

# Optimiser l'étalonnage en laboratoire pour l'échantillonnage passif des substances hydrophobes

CONCEPTION ET MISE EN ŒUVRE D'UN SYSTEME D'ETALONNAGE  
POUR LES PESTICIDES HYDROPHOBES

**C. Margoum, B. El Moujahid, A. Martin, A. Assoumani**

Décembre 2015

Document 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 2015, thème «Méthodes et technologies innovantes». Ce rapport est également issu du partenariat Onema-Irstea 2015, au titre de l'action 78.

Auteur (s) :

*Christelle MARGOUM*  
*Irstea Lyon Villeurbanne*  
[christelle.margoum@irstea.fr](mailto:christelle.margoum@irstea.fr)

*Bachir EL MOUJAHID*  
*Irstea Lyon Villeurbanne*

*Alexis MARTIN*  
*Irstea Lyon Villeurbanne*

*Azziz ASSOUMANI*  
*Irstea Lyon Villeurbanne*

---

Vérification du document :

*François LESTREMAU*  
*INERIS*  
[francois.lestremau@ineris.fr](mailto:francois.lestremau@ineris.fr)

## Les correspondants

---

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

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

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

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

<b>RESUME .....</b>	<b>7</b>
<b>ABSTRACTS.....</b>	<b>8</b>
<b>1. INTRODUCTION/CONTEXTE.....</b>	<b>11</b>
<b>2. CHOIX DE L'ECHANTILLONNEUR PASSIF ET DES PESTICIDES SELECTIONNES.....</b>	<b>12</b>
<b>3. ETALONNAGE DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS .....</b>	<b>14</b>
3.1 Théorie de l'étalonnage .....	14
3.2 Etalonnage au laboratoire.....	16
3.2.1 Etalonnage en débit continu .....	16
3.2.2 Etalonnage en mode statique .....	17
3.2.3 Caractéristiques du système d'étalonnage des passive SBSE.....	18
<b>4. CONCEPTION DU SYSTEME D'ETALONNAGE .....</b>	<b>21</b>
4.1 Dimensionnement du système d'étalonnage .....	21
4.2 Modélisation des cinétiques d'échanges .....	22
4.3 Choix du polymère en silicone en tant que source diffuse de contaminants .....	25
4.3.1 Préparation des feuilles de silicone.....	25
4.3.2 Dopage des feuilles de PDMS : mises au point.....	27
4.3.3 Dopages des feuilles en mode isocratique .....	28
4.3.4 Dopage des feuilles avec un gradient de polarité du mélange eau/MeOH .	31
<b>5. MISES AU POINT ET PREMIERS TESTS DU SYSTEME .....</b>	<b>33</b>
5.1 Descriptif des essais réalisés pour l'étalonnage de barreaux SBSE.....	33
5.2 Déroulement de l'expérience.....	34
5.3 Résultats.....	36
5.3.1 Concentrations en pesticides dans l'eau .....	36
5.3.2 Cinétique d'accumulation dans les barreaux SBSE.....	38
5.3.3 Détermination des taux d'échantillonnage .....	40
<b>6. CONCLUSION .....</b>	<b>41</b>
<b>7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>43</b>

## TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 : propriétés des pesticides sélectionnés, classés par log $K_{ow}$ croissants ( - : absence de données). [(a) sources : <a href="http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/599.htm">http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/599.htm</a> ou <a href="http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.77719.html">http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.77719.html</a> ].....	13
Tableau 2 : taux d'échantillonnage ( $R_s$ , $L.j^{-1}$ ) pour des feuilles en SPMD, en LDPE (30 x 2,5 cm) et des tubes en silicone (15 cm, 6 mm d.i., 9 mm d.e.) à différentes températures (Booij et al., 2000) .....	19
Tableau 3 : avantages et inconvénients des systèmes d'étalonnage des passive SBSE actuellement utilisés .....	20
Tableau 4 : gradient de polarité de mélange de solvants eau/MeOH pour le dopage des feuilles en PDMS.....	28
Tableau 5 : pourcentage de diminution des concentrations en pesticides en 24h dans la solution de dopage, pour les différents mélanges eau / MeOH .....	29
Tableau 6 : gradient de polarité des mélanges eau/MeOH pour le dopage des feuilles de PDMS .....	31
Tableau 8 : niveaux de concentrations en pesticides de la solution de dopage des feuilles de PDMS (pour 8 feuilles dopées en même temps) .....	33

## TABLE DES FIGURES

Figure 1 : quantité de micropolluants accumulés dans un échantillonneur passif. $t_{50}$ est la durée nécessaire pour accumuler 50 % de sa capacité maximale et $4t_{50}$ la durée pour atteindre l'équilibre.....	15
Figure 2 : dispositif d'étalonnage de feuilles en silicone (3) avec pour source de contaminants des feuilles de PDMS dopées (2). (1) aquarium en verre - (4) pompes. (Rusina et al., 2010b).....	18
Figure 3 : schéma du dispositif (vue de profil et de dessus) avec dimensions (en cm) et système de fixation des feuilles et des barreaux SBSE par hameçons.....	22
Figure 4 : photos du système d'étalonnage (extérieur et intérieur de la cuve).....	22
Figure 5 : schéma de principe du modèle utilisé. $k_{ES}$ , $k_{EP}$ , $k_{SE}$ , $k_{PE}$ sont les constantes cinétiques d'échange entre les compartiments.....	23
Figure 6 : simulation de l'évolution des concentrations dans l'eau, dans la feuille et dans le barreau SBSE pour le métolachlore ( $A_s = 17,12 \text{ cm}^2$ et $V_s = 1008 \text{ } \mu\text{L}$ , $A_p = 120 \text{ cm}^2$ , $V_e = 31,4 \text{ L}$ ). .....	25
Figure 7 : concentrations dans la solution de dopage des feuilles en PDMS pour deux composés d'hydrophobicités différentes. Le $\log K_{ow}$ est indiqué entre parenthèses .....	29
Figure 8 : répartition (en %) des 20 pesticides en fonction de leur hydrophobicité entre la phase dissoute (a), dans la feuille de PDMS (c) et dans le reste du système expérimental (b) par adsorption, dégradation, volatilisation... Les points entourés en vert correspondent à plusieurs composés et le point entouré en rouge correspond au flufenoxuron (FFX) .....	30
Figure 9 : évolution de la concentration en FFX dans la solution de dopage (de composition 80/20) de l'essai témoin sans feuille de PDMS .....	31
Figure 10 : pourcentage de diminution de la concentration de pesticides dans la solution en fin de dopage (72 h) avec gradient eau/MeOH .....	32
Figure 11 : schéma du protocole expérimental de l'étalonnage des passive SBSE.....	35
Figure 12 : évolution de la concentration dans l'eau pour les pesticides hydrophobes lors de l'étalonnage des barreaux SBSE. $C_{max}$ correspond à la concentration maximale obtenue dans l'eau lors de l'expérimentation.....	37
Figure 13 : concentration en procymidone (PCM) dans l'eau avant et après introduction des barreaux SBSE. ....	37
Figure 14 : évolution de la concentration dans l'eau pour les pesticides hydrophiles lors de l'étalonnage des barreaux SBSE. $C_{max}$ correspond à la concentration maximale obtenue dans l'eau lors de l'expérimentation.....	38
Figure 15 : cinétiques d'accumulation du fénitrothion (FNT) dans les barreaux SBSE pendant 7 jours. ....	39
Figure 16 : cinétiques d'accumulation de l'atrazine (ATZ) dans les barreaux SBSE pendant 7 jours. ....	39
Figure 17 : cinétique d'accumulation de la procymidone (PCM) dans les barreaux SBSE.....	40
Figure 18 : comparaison des taux d'échantillonnage de 16 pesticides par les barreaux SBSES par les 2 systèmes d'étalonnage dynamique et statique (écart type, $n=3$ ) .....	41

*OPTIMISER L'ÉTALONNAGE EN LABORATOIRE POUR L'ÉCHANTILLONNAGE PASSIF DES SUBSTANCES HYDROPHOBES.  
MISE EN ŒUVRE D'UN SYSTÈME D'ÉTALONNAGE POUR LES PESTICIDES HYDROPHOBES*  
C. Margoum, B. El Moujahid, A. Martin, A. Assoumani

## RESUME

L'échantillonnage passif est une technique innovante récemment développée qui représente d'ores et déjà une alternative simple et économique aux échantillonnages classiques (ponctuel ou moyenné automatisé) pour la détermination d'estimations réalistes de la contamination des eaux de surface par des micropolluants organiques. Cette technique permet la prise en compte de variations temporelles des concentrations de micropolluants sous la forme de concentrations moyennes relatives à la durée d'exposition de l'échantillonneur passif dans le milieu à l'étude. Cependant, pour déterminer ces concentrations moyennes, un étalonnage en conditions contrôlées de laboratoire (température, vitesse du courant, concentrations de micropolluants d'intérêt dans l'eau...) doit être effectué au préalable. Il permet d'étudier les cinétiques d'échange des micropolluants avec l'échantillonneur passif et de déterminer leurs constantes cinétiques.

La passive SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) a été récemment développée pour l'échantillonnage passif de pesticides moyennement hydrophobes à hydrophobes. L'étalonnage de cet échantillonneur passif a été effectué dans un système pour lequel le maintien d'une concentration constante nécessite des quantités importantes d'eau et de pesticides. L'objectif de ce projet est de concevoir un système économe en eau et en pesticides pour l'étalonnage de la passive SBSE. La particularité de ce système est de maintenir constantes les concentrations des micropolluants sans apport continu en pesticides. Des feuilles en silicone, de même nature que l'échantillonneur passif, dopées avec les pesticides permettent de jouer le rôle de source diffuse de pesticides, une fois plongées dans l'eau. Avant conception, les dimensions du système, des feuilles de silicone et des concentrations de dopage des feuilles ont été modélisées par Matlab®. La modélisation est basée sur les cinétiques d'échange des micropolluants entre les feuilles dopées en contaminants, l'eau et les échantillonneurs passifs. Le système conçu est une cuve cylindrique en inox avec des fixations adaptées aux feuilles et aux échantillonneurs. Lors de la mise en œuvre de ce système, le dopage des feuilles en silicone préalablement modélisé a été étudié expérimentalement. Plusieurs protocoles de dopage ont été testés : les feuilles ont été plongées dans des mélanges eau / méthanol de proportions différentes dopés avec les pesticides d'intérêt. La solution de dopage choisie consiste en un mélange contenant 80 % d'eau et 20 % de méthanol. Le système ainsi conçu a été utilisé pour l'étalonnage de la passive SBSE durant 7 jours, pour l'échantillonnage passif des 20 pesticides sélectionnés dans cette étude.

