur l'accumulation sur les TSP

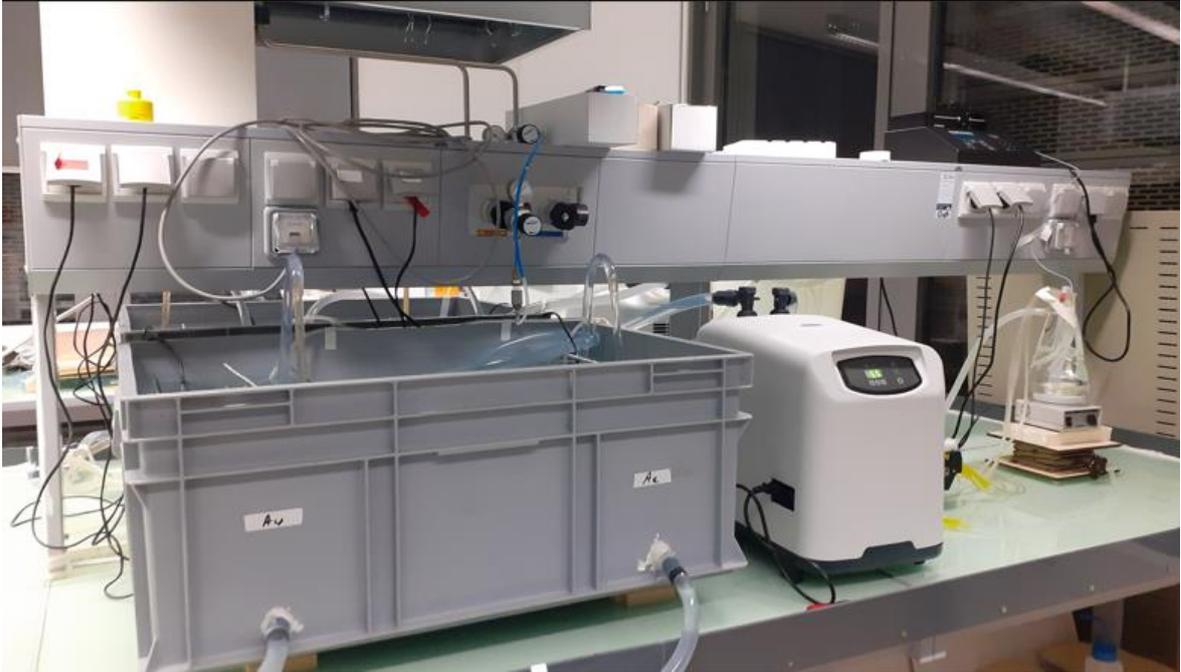


Photo 1 : vue d'ensemble d'un bac thermostaté et de la chambre de mélange

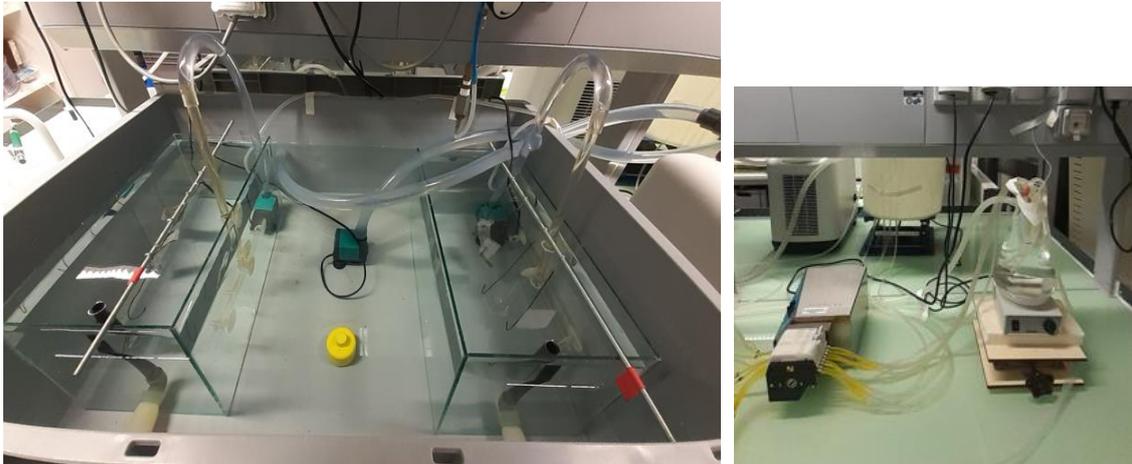


Photo 2 : (Gauche) deux aquariums dans un même bac thermostaté, avec contrôle de la température en continu par capteur Tinitag et (Droite) chambre de mélange et pompe péristaltique pour alimenter les 4 aquariums