**Mots clés :** échantillonnage passif, pesticides, hydrophobes, étalonnage

**DEVELOPMENT OF CALIBRATION LABORATORY SYSTEM FOR SBSE PASSIVE SAMPLING OF HYDROPHOBIC ORGANIC MICROPOLLUTANTS IN THE AQUATIC ENVIRONMENT**

C. Margoum, B. El Moujahid, A. Martin, A. Assoumani

**ABSTRACTS**

Different sampling strategies can be used to monitor micropollutants in water. Traditional grab sampling used for the determination of organic contaminant concentrations is based on a single sample taken at a specific time while automated sampling consists in several grab samples collected at regular and specified time periods. Both grab and automated samplings are sometimes difficult to implement and may not be economically viable. Passive sampling, which has been recently developed, allows determining at a lower cost, more realistic estimates of the average concentrations of contaminants for a given period. Nevertheless, laboratory calibration of the passive sampler device is required to estimate the *in situ* concentrations.

In this report, the theory of passive sampling and the presentation of the different calibration systems are exposed in a first part. The calibration system chosen and designed for the passive SBSE (Stir bar Sorptive Extraction) meets the requirements, namely a limited consumption of water and compounds and a stable concentration in water. The contamination of water by pesticides is obtained thanks to pre-contaminated silicone sheets. The spiking of the sheets is simulated with Matlab software and tested with different water/methanol mixtures. The mixture with 80% water and 20 % methanol gives the best accumulation rate of compounds in the sheets.

The designed calibration system allows to maintain constant pesticide concentration in water, through a continuous elimination of compound absorbed in silicone sheets. A first 7-day kinetic experiment shows that the accumulation of pesticides is in accordance with the theory, especially for the most hydrophobic ones.

**Key words :** passive sampling, pesticides, hydrophobic compounds, calibration

## Abréviations

ATC	Acétochlore
ATZ	Atrazine
AZS	Azoxystrobine
CBZ	Carbendazime
CFV	Chlorfenvinphos
CPE	Chlorpyriphos Ethyl
CPM	Chlorpyriphos Méthyl
CTU	Chlortoluron
DCA	3,4-dichloroaniline
DFF	Diflufénicanil
DGT	Diffusive Gradients in Thin-film
DIU	Diuron
DMM	Diméthomorphe
FFX	Flufénoxuron
FNT	Fénitrothion
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
IPU	Isoproturon
LDPE	Low Density PolyEthylene
LINU	Linuron
MeOH	Méthanol
MTC	Métolachlore
NFZ	Norflurazon
PCB	PolyChloroBiphényle
PCM	Procymidone
PDMS	Polydiméthylsiloxane
POCIS	Polar Organic Chemical Integrative Sampler
SBSE	Stir Bar Sorptive Extraction
SMZ	Simazine
SPMD	SemiPermeable Membrane Device
SPX	Spiroxamine
TBZ	Tébuconazole

## Constantes

$k_u$	Constante d'accumulation	$(j^{-1})$
$k_e$	Constante d'élimination	$(j^{-1})$
$R_s$	Taux d'échantillonnage	$(L.j^{-1})$
$K_{se}$	Constante de partage du composé entre l'échantillonneur et l'eau	(-)
$K_{pe}$	Constante de partage du composé entre la feuille et l'eau	(-)
$k_{ES}$	Constante cinétique d'échange entre l'eau et l'échantillonneur	$(m^3.j^{-1})$
$k_{EP}$	Constante cinétique d'échange entre l'eau et la feuille	$(m^3.j^{-1})$
$k_{SE}$	Constante cinétique d'échange entre l'échantillonneur et l'eau	$(m^3.j^{-1})$
$k_{PE}$	Constante cinétique d'échange entre la feuille et l'eau	$(m^3.j^{-1})$
$k_0$	Constante de transfert de masse global du composé	$(L.j^{-1}.cm^{-2})$
$\beta_{es}$	Coefficient de transfert de masse du composé de l'eau vers l'échantillonneur	$(m.j^{-1})$
$\beta_{se}$	Coefficient de transfert de masse du composé de l'échantillonneur vers l'eau	$(m.j^{-1})$
$\beta_{ep}$	Coefficient de transfert de masse du composé de l'eau vers la feuille	$(m.j^{-1})$
$\beta_{pe}$	Coefficient de transfert de masse du composé de la feuille vers l'eau	$(m.j^{-1})$

## 1. INTRODUCTION/CONTEXTE

La surveillance et l'évaluation de la qualité des milieux aquatiques nécessitent la mise en œuvre de stratégies d'échantillonnage et d'analyse pour détecter et quantifier les contaminants. Plusieurs techniques d'échantillonnage peuvent être adoptées. L'échantillonnage ponctuel mesure la dose de contaminants d'un échantillon prélevé à un endroit et à un instant donnés. L'échantillonnage composite automatisé collecte un échantillon à intervalles de temps réguliers. Il restitue sur une plus large période un niveau moyen de contamination mais peut éventuellement engendrer des problèmes de conservation des échantillons et impose une logistique lourde. Ces deux techniques ne peuvent être représentatives au cours du temps qu'au prix d'un échantillonnage intensif nécessitant un nombre de prélèvements importants. L'échantillonnage passif permet une surveillance des masses d'eau avec une meilleure prise en compte des variabilités temporelles des contaminations. Ces vingt dernières années, des recherches ont porté sur le développement des échantillonneurs passifs. Ces outils ont pour rôle d'extraire et de pré-concentrer *in situ* les contaminants du milieu aquatique. Il est ensuite théoriquement possible, à partir de la masse des contaminants accumulés dans l'échantillonneur, de remonter à leur concentration moyenne dans le milieu pendant la durée d'exposition. Pour cela, la connaissance de certains paramètres reflétant l'accumulation des contaminants dans l'échantillonneur est nécessaire. L'étalonnage au laboratoire est ainsi une étape essentielle à la détermination des concentrations en contaminants dans le milieu aquatique.

La passive SBSE (*Stir Bar Sorptive Extraction*) a été récemment développée pour l'échantillonnage passif de pesticides moyennement hydrophobes à hydrophobes (Margoum et al., 2011). L'étalonnage de cet échantillonneur passif a été effectué dans un système pour lequel le maintien d'une concentration constante nécessite des quantités importantes d'eau et de pesticides. L'objectif du travail présenté dans ce rapport est de concevoir et tester un nouveau système d'étalonnage en laboratoire pour l'échantillonnage passif par la technique passive SBSE de pesticides organiques moyennement hydrophobes à hydrophobes dans les milieux aquatiques. Le système mis au point doit présenter les caractéristiques principales suivantes :

- faible consommation d'eau et de contaminants,
- concentration constante en pesticides dans l'eau,
- conditions hydrodynamiques stables,
- faible encombrement.

Ce travail repose en premier lieu sur une synthèse des différents systèmes d'étalonnage utilisés dans la littérature. Le choix du système d'étalonnage est ensuite décrit et les premiers essais sont présentés. Ce rapport présente l'approche expérimentale entreprise pour les mises au point et l'étalonnage des échantillonneurs couplée à une démarche de modélisation entreprise en parallèle pour simuler les cinétiques d'échanges entre les différents compartiments du système (eau, feuilles en silicone utilisées pour le dopage de l'eau et échantillonneur passive SBSE).

## **2. CHOIX DE L'ECHANTILLONNEUR PASSIF ET DES PESTICIDES SELECTIONNES**

L'échantillonneur passif sélectionné pour cette étude est la passive SBSE (Margoum et al., 2011), dont l'utilisation a été évaluée pour les pesticides au laboratoire et *in situ* (Assoumani et al., 2013).

Une vingtaine de pesticides moyennement hydrophobes à hydrophobes ( $2,2 < \log K_{ow} < 5,1$ ) ont été choisis pour cette étude (Tableau 1). L'originalité de l'étude consiste à mettre au point et à évaluer un système d'étalonnage pour des composés ayant des propriétés physico-chimiques diverses et des affinités différentes pour l'échantillonneur passif. Une des principales difficultés consiste à prendre en compte le comportement particulier des pesticides les plus hydrophobes tels que les organophosphorés (chlorfenvinphos, chlorpyriphos-éthyl et chlorpyriphos-méthyl) qui ont tendance à s'adsorber sur les parois des systèmes d'étalonnage.

Tableau 1 : propriétés des pesticides sélectionnés, classés par log K<sub>ow</sub> croissants ( - : absence de données). [(a) sources : <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/599.htm> ou <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.77719.html>]

Pesticide et abréviation	Classe de pesticides	Log K <sub>ow</sub>	Solubilité eau 20 °C (mg/L)	Solubilité méthanol 20 °C (mg/L)
Simazine (SMZ)	Herbicide	2,2	5	-
Norflurazon (NFZ)	Herbicide	2,3	34	-
Chlortoluron (CTU)	Herbicide	2,4	74	-
Azoxystrobine (AZS)	Fongicide	2,5	6,7	20000
Atrazine (ATZ)	Herbicide	2,6	35	-
Dimétoprophe (DMM)	Fongicide	2,7	29	39000
3,4-dichloroaniline (DCA)	Herbicide	2,7	580	-
Isoproturon (IPU)	Herbicide	2,9	70	-
Spiroxamine (SPX)	Fongicide	2,9/5,5 <sup>(a)</sup>	405	200000
Procymidone (PCM)	Fongicide	3,1	2,5	16000
Métolachlore (MTC)	Herbicide	3,1	530	-
Linuron (LINU)	Herbicide	3,2	64	17000
Fénitrothion (FNT)	Insecticide	3,3	19	500000
Tébuconazole (TBZ)	Fongicide	3,7	36	-
Chlorfenvinphos (CFV)	Insecticide	3,8	145	-
Acétochlore (ATC)	Herbicide	4,1	282	-
Diflufénicanil (DFF)	Herbicide	4,2	0,05	4700
Chlorpyriphos-méthyl (CPM)	Insecticide	4,3	2,7	193000
Chlorpyriphos-éthyl (CPE)	Insecticide	5,0	1,1	290000
Flufénoxuron (FFX)	Insecticide	5,1	0,004	-

Le dosage des pesticides dans l'eau est réalisé par injection directe en UHPLC (Nexera, Shimadzu) couplée à la spectrométrie de masse en tandem (triple quadripôle API 4000, AB Sciex). La séparation se fait sur une colonne de type Atlantis T3 de chez Waters (2,1 mm x 100 mm, 1,7 µm), le volume d'injection est 20 µL et la température du four de 30 ± 5 °C. Le débit de la phase mobile (eau/acétonitrile acidifiée avec 0,1 % d'acide formique) est de 0,6 mL/min avec un gradient (de 90/10 à 10/90) de 10 min. La quantification et la confirmation de chaque composé sont assurées par 2 transitions pour chaque composé.

### 3. ETALONNAGE DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS

#### 3.1 THEORIE DE L'ETALONNAGE

Les connaissances relatives à l'échantillonnage passif reposent sur des phénomènes de transport des composés. Dans le cas des échantillonneurs passifs SPMD, (Huckins et al., 2006) considèrent que le transport est dominé par la convection et par la diffusion lorsque les composés sont suffisamment proches de la surface de l'échantillonneur.

L'évolution de la quantité du contaminant accumulé dans l'échantillonneur est décrite par un modèle largement utilisé dans la littérature (Booij et al., 1998; Lorgeoux, 2008) basé sur une cinétique d'échange du premier ordre. Ce modèle adapté à la passive SBSE permet de relier la masse du composé accumulé dans l'échantillonneur à la concentration dans l'eau :

$$\frac{dC_s}{dt} = k_u C_e - k_e C_s \quad (1)$$

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

La solution de l'équation (1) est, pour  $C_e$  constante :

$$M_s(t) = M_0 + (C_e K_{se} V_s - M_0) \cdot [1 - \exp(-k_e \cdot t)] \quad (2)$$

avec  $M_s$  la masse ( $\mu\text{g}$ ) du composé accumulé dans la phase réceptrice,  $M_0$  ( $\mu\text{g}$ ) la masse du composé présent dans l'échantillonneur avant exposition,  $C_e$  ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) la concentration moyenne en composé dans l'eau lors de l'exposition,  $V_s$  le volume de la phase réceptrice (L),  $K_{se}$  (sans dimension) la constante de partage du composé entre le PDMS et le milieu aqueux et  $t$  (j) le temps.

La constante  $k_e$  dépend des caractéristiques et des propriétés de la phase réceptrice :

$$k_e = \frac{k_0 \cdot A \cdot \alpha}{K_{se} \cdot V_s} = \frac{R_s}{K_{se} \cdot V_s} \quad (3)$$

avec  $k_0$  ( $\text{L} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) le coefficient de transfert de masse global du composé et  $V_s$  (L),  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) et  $\alpha$  (sans dimension) respectivement le volume, l'aire et la porosité du PDMS et  $R_s$  ( $\text{L} \cdot \text{j}^{-1}$ ) le taux d'échantillonnage de l'outil.

La quantité d'un micropolluant accumulé au cours de l'exposition des échantillonneurs en milieu aqueux est représentée sur la Figure 1.



Les constantes d'échange ( $R_s$ ,  $k_e$ ,  $k_u$  et  $K_{se}$ ) sont propres au composé étudié. Bien que ces constantes dépendent des conditions environnementales, leur détermination se fait le plus souvent au laboratoire.

### 3.2 ETALONNAGE AU LABORATOIRE

L'objectif de l'étalonnage au laboratoire est d'établir des cinétiques d'échange des contaminants entre l'eau et l'échantillonneur afin de déterminer les taux d'échantillonnage  $R_s$ . Dans la littérature, ces constantes ont été déterminées pour différents échantillonneurs passifs et pour des composés de différentes classes incluant les HAP (Lorgeoux, 2008; Rusina et al., 2010a), PCB (Jacquet et al., 2014; Smedes and Booij, 2012), composés organochlorés et pesticides (Assoumani et al., 2013; Lissalde et al., 2014; Miège et al., 2012). Selon les composés ciblés, les taux d'échantillonnage peuvent dépendre des conditions environnementales telles que la température (Booij et al., 2003; Rantalainen et al., 2000), la vitesse de l'eau (Vrana et al., 2001) ou encore la salinité. Ces paramètres sont plus facilement contrôlés au laboratoire lors de l'étalonnage des échantillonneurs dans des dispositifs. Deux types de systèmes d'étalonnage sont utilisés pour établir les cinétiques d'échanges et les taux d'échantillonnage associés :

- étalonnage en débit continu ou mode dynamique,
- étalonnage en mode statique.

Le but de ces systèmes est de maintenir une concentration en micropolluants constante dans l'eau afin d'étalonner les échantillonneurs.

#### 3.2.1 ETALONNAGE EN DEBIT CONTINU

Le principe de ce mode d'étalonnage est basé sur l'approvisionnement constant en eau fraîchement contaminée vers la chambre (cuve ou tube) d'exposition des échantillonneurs. La solution contaminée en analytes, dissous généralement dans le méthanol, est pompée vers une enceinte où l'homogénéisation a lieu dans l'eau afin d'obtenir une concentration dans l'eau constante. Le flux de sortie vers le compartiment d'exposition des échantillonneurs doit ensuite être régulé afin de contrôler les conditions hydrodynamiques. L'homogénéisation de la solution concentrée en analytes dans une enceinte séparée du compartiment d'exposition des échantillonneurs est le système le plus utilisé (Kingston et al., 2000; Prokes et al., 2010; Vrana et al., 2005; Vrana et al., 2001). Cependant, d'autres techniques sont aussi utilisées telles que des colonnes en silice greffée C18 jouant le rôle de réservoir tampon (Vrana et al., 2001). Les dispositifs en flux continu servent surtout à l'étalonnage des Chemcatcher, SPMD et POCIS (Di Carro et al., 2013; Vermeirssen et al., 2012).

La difficulté dans ce genre de système est de fixer le bon débit de pompage pour obtenir une concentration stable car le problème rencontré est l'adsorption continue des composés hydrophobes sur les parois du système d'étalonnage. D'autre part, le débit continu induit une forte consommation d'eau et d'analytes qu'il faut traiter continuellement en sortie de dispositif. De nouveaux dispositifs ont été conçus dans le but de consommer moins d'eau du robinet et de contaminants. Ainsi, des expériences ont été conduites avec de l'eau de rivière continuellement renouvelée ( $20 \text{ L.h}^{-1}$ ). Pour obtenir une concentration en analytes stable dans cette eau, le système a été dopé avec les composés souhaités en utilisant une pompe HPLC (Vermeirssen et al., 2012). Plus récemment, l'étalonnage des échantillonneurs POCIS a été réalisé dans un système à débit continu fermé consommant seulement 7 litres d'eau contaminée pour une exposition de 96 heures (Di Carro et al., 2013).

L'avantage des systèmes d'étalonnage en mode dynamique réside dans la capacité à étalonner à long terme et à se rapprocher des conditions hydrodynamiques réelles puisque les canaux et les tubes simulent le courant d'une rivière. Cependant, un long étalonnage de l'ordre d'un mois nécessite des volumes d'eau élevés et un design encombrant (Prokes et al., 2010; Vermeirssen et al., 2012).

### 3.2.2 ÉTALONNAGE EN MODE STATIQUE

Ce mode est le plus utilisé actuellement. Il consiste à positionner les échantillonneurs dans un réservoir d'eau contaminée en analytes. Soit la chambre d'exposition est placée sur une table d'agitation (Lorgeoux, 2008; Rusina et al., 2010b), soit le fluide est agité mécaniquement par un mobile à une vitesse similaire aux courants des rivières (par exemple,  $8 \text{ cm.s}^{-1}$ , (Jacquet et al., 2014). D'autres dispositifs généralement utilisés pour des courants élevés ( $40$  à  $90 \text{ cm.s}^{-1}$  en mer) consistent à fixer les échantillonneurs sur un support connecté à un arbre d'agitation (Booij et al., 2003; Stephens et al., 2005; Vrana et al., 2005). Deux processus permettant d'obtenir la concentration dans l'eau ( $C_e$ ) constante et stable sont observés dans la littérature.

- La technique la plus utilisée consiste à renouveler l'eau régulièrement. L'eau contaminée préalablement préparée est répartie dans des petits réservoirs contenant les échantillonneurs puis renouvelée au bout de quelques heures. Ce type de dispositif est utilisé par exemple lorsque la phase aqueuse s'épuise considérablement ou lorsqu'il est difficile de maintenir la concentration stable (Vrana et al., 2005). Ce type de dispositif présente l'inconvénient de consommer beaucoup d'eau et de contaminants comme les systèmes à débit continu.

- L'autre méthode repose sur l'utilisation d'une source de polluants qui diffusent dans l'eau jusqu'à équilibre. De tels systèmes d'exposition statique sont utilisés pour l'étalonnage des SPMD (Huckins et al., 2006) et d'autres échantillonneurs similaires (feuille en silicone et en LDPE). Les sources de contaminants peuvent être des colonnes génératrices en silice greffée C18 (Booij et al., 2002; Booij et al., 2000) ou, comme au début des années 2000, des sédiments dopés (Booij et al., 1998; Rantalainen et al., 2000). La première méthode montre des limites dans l'élaboration de la source tandis que la seconde donne des concentrations peu stables (par exemple, entre 0,1 et 1,7 pg/L pour Rantalainen et al., 2000). Des feuilles en silicone (PDMS) ou en LDPE dopées en contaminants sont largement utilisées depuis 2007 pour leur capacité à accumuler les composés peu polaires tels que les HAP, PCB, pesticides et composés organochlorés (Jacquet et al., 2014; Lorgeoux, 2008; Rusina et al., 2010b). Dans le cas présent de l'étalonnage des barreaux SBSE, la particularité repose sur le fait que la source diffuse sera de même nature que l'échantillonneur passif à étalonner (PDMS). Les cinétiques d'échanges sont donc plus faciles à prévoir. En effet, en une seule étude cinétique, il est possible de suivre l'accumulation sur les feuilles en silicone et l'élimination des feuilles en PDMS dopées (Figure 2).

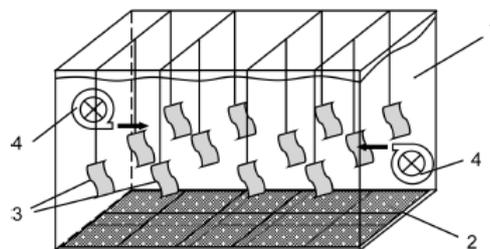


Figure 2 : dispositif d'étalonnage de feuilles en silicone (3) avec pour source de contaminants des feuilles de PDMS dopées (2). (1) aquarium en verre - (4) pompes. (Rusina et al., 2010b)

### 3.2.3 CARACTERISTIQUES DU SYSTEME D'ETALONNAGE DES PASSIVE SBSE

#### Contraintes à prendre en compte pour la conception du système d'étalonnage

Lors de la phase d'étalonnage, les cinétiques d'échange sont effectuées au sein des dispositifs présentés ci-dessus dans des conditions chimiques, thermiques et hydrodynamiques contrôlées.