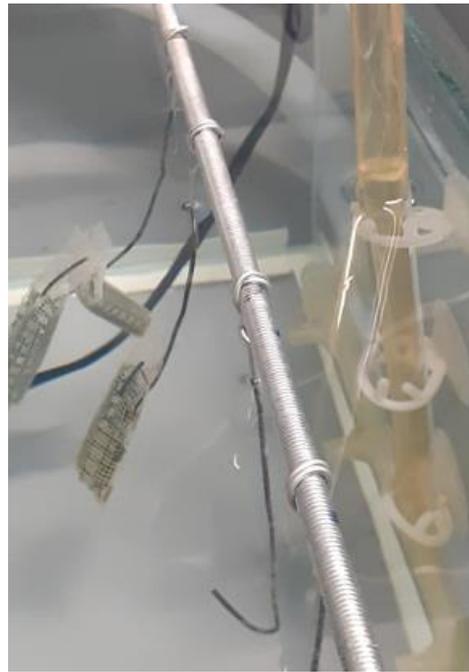
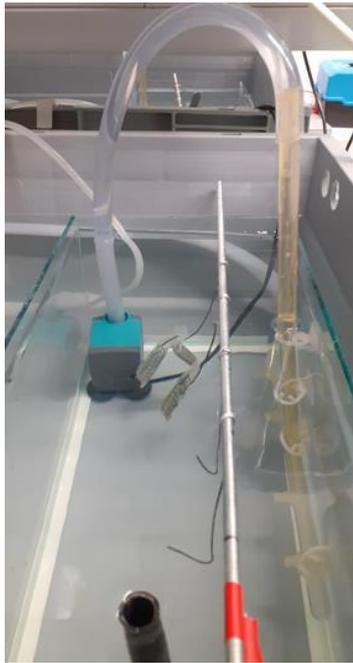
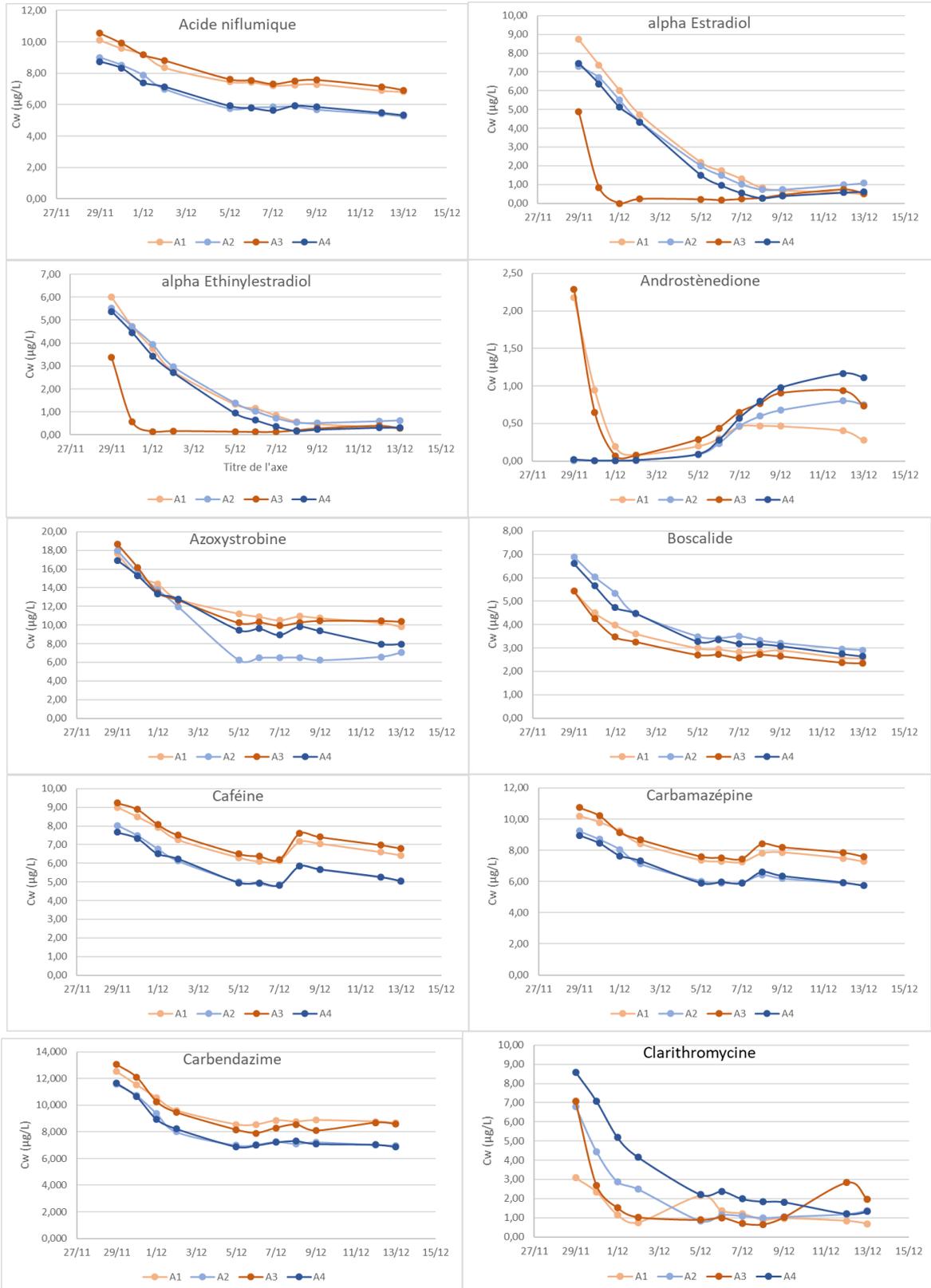
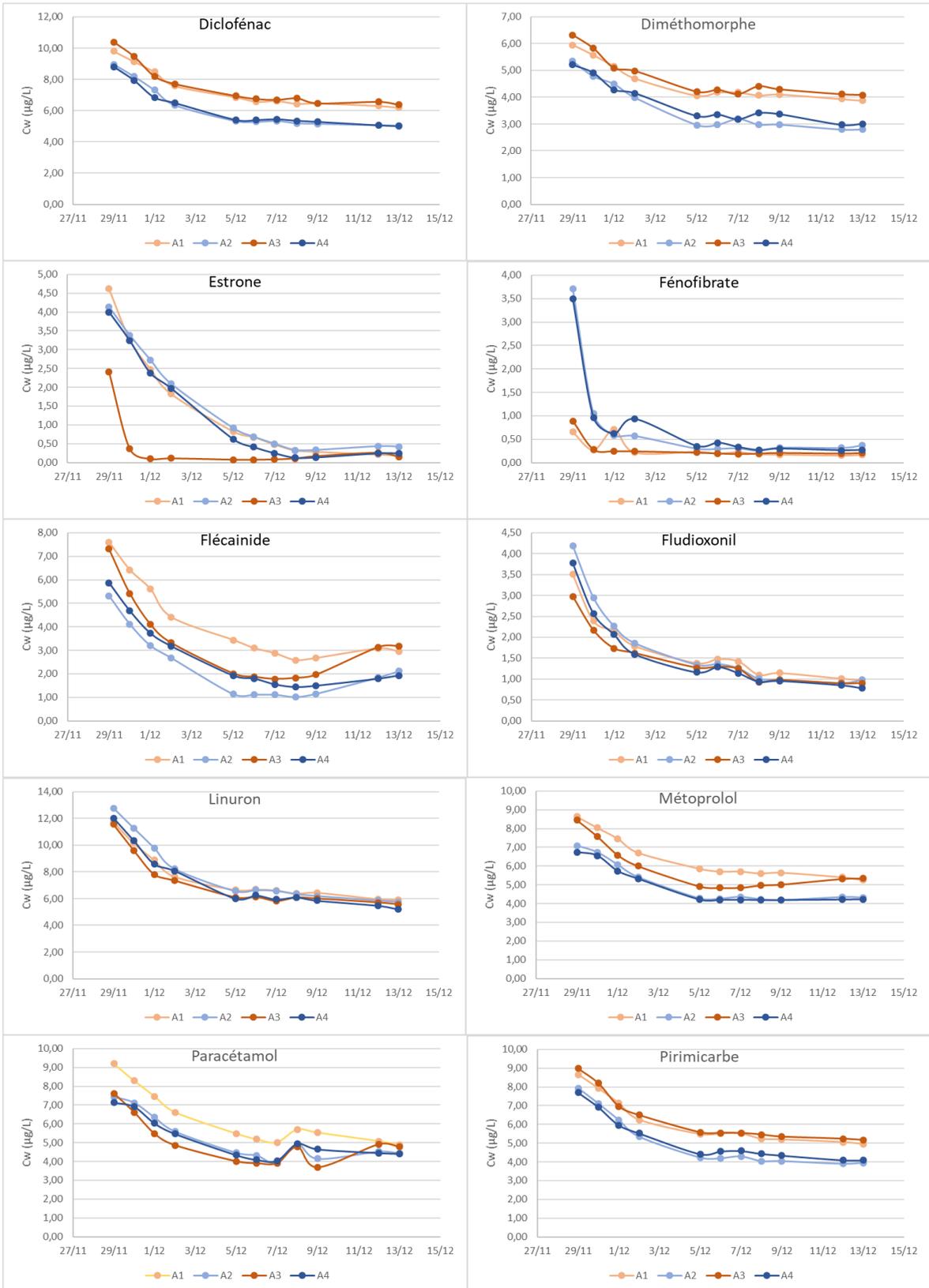
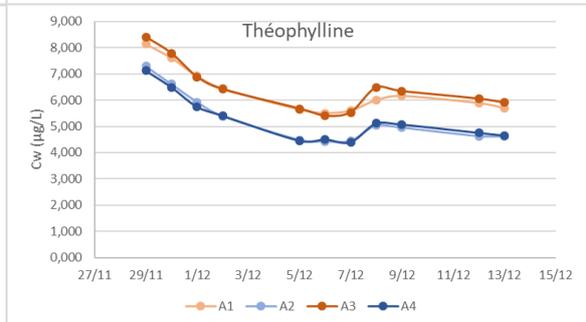
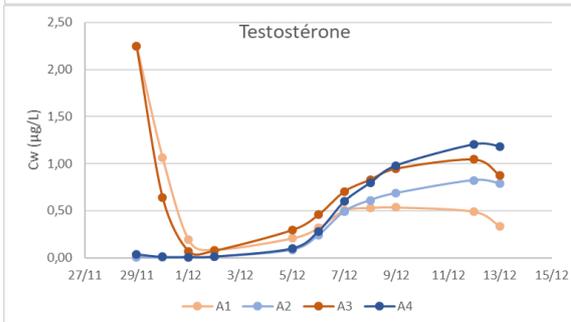
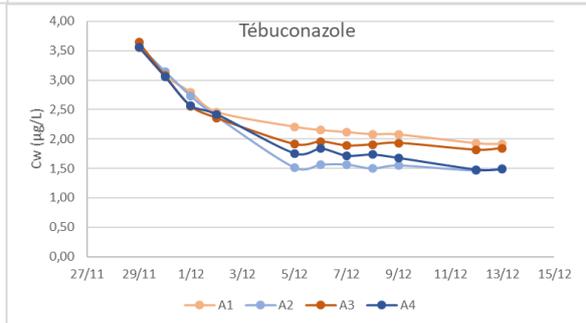
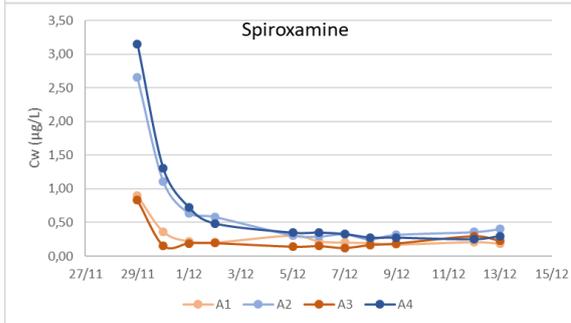
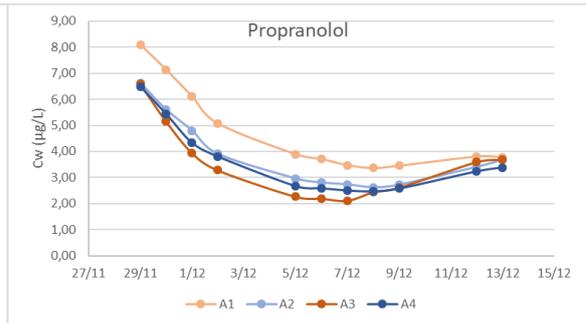