- L'effet de la température sur les taux d'échantillonnage n'est pas négligeable. De manière générale, la constante d'échantillonnage  $R_s$

augmente avec la température (Booij et al., 2003; Booij et al., 2000; Huckins et al., 1999; Rantalainen et al., 2000; Vrana et al., 2005; Vrana et al., 2001) (Tableau 2). Il est donc nécessaire de contrôler la température du système d'étalonnage.

Tableau 2 : taux d'échantillonnage ( $R_s$ , L.j<sup>-1</sup>) pour des feuilles en SPMD, en LDPE (30 x 2,5 cm) et des tubes en silicone (15 cm, 6 mm d.i., 9 mm d.e.) à différentes températures (Booij et al., 2000)

	2 °C $R_s$ (L d <sup>-1</sup> )	13 °C $R_s$ (L d <sup>-1</sup> )	30 °C $R_s$ (L d <sup>-1</sup> )
SPMD	19 ± 6	26 ± 8	56 ± 6
LDPE	19 ± 4	19 ± 5	36 ± 8
silicone tubing	4.3 ± 1.0		9.9 ± 1.2

- La vitesse de l'eau dans laquelle sont immergés les échantillonneurs peut avoir un impact significatif sur l'échantillonnage des composés. Pour les Chemcatcher, à l'exception d'un composé peu hydrophobe, une augmentation significative du taux d'échantillonnage est observée avec l'agitation du fluide et donc la vélocité de l'eau (Vrana et al., 2005; Vrana et al., 2007). La même observation a été faite et expliquée pour les SPMD : pour les composés hydrophobes ( $\log K_{ow} > 3,6$ ), le transport cinétique est contrôlé par la couche limite d'eau. L'épaisseur de la couche limite d'eau recouvrant la membrane diminue lorsque la vitesse de l'eau augmente (Vrana et al., 2001). Cette étude confirme qu'il est nécessaire de gérer l'effet des vitesses de l'eau sur la cinétique d'échange. Ainsi, il est plus réaliste de conduire ces étalonnages sous des conditions de faible variation de vitesse. Les résultats ont montré que la condition optimale pour l'échantillonnage est le régime laminaire.
- Pour se rapprocher des conditions marines, l'eau est parfois salée. La salinité ne semble pas avoir d'impact direct sur l'accumulation des composés dans la phase réceptrice lipophile (Huckins et al., 1999). La salinité diminue la solubilité de la molécule. La salinité facilite donc la diffusion des composés hydrophobes dans la phase réceptrice lipophile. Cependant, ce travail porte sur l'échantillonnage de pesticides dans des eaux douces, l'étalonnage des passive SBSE se fera donc en milieu non salin.
- L'étalonnage des passive SBSE tient compte de la durée d'exposition sur le terrain qui est classiquement d'une semaine (Assoumani et al., 2013). Cette durée d'exposition à température ambiante est suffisante pour le développement de microorganismes hétérotrophes. Des bactéricides tels que le cuivre sous différentes formes ou des traitements plus coûteux et dangereux pour la santé (traitement par UV, utilisation d'azoture de sodium) peuvent être utilisés. Cependant le développement des microorganismes phototrophes peut être

simplement évité en se plaçant dans l'obscurité (Jacquet et al., 2014; Lorgeoux, 2008).

- Le principal problème rencontré pour l'étalonnage des passive SBSE est lié au caractère hydrophobe des pesticides peu solubles dans l'eau et dont la sorption sur diverses parois du dispositif expérimental peut être importante. Le matériau du dispositif et de ses composants (mobile d'agitation, supports) conseillé est l'acier inoxydable (Di Carro et al., 2013) ; l'utilisation du téflon est limitée notamment en raison de son coût élevé (Yang et al., 1998).

### Dispositifs d'étalonnage des passive SBSE actuellement utilisés

Deux dispositifs à débit continu ont été mis en œuvre jusqu'alors pour l'étalonnage des passive SBSE (Assoumani et al., 2014; Mazzella et al., 2012). Dans les 2 cas, les canaux ou les aquariums munis de buses sont alimentés en continu avec une solution contaminée en pesticides dans laquelle sont exposés les barreaux passive SBSE avec leur système de ballotin utilisé pour le déploiement *in situ*.

Les avantages et les inconvénients de ces systèmes sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : avantages et inconvénients des systèmes d'étalonnage des passive SBSE actuellement utilisés

Avantages	Contraintes
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Conditions d'écoulement proches des conditions naturelles</li> <li>- Maîtrise des conditions hydrodynamiques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adsorption des contaminants hydrophobes sur les parois du système</li> <li>- Fortes consommation en eau et en pesticides</li> <li>- Contamination en continu de l'eau avec une solution concentrée en pesticides : nécessite un ajustement du pompage des solutions en fonction des concentrations souhaitées et une homogénéisation continue de la solution finale</li> </ul>

Les caractéristiques demandées au nouveau système à concevoir sont donc :

- une consommation limitée en composés et en eau,
- une concentration dans le milieu aqueux stable,
- une maîtrise des conditions hydrodynamiques,
- un système de faible encombrement.

Un système d'étalonnage en mode statique sans renouvellement d'eau et avec une source diffuse de contaminants répond à ce cahier des charges notamment en termes de consommation d'eau et de pesticides.

## **4. CONCEPTION DU SYSTEME D'ETALONNAGE**

### **4.1 DIMENSIONNEMENT DU SYSTEME D'ETALONNAGE**

Pour le système d'étalonnage des barreaux SBSE, nous avons sélectionné le mode statique sans renouvellement d'eau. Une cuve cylindrique dans laquelle sont fixés les ballotins contenant les échantillonneurs a été mise en œuvre. Le matériau sélectionné est l'acier inoxydable pour limiter l'adsorption des pesticides sur les parois. Le dimensionnement de la cuve cylindrique et le positionnement des feuilles et des échantillonneurs sont présentés dans cette partie.

Le choix du dimensionnement de la cuve cylindrique prend en compte (i) le nombre d'échantillonneurs passifs que l'on souhaite pouvoir disposer simultanément dans la cuve avec une distance minimale entre chacun pour limiter la perturbation hydrodynamique engendrée par chaque barreau, (ii) le diamètre de l'hélice d'agitation et le ratio nécessaire entre son diamètre et celui de la cuve (ce ratio doit être de 0,3 suivant les préconisations issue de la fiche de détermination d'un mélangeur, VMI Reyneri, [www.vmi.fr/ml/images/content/actus/determination\\_melangeur.pdf](http://www.vmi.fr/ml/images/content/actus/determination_melangeur.pdf)).

Le respect de ces conditions nous a conduit à proposer une cuve de 40 cm de diamètre et 35 cm de hauteur (remplie avec 25 cm d'eau, soit un volume d'environ 31,4 L), équipée d'un agitateur de 10 cm de diamètre, situé au centre de la cuve et à environ 8 cm du fond de la cuve pour assurer un écoulement homogène du fluide et la stabilité des concentrations au sein du volume d'eau.

Des mesures de vitesse d'eau ont été réalisées au micro moulinet à différentes hauteurs dans la cuve et ont montré qu'en utilisant un agitateur de type hélice à quatre pales (qui engendre un écoulement axial au sein de la cuve), les objets placés à proximité du mobile d'agitation sont aspirés par le vortex. Nous avons donc décidé de placer les feuilles de PDMS et les barreaux SBSE à mi-distance de l'axe d'agitation et de la paroi. La Figure 3 présente un croquis du dispositif et du système de fixation envoyé au fournisseur Colas et Gire (Saint-Genis-les-Ollières, Rhône-Alpes) qui a réalisé le système. Quatre rangées de 8 hameçons (8 cm de long) sont prévues pour la fixation des feuilles de PDMS et des barreaux SBSE dans leur ballotin de déploiement *in situ*, et sont positionnées à 5, 10, 15 et 20 cm du fond de la cuve. La cuve est recouverte d'un couvercle amovible en acier pour permettre un étalonnage dans l'obscurité.

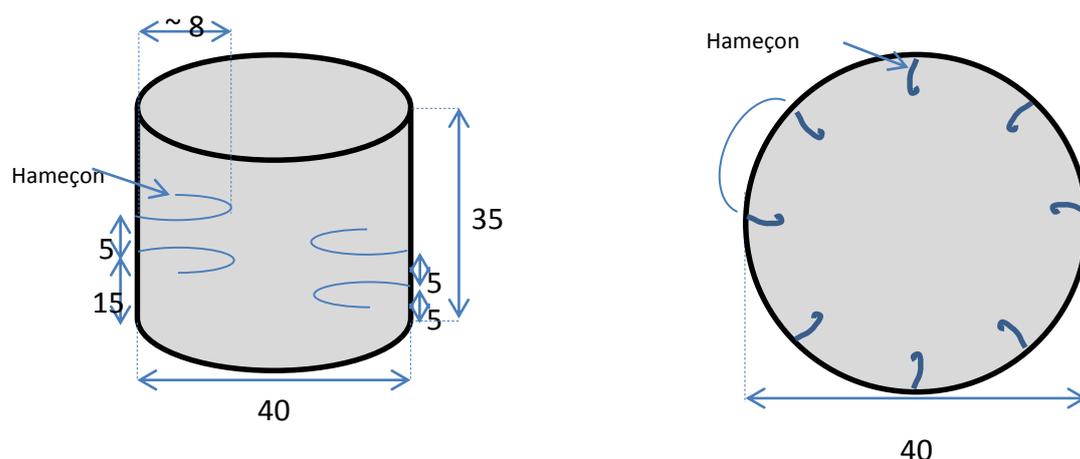


Figure 3 : schéma du dispositif (vue de profil et de dessus) avec dimensions (en cm) et système de fixation des feuilles et des barreaux SBSE par hameçons.

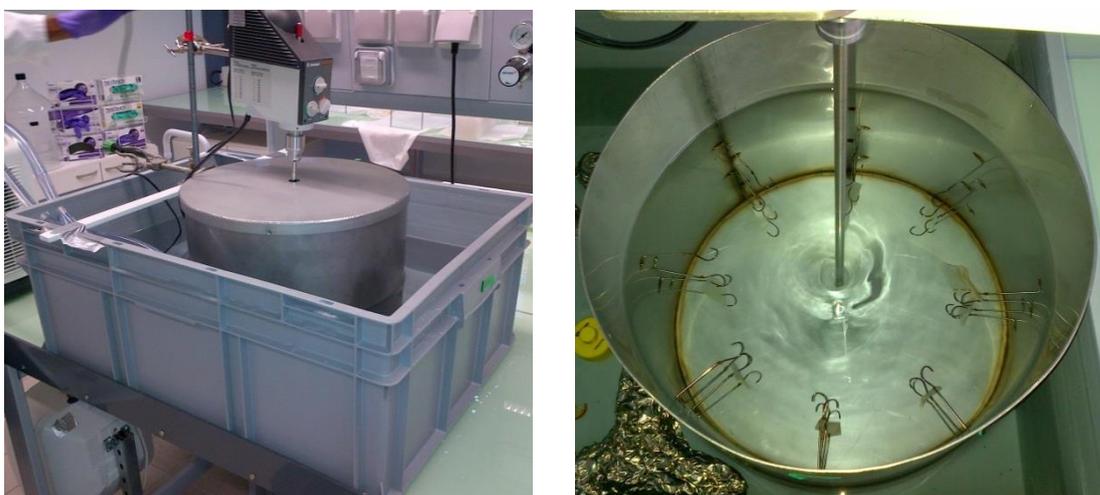


Figure 4 : photos du système d'étalonnage (extérieur et intérieur de la cuve).

## 4.2 MODELISATION DES CINÉTIQUES D'ÉCHANGES

Deux principaux types de modèles sont utilisés pour décrire quantitativement les échanges des composés organiques hydrophobes entre l'eau et l'échantillonneur. Le premier modèle est analogue à celui de la cinétique des réactions chimiques (Gale, 1998). Il s'agit d'un modèle du premier ordre. Le second modèle est un modèle de transfert de masse basé sur des flux de composés dans une phase donnée.

Le modèle que nous avons utilisé est adapté du modèle établi par Gale (1998). Notre modèle considère une homogénéisation totale de l'eau. Une approche générale de l'étude des cinétiques d'échanges consiste à distinguer trois zones au sein du dispositif d'étalonnage (Figure 5). Le modèle ainsi développé se base sur trois compartiments : le compartiment « feuille de PDMS dopée » d'indice  $p$ ,

le compartiment « eau » d'indice  $e$  et le compartiment « échantillonneur SBSE » d'indice  $s$ . Les cinétiques utilisées sont des cinétiques du premier ordre décrivant les processus de transfert de solutés (pesticides) entre ces compartiments. Il s'agit d'un modèle relativement simple d'utilisation et acceptable dans notre cas puisque la diffusion des substances utilisées à travers la feuille en silicone ne présente pas de réelles difficultés en raison de leur nature moyennement hydrophobe à hydrophobe.

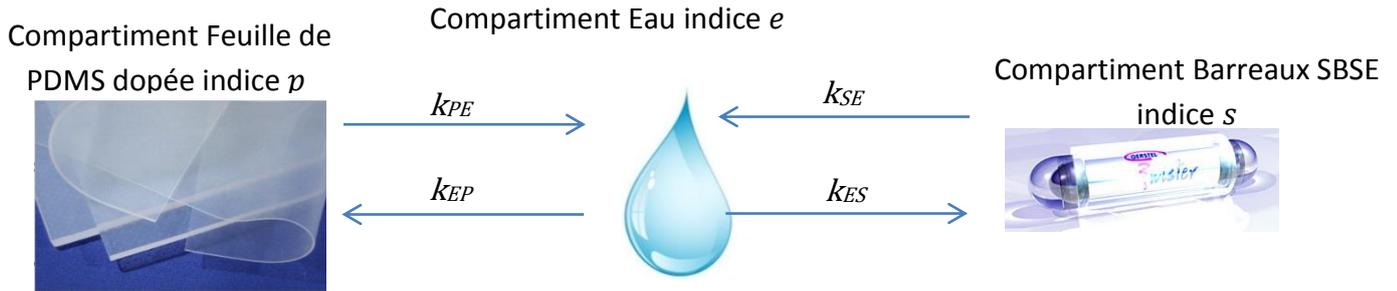


Figure 5 : schéma de principe du modèle utilisé.  $k_{ES}$ ,  $k_{EP}$ ,  $k_{SE}$ ,  $k_{PE}$  sont les constantes cinétiques d'échange entre les compartiments

L'évaporation de tous les composés est négligée étant donné que le réacteur sera maintenu à température modérée et sera couvert. L'adsorption sur les surfaces est également négligée et on suppose que l'équilibre de sorption existe à l'interface eau/feuille.

L'ensemble des équations différentielles simultanées associées à ce modèle à 3 compartiments montré en Figure 5 est :

$$\text{Eau :} \quad V_e \frac{dC_e}{dt} = \beta_{pe} A_p C_p + \beta_{se} A_s C_s - (\beta_{ep} A_p + \beta_{es} A_s) C_e \quad (7)$$

$$\text{Passive SBSE :} \quad V_s \frac{dC_s}{dt} = \beta_{es} A_s C_e - \beta_{se} A_s C_s \quad (8)$$

$$\text{Feuille en silicone :} \quad V_p \frac{dC_p}{dt} = \beta_{ep} A_p C_e - \beta_{pe} A_p C_p \quad (9)$$

Avec  $V$  les volumes en  $m^3$ ,  $A$  les surfaces d'accumulation sur la passive SBSE ( $A_p$ ) et d'élimination sur les feuilles en silicone ( $A_s$ ) en  $m^2$ ,  $C$  les concentrations en  $\mu g.m^{-3}$  et  $\beta_{es}, \beta_{ep}$  les coefficients de transfert de masse (en  $m.j^{-1}$ ) décrivant le mouvement des composés de l'eau vers l'échantillonneur et de l'eau vers les feuilles en silicone, respectivement.

Les coefficients de transfert de masse pour les procédés inverses sont inversement proportionnels au coefficient de partage du composé entre les deux phases en question.

$$\text{Relargage au niveau de l'échantillonneur SBSE :} \quad \beta_{se} = \frac{\beta_{es}}{K_{se}} \quad (10)$$

$$\text{Relargage au niveau des feuilles en PDMS :} \quad \beta_{pe} = \frac{\beta_{ep}}{K_{pe}} \quad (11)$$

Avec  $K_{se}$  et  $K_{pe}$  les coefficients de partage du composé entre les deux phases (sans unité).

La particularité du dispositif à mettre en place est que la source de contamination en PDMS dopé est de même nature que les barreaux SBSE à étalonner. Ce qui permet de poser  $\beta_{se} = \beta_{pe}$ ,  $K_{se} = K_{pe}$  et donc d'après les équations (10) et (11)  $\beta_{es} = \beta_{ep}$ . Les coefficients de partage ( $K_{se}$  et  $K_{pe}$ ) sont habituellement notés  $K_f$  dans la littérature. Nous utiliserons cette notation pour simplifier la lecture des équations.

Les constantes cinétiques d'échange des solutés entre chaque compartiment  $k_{ES}$ ,  $k_{EP}$ ,  $k_{SE}$ ,  $k_{PE}$  correspondent aux coefficients de transfert de masse  $\beta$  pour une surface d'accumulation (passive SBSE) ou d'élimination (feuille en silicone) donnée (Gale, 1998) :

$$k_{EP} = \beta_{ep} \cdot A_p \quad (12) \quad \text{et} \quad k_{ES} = \beta_{es} \cdot A_s \quad (13)$$

En substituant les coefficients de transfert de masse par les constantes cinétiques globales dans les équations (7) à (9) et en exprimant le procédé d'élimination comme étant le ratio de la constante d'accumulation sur le coefficient de partage (équations (10) et (11)), le système d'équations différentielles linéaires (7), (8) et (9) devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_e}{dt} = \frac{1}{V_e \cdot K_f} (k_{EP} \cdot C_p + k_{ES} \cdot C_s) - \frac{(k_{EP} + k_{ES})}{V_e} C_e \\ \frac{dC_s}{dt} = \frac{k_{ES}}{V_s} C_e - \frac{k_{ES}}{V_s \cdot K_f} C_s \\ \frac{dC_p}{dt} = \frac{k_{EP}}{V_p} C_e - \frac{k_{EP}}{V_p \cdot K_f} C_p \end{array} \right. \quad (14)$$

Le système d'équations différentielles montre que les inconnues  $C_e$ ,  $C_s$  et  $C_p$  sont dépendantes les unes des autres. La résolution de ces équations différentielles linéaires a été réalisée préalablement à la conception du système en utilisant le logiciel de programmation Matlab (The Matworks). Cela nous a permis de modéliser et de simuler la concentration au cours du temps dans les trois compartiments pour vérifier que le système conçu répond bien aux exigences fixées (Figure 6).

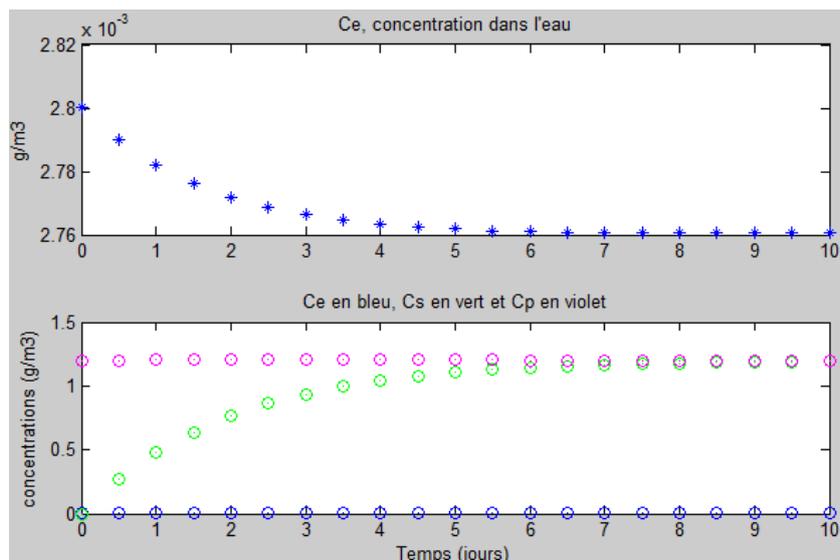


Figure 6 : simulation de l'évolution des concentrations dans l'eau, dans la feuille et dans le barreau SBSE pour le métolachlore ( $A_s = 17,12 \text{ cm}^2$  et  $V_s = 1008 \text{ }\mu\text{L}$ ,  $A_p = 120 \text{ cm}^2$ ,  $V_e = 31,4 \text{ L}$ ).

L'équilibre des concentrations entre les trois compartiments eau, échantillonneur et feuille est atteint au bout de 4 jours. Cette valeur est en adéquation avec la durée d'accumulation des pesticides de 1,5 à 4 jours dans les barreaux SBSE (Assoumani et al., 2014).

### 4.3 CHOIX DU POLYMER EN SILICONE EN TANT QUE SOURCE DIFFUSE DE CONTAMINANTS

Nous nous sommes basés sur le fait que la source diffusante sera de même nature que la phase absorbante de l'échantillonneur passif à étalonner. Le choix des polymères en polydiméthylsiloxane (PDMS) a donc été fait en ce sens pour l'étalonnage des barreaux passive SBSE.