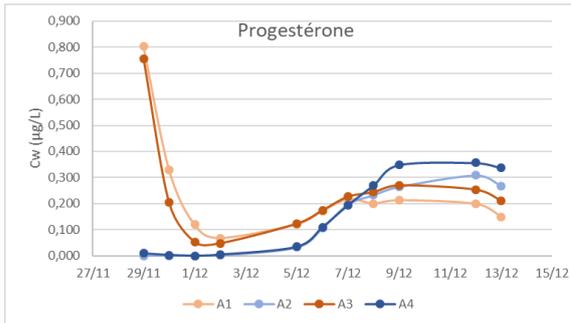


Photo 3 : disposition de TSP dans les aquariums

ANNEXE 2 : suivis des concentrations dans l'eau ($\mu\text{g/L}$) des 4 aquariums au cours des 14 jours de l'expérimentation, avec en orange les données acquises avec les températures chaudes, en bleu avec les froides et associées à un dégradé de couleur pour vitesse lente en clair et rapide en plus foncé.







ANNEXE 3 : cinétiques d'accumulation (Cs/Cw) des 24 substances (hors paracétamol et théophylline qui ne s'accumulent pas) sur les TSP dans les 4 conditions de déploiement, avec en orange les données acquises avec les températures chaudes, en bleu avec les froides et associées à un dégradé de couleur pour vitesse lente en clair et rapide en plus foncé.