Le PDMS est un matériau polymérique hydrophobe pouvant être trouvé en plusieurs épaisseurs et configurations. (Rusina et al., 2007) conseillent l'utilisation du matériau siliconé AlteSil pour les HAPs et PCBs. Des études comparatives similaires ont été effectuées à Irstea sur les matériaux de PDMS de plusieurs fournisseurs (Martin et al., 2014). Les résultats ont montré que le silicone produit par Goodfellow permettait d'obtenir des rendements d'extraction pour les pesticides étudiés plus proches de ceux des barreaux SBSE que le silicone de chez AlteSil. Notre choix s'est donc porté sur les feuilles d'élastomère de silicone de 3 mm d'épaisseur du fournisseur Goodfellow.

#### 4.3.1 PREPARATION DES FEUILLES DE SILICONE

Les feuilles de silicone doivent subir un nettoyage préliminaire pour éliminer toutes les impuretés présentes dans le polymère (oligomères résiduels, catalyseurs, additifs...). L'étude comparative de Rusina et al. (2007) a montré que la quantité totale d'oligomères contenus dans les feuilles en silicone peut représenter de 2 à 4,2 % du poids initial après extraction.

Dans la littérature, les méthodes de nettoyage sont diverses. Elles sont généralement basées sur un rinçage des feuilles à l'eau en premier lieu (Rusina et al., 2007) suivi d'un nettoyage à l'acétate d'éthyle (Lorgeoux, 2008; Rusina et al., 2007; Smedes and Booij, 2012) au pentane (Booij et al., 2002) ou au méthanol (Wille et al., 2011) puis un nettoyage plus poussé à l'extracteur de Soxhlet pendant 3 jours (Rusina et al., 2007) ou à l'eau d'Evian durant deux semaines (Lorgeoux, 2008). Nous nous sommes basés sur la méthode de Rusina et al. (2007) avec une étape de nettoyage au solvant acétate d'éthyle suivie d'un séchage et d'un stockage à l'étuve.

**LE PROTOCOLE RETENU POUR LE NETTOYAGE DES FEUILLES DE PDMS EST LE SUIVANT :**

Après découpe (2 x 7,5 x 0,3 cm), les **feuilles de PDMS (élastomère de Silicone MQ/VNQ/PMQ/PVMQ Plaque, Goodfellow)** sont rincées à l'eau ultrapure, essuyées au papier Kimtech puis laissées à sécher pendant quelques minutes à l'air libre sous sorbonne. Deux étapes de nettoyage sont ensuite mises en œuvre :

- le nettoyage chimique : introduire dans un flacon de 500 mL 3 feuilles en silicone avec 400 mL d'acétate d'éthyle (VWR Pestinorm). Le flacon est bouché puis placé sur la table d'agitation (Janke & Kunkel, IKA-Labortechnik) pendant 24 heures à 280 tours par minute. Rincer les feuilles dans un cristalliseur avec de l'eau ultrapure et sécher au papier Kimtech. Laisser les feuilles pendant 3 heures sous sorbonne pour évaporer le solvant de nettoyage.
- le nettoyage thermique : mettre les feuilles à l'étuve à  $105 \pm 10$  °C pendant environ 10 heures. Les feuilles sont ensuite rincées à l'eau ultrapure par trempage pendant quelques minutes pour éliminer les interférents hydrophiles et les poussières accumulées lors du nettoyage thermique.

Si les feuilles sont utilisées rapidement après leur nettoyage, elles peuvent être conservées à l'étuve à  $50 \pm 5$  °C dans un cristalliseur recouvert de papier d'aluminium. Sinon, elles sont stockées dans du papier aluminium et placées au congélateur à  $-18 \pm 5$  °C. Après utilisation, les feuilles peuvent être reconditionnées pour une nouvelle utilisation ou éliminées suivant leur état.

#### 4.3.2 DOPAGE DES FEUILLES DE PDMS : MISES AU POINT

Afin de réaliser les suivis cinétiques, les feuilles en PDMS doivent être dopées de manière à diffuser par la suite les composés dans l'eau. La théorie de l'échantillonnage passif peut donc être aussi appliquée au dopage des feuilles en PDMS puisque les matériaux utilisés sont identiques à ceux des barreaux SBSE. Ainsi, les feuilles en PDMS seront dopées en les plongeant dans une eau contaminée en pesticides pendant un temps défini. Une fois l'équilibre atteint lors du dopage, les feuilles dopées peuvent être ensuite placées dans le système d'étalonnage pour diffuser les contaminants jusqu'à stabilisation de la concentration aqueuse  $C_e$ .

Dans la littérature, deux méthodes ont été recensées pour doper les feuilles de PDMS en PCB et en chlorobenzènes, soit à l'aide de méthanol (Booij et al., 2002) soit avec de l'hexane (Brown et al., 2001). Une étude comparative (Heltsley, 2004) de ces deux méthodes de dopage a montré leur efficacité et a conclu que la méthode au méthanol (MeOH) permet de s'affranchir des problèmes d'uniformité de répartition de la solution contaminée que l'on pourrait

rencontrer avec la seconde méthode. Le choix de la méthode au MeOH a donc été fait en partie pour cette raison. Heltsley (2004) conseille par ailleurs de déployer les feuilles dans une même solution de dopage car les coefficients de variation intra-batch (5 %) relatifs aux quantités de micropolluants dopés sont inférieurs aux coefficients inter-batch (19 %). Les feuilles chargées peuvent être conservées jusqu'à 6 semaines à -20 °C ou à température ambiante sans perte de composés.

Lorsque les polluants à échantillonner sont nombreux et d'hydrophobicités différentes, il est conseillé d'effectuer un dopage en augmentant graduellement la polarité de la solution (Smedes and Booij, 2012). Un dopage avec gradient débutant avec 100 % de méthanol permet ainsi de fixer en premier lieu les composés les moins hydrophobes. Par la suite, l'ajout d'eau revient à faciliter le dopage des composés les plus hydrophobes.

Pour définir quelle sera la méthode de dopage la mieux adaptée dans notre système et pour les pesticides sélectionnés, différentes méthodes de dopage avec le MeOH (modes isocratique et gradient) ont été testées. Pour la méthode en isocratique, trois mélanges eau/MeOH ont été réalisés (50/50, 70/30, 80/20 v/v) et pour la méthode avec gradient de polarité, l'évolution de la proportion de chaque solvant est présentée dans le Tableau 4.

Tableau 4 : gradient de polarité de mélange de solvants eau/MeOH pour le dopage des feuilles en PDMS

Temps (h)	Proportion d'eau (%)	Proportion de MeOH (%)
0	0	100
24	25	75
48	40	60
72	50	50

#### 4.3.3 DOPAGES DES FEUILLES EN MODE ISOCRATIQUE

L'évolution des concentrations dans la solution de dopage des feuilles de PDMS a été suivie pendant 24h. La tendance qui ressort pour l'ensemble des dopages effectués avec les mélanges en mode isocratique est le comportement différent entre les composés hydrophiles et hydrophobes. A titre d'illustration (Figure 7), la diminution de la concentration est plus prononcée pour le diflufénicanil (DFF), plus hydrophobe que le chlortoluron (CTU).

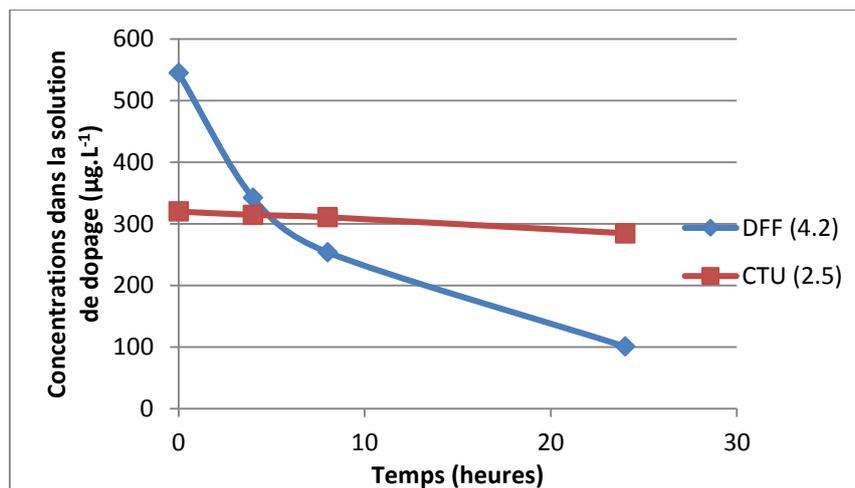


Figure 7 : concentrations dans la solution de dopage des feuilles en PDMS pour deux composés d'hydrophobicités différentes. Le log K<sub>ow</sub> est indiqué entre parenthèses

Une plus forte diminution de la concentration dans la solution de dopage est observée pour tous les composés hydrophobes et dans tous les mélanges (Tableau 5). On en déduit une meilleure accumulation des pesticides hydrophobes dans la feuille de PDMS. Dans le cas des composés plus hydrophiles, la diminution dans les trois solutions de dopage est moins forte. Les composés hydrophiles restent donc en grande partie en solution.

Tableau 5 : pourcentage de diminution des concentrations en pesticides en 24h dans la solution de dopage, pour les différents mélanges eau / MeOH

Composés	Log K <sub>ow</sub>	50/50	70/30	80/20	Composés	Log K <sub>ow</sub>	50/50	70/30	80/20
SMZ	2.3	0	0	0	FNT	3.3	30.1	47.3	59.5
AZS	2.5	10.0	11.8	5.7	PCM	3.3	13.9	36.0	33.8
IPU	2.5	18.6	15.3	12.2	TBZ	3.7	6.4	11.7	9.7
NFZ	2.5	8.9	12.6	2.5	CFV	3.8	7.6	25.6	45.6
CTU	2.5	11.8	4.8	11.1	CPM	4	16.4	69.5	85.6
ATZ	2.7	0	0	0	ATC	4.1	10.6	15.4	28.1
DCA	2.7	2.0	0	3.2	DFF	4.2	25.8	65.1	81.5
DMM	2.7	0	0.2	2.9	CPE	4.7	39.6	88.3	95.3
LINU	3	0	0	2.0	FFX	5.1	45.1	89.5	94.8
MTC	3.1	0	0	12.7	SPX	5,5	13.6	58.6	69.9

De manière générale, on observe une plus forte diminution des concentrations dans la solution de dopage eau/MeOH de composition 80/20, ce qui laisse supposer une plus forte accumulation des pesticides sur la feuille de PDMS pour le mélange le plus polaire.

Parallèlement à l'absorption par les feuilles de PDMS, des réactions ou phénomènes peuvent avoir eu lieu, contribuant aux diminutions de concentrations constatées dans la solution de dopage. Des bilans matière ont été réalisés pour chaque pesticide et pour la composition eau/MeOH 80/20, et la répartition dans les différents compartiments, *i.e.* phase dissoute, feuilles en PDMS ou pertes par d'autres phénomènes est représentée dans la Figure 8. La part des pesticides hors phase dissoute et feuilles en PDMS a été évaluée grâce à la réalisation d'essais témoins (solution de dopage seule sans feuille PDMS).

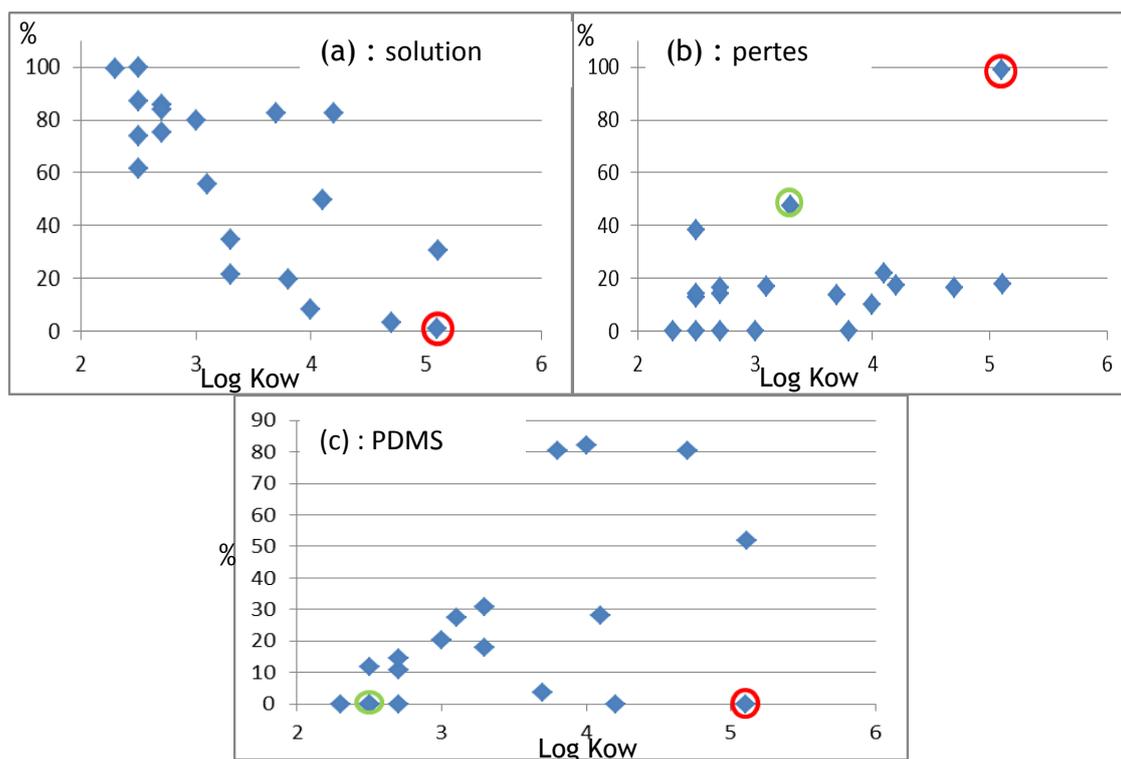


Figure 8 : répartition (en %) des 20 pesticides en fonction de leur hydrophobicité entre la phase dissoute (a), dans la feuille de PDMS (c) et dans le reste du système expérimental (b) par adsorption, dégradation, volatilisation... Les points entourés en vert correspondent à plusieurs composés et le point entouré en rouge correspond au flufenoxuron (FFX)

Les composés les plus hydrophiles se trouvent majoritairement dans la fraction dissoute (60 à 100 %), alors que les plus hydrophobes ( $\log K_{ow} > 3$ ) s'accumulent davantage dans la feuille de PDMS (20 à 80 %). Ces résultats sont en accord avec la littérature. En effet, les constantes d'accumulation  $k_u$  calculées par Lorgeoux (2008) augmentent significativement avec le  $\log K_{ow}$  pour les HAP et les PCB.

Lors du dopage des feuilles, la perte en pesticides qui peut être due à l'adsorption sur les parois, à la volatilisation des composés et à leur dégradation est comprise entre 0 et 50 % suivant les composés (à l'exception du flufenoxuron, FFX). La Figure 9 présente l'évolution de la concentration en FFX dans la solution de dopage de l'essai témoin sans feuille de PDMS. Le FFX ne se dégrade pas facilement dans l'eau, la DT50 est de 267 jours dans l'eau à pH 7

(source PPDB : <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>). En revanche, c'est un composé hydrophobe avec un coefficient d'adsorption  $K_{oc}$  très élevé, ce qui explique la forte adsorption sur les parois du flacon et donc la diminution dans la solution de dopage.

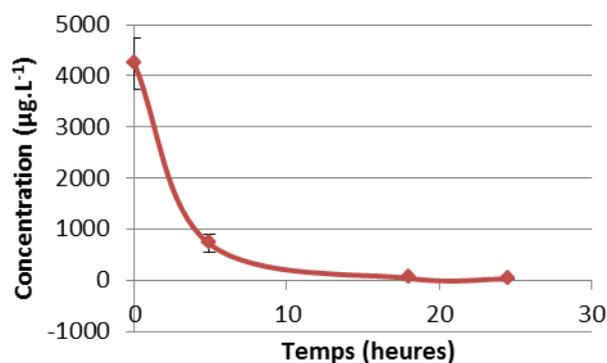


Figure 9 : évolution de la concentration en FFX dans la solution de dopage (de composition 80/20) de l'essai témoin sans feuille de PDMS

#### 4.3.4 DOPAGE DES FEUILLES AVEC UN GRADIENT DE POLARITE DU MELANGE EAU/MEOH

Etant donnés les résultats peu concluants du dopage en mode isocratique pour les composés hydrophiles, nous avons décidé de réaliser un dopage en augmentant la polarité du mélange eau/MeOH jusqu'au ratio 50/50 (Tableau 4) dans le but de balayer une plus grande gamme de composés d'hydrophobicités variées. Le dopage des feuilles a débuté avec une solution de pesticides dissous dans 125 mL de méthanol (130 tpm pendant 24 heures) afin d'accumuler les composés les plus polaires en premier lieu. L'ajout graduel et contrôlé d'eau ultrapure toutes les 24 h (cf. ...) augmente la polarité de la solution afin d'accumuler les composés plus hydrophobes dans la feuille de PDMS.

Tableau 6 : gradient de polarité des mélanges eau/MeOH pour le dopage des feuilles de PDMS

Temps (h)	Volume MeOH (mL)	Volume eau ajouté (mL)	Volume total (mL)	Proportion d'eau (%)	Proportion de MeOH (%)
0	125	0	125	0	100
24	125	42	167	25	75
48	125	84	209	40	60
72	125	125	250	50	50

Les composés les plus hydrophiles se retrouvent majoritairement dans la phase dissoute (Figure 10). La diminution de concentration des contaminants avec  $\log K_{ow} < 3$  est comprise entre 0 et 9 % seulement. La feuille n'a donc peu voire pas du tout accumulé ces pesticides.

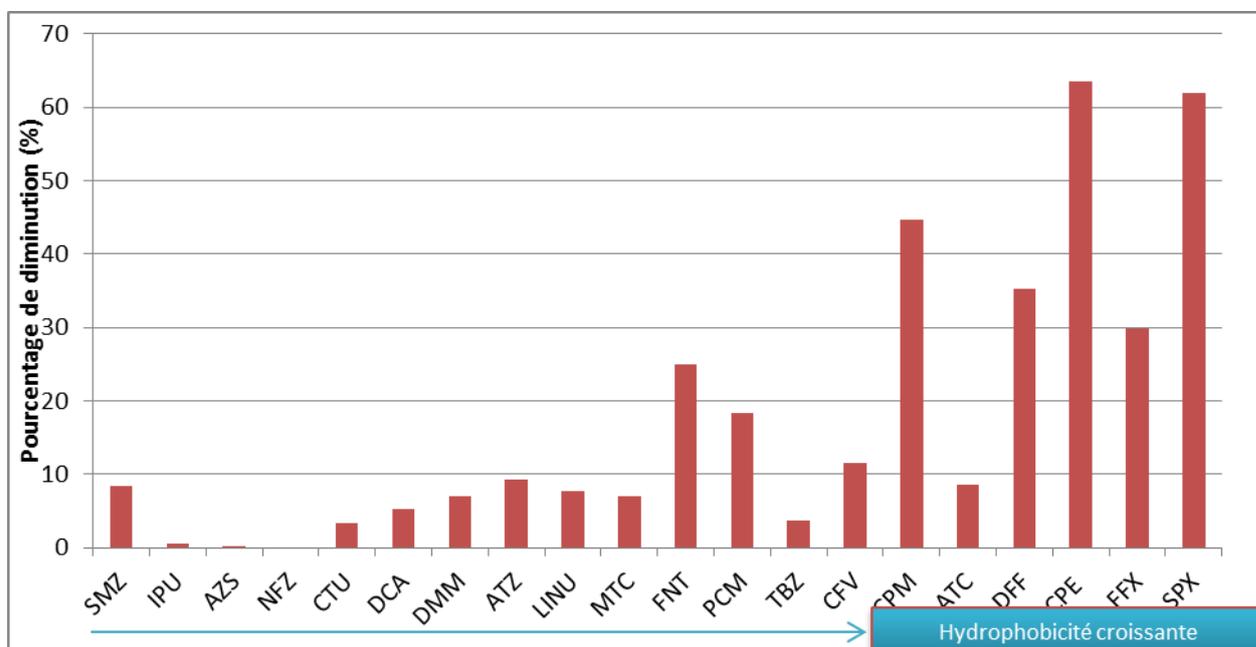


Figure 10 : pourcentage de diminution de la concentration de pesticides dans la solution en fin de dopage (72 h) avec gradient eau/MeOH

Comparativement au dopage en isocratique (Tableau 5), le dopage en gradient semble moins efficace pour les composés hydrophobes. A titre d'illustration, la concentration en FNT diminue beaucoup moins dans la solution de dopage avec gradient (diminution de 25 %) que dans le mélange eau/MeOH 80/20 (diminution de 60%) ou dans le mélange 70/30 (47%).

Le dopage des composés hydrophiles dans les feuilles de PDMS s'avère beaucoup plus difficile que celui des composés hydrophobes quel que soit le mode de dopage choisi (isocratique ou gradient). Notre choix s'est donc porté sur le mélange eau/MeOH 80/20 pour la composition de la solution de dopage.

### **Le protocole de dopage des feuilles de PDMS sélectionné est le suivant :**

Huit feuilles de PDMS (2 x 7,5 x 0,3 cm) nettoyées (cf. 4.3.1) sont placées dans un flacon en verre brun contenant 2,5 L de mélange de solvants eau/MeOH (80/20) dopé en pesticides. Le niveau des concentrations en pesticides de cette solution (dont les valeurs ont été prédéterminées par simulation avec le logiciel Matlab, cf. 4.2) est présenté dans le Tableau 7, ci-dessous. Le flacon brun est placé sur une table d'agitation (Janke & Kunkel, IKA-Labortechnik) à environ 200 tour/min pendant 24 heures.

Au cours du dopage, des aliquotes de solution de dopage peuvent être prélevées à différents pas de temps (par exemple, lors de l'introduction des feuilles de PDMS, après 4 heures, 8 heures et 24 heures de dopage) pour suivre la cinétique d'accumulation des pesticides dans les feuilles. Lorsque de nouveaux pesticides sont ajoutés à la solution pour dopage, il convient de réaliser en parallèle des essais témoins sans feuilles de PDMS pour évaluer la perte des pesticides par adsorption, dégradation...

A la fin du dopage, les feuilles sont retirées de la solution, rincées au moins 3 fois à l'eau ultrapure pour éliminer le méthanol et conservées au congélateur à -18 °C jusqu'à l'utilisation pour la phase d'étalonnage dans la cuve.

Tableau 7 : niveaux de concentrations en pesticides de la solution de dopage des feuilles de PDMS (pour 8 feuilles dopées en même temps)

Pesticide	Concentration (µg/L)	Pesticide	Concentration (µg/L)
ATC	3800	FFX	3400
ATZ	100	FNT	8500
AZS	220	IPU	1200
CFV	2100	LINU	820
CPE	640	MTC	70
CPM	8300	NFZ	900
CTU	820	PCM	3000
DCA	1000	SPX	770
DFF	1200	SMZ	30
DMM	360	TBZ	530

## **5. MISES AU POINT ET PREMIERS TESTS DU SYSTEME**

### **5.1 DESCRIPTIF DES ESSAIS REALISES POUR L'ETALONNAGE DE BARREAUX SBSE**

L'objectif de cette expérience est de tester le système d'étalonnage conçu et mis en œuvre, en étudiant l'accumulation des 20 pesticides sur les barreaux

SBSE. Les feuilles de PDMS préalablement dopées en pesticides et plongées dans l'eau de la cuve jouent le rôle de source diffuse de contaminants. Les échantillonneurs SBSE sont exposés pendant 7 jours avec les feuilles dans le système pour étalonnage. Huit barreaux SBSE sont nécessaires pour obtenir les cinétiques d'échange (sans duplicat).

Ce premier essai avec le nouveau système d'étalonnage a donc pour objectif de (i) vérifier la stabilité des niveaux de concentration en pesticides dans l'eau et (ii) d'avoir une première évaluation de la cinétique d'accumulation des 20 pesticides sur les barreaux SBSE en configuration terrain (c'est-à-dire avec les ballotins).

## 5.2 DEROULEMENT DE L'EXPERIENCE

Avant d'introduire les échantillonneurs passifs dans le système d'étalonnage, il est indispensable que les concentrations en pesticides dans l'eau soient déjà stabilisées. Une expérimentation préliminaire a montré que l'équilibre est atteint en 24h pour la plupart des pesticides, hormis pour CTU et FFX pour lesquels il faut attendre plus de 48 heures.

Huit feuilles de PDMS préalablement dopées sont sorties du congélateur et laissées à température ambiante pendant environ 30 minutes. Elles sont fixées à des hameçons dans la cuve emplie avec 31,4 L d'eau du robinet. La cuve en inox est placée dans un bain-marie thermostaté à 20 °C (Figure 11). Un capteur Tinytag (Gemini Data Loggers Ltd, Chichester, Royaume Uni) est plongé dans l'eau du bain-marie pour le suivi des températures au cours de l'expérience. La température du bain-marie mesurée est de  $21,3 \pm 1,5$  °C.

Afin d'atteindre l'équilibre des concentrations entre l'eau et les feuilles dopées, le milieu est homogénéisé pendant 40 heures. L'agitation est réalisée par une hélice à 4 pales motorisée (Heidolph, RZR 2102 Control). Le courant d'eau est généré par la rotation de l'hélice tournant à 275 tour/min afin d'obtenir une vitesse circulaire de 10 cm/s entre les barreaux. Pour vérifier l'atteinte de l'équilibre, nous avons suivi la concentration de chaque pesticide dans l'eau (prélèvements à  $t_0$ , puis après 14, 28 et 38 h d'exposition des feuilles dans l'eau).

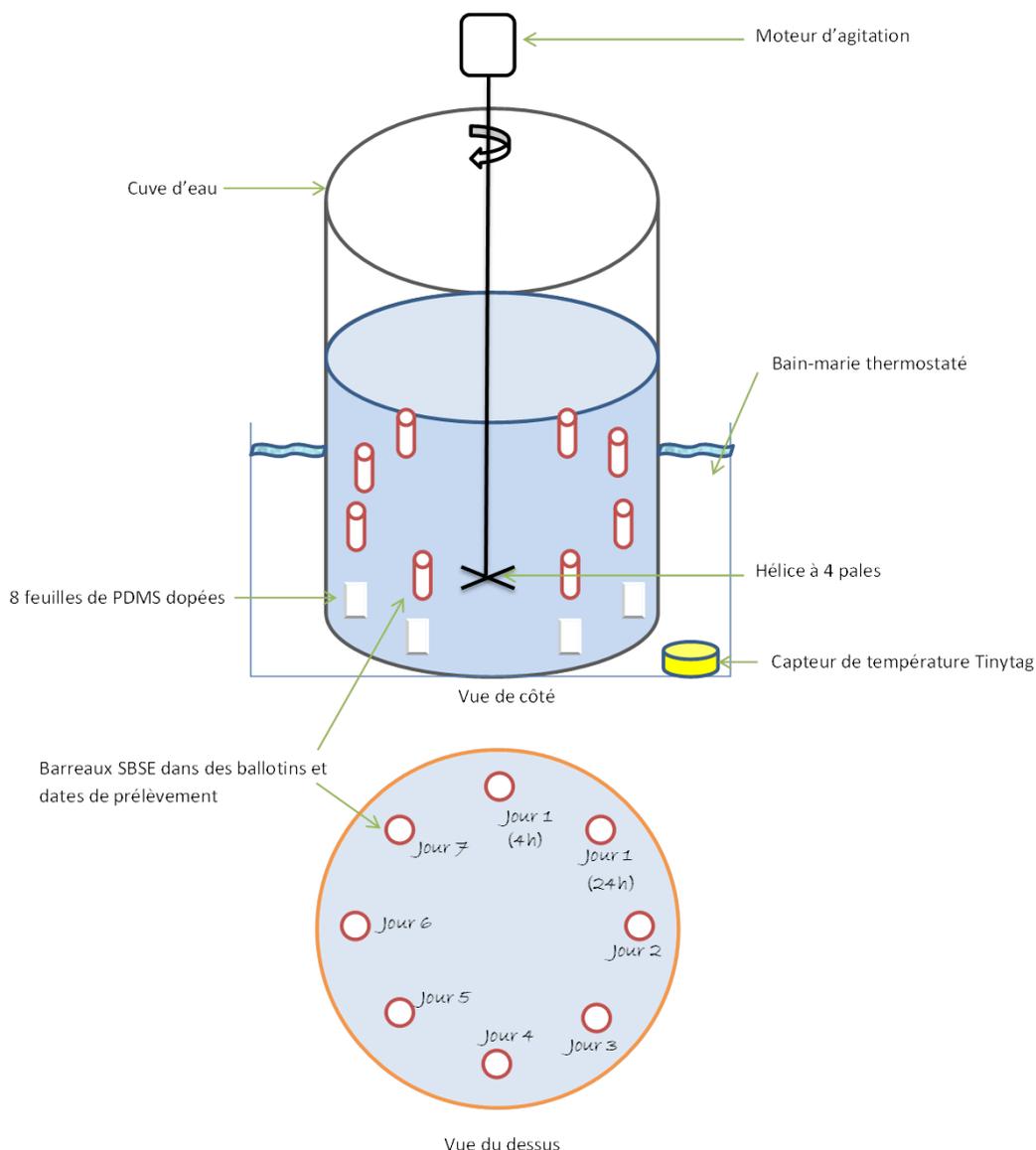


Figure 11 : schéma du protocole expérimental de l'étalonnage des barreaux SBSE passifs.

L'étalonnage des barreaux SBSE est réalisé pendant sept jours. Huit barreaux SBSE, préalablement conditionnés (nettoyage thermique à 300 °C sous atmosphère inerte de N<sub>2</sub> à 75 mL/min), sont placés dans les ballotins (grillage épais recouvert de moustiquaire plastique) que l'on accroche aux hameçons du dispositif expérimental.

Un barreau SBSE est retiré à chaque date de prélèvement :  $t_0 + 4 \text{ h}$ ,  $t_0 + 24 \text{ h}$ ,  $t_0 + 48 \text{ h}$ ,  $t_0 + 72 \text{ h}$ ,  $t_0 + 96 \text{ h}$ ,  $t_0 + 120 \text{ h}$ ,  $t_0 + 144 \text{ h}$ ,  $t_0 + 168 \text{ h}$ ,  $t_0$  étant l'instant où les barreaux sont plongés dans l'eau. Les barreaux prélevés sont rincés à l'eau MilliQ et essuyés au papier Kimtech avant d'être conservés à -18 °C jusqu'à la fin

de l'expérience. L'extraction des barreaux et le dosage est réalisé selon le protocole décrit par Margoum et al., 2013.

Lors de l'étalonnage des barreaux, des prélèvements d'eau sont effectués en même temps qu'un barreau est retiré afin de savoir à quelles concentrations réelles il est exposé. Ce suivi permet en outre de vérifier que la concentration en pesticide est bien constante tout au long de l'expérimentation. Le dosage est réalisé par UHPLC/MS/MS après injection directe des échantillons d'eau.

## 5.3 RESULTATS

### 5.3.1 CONCENTRATIONS EN PESTICIDES DANS L'EAU

Les concentrations dans l'eau au cours de l'étalonnage des barreaux sont données dans la Figure 12 pour les composés hydrophobes et dans la Figure 14 pour les composés hydrophiles. La concentration des pesticides dont le  $\log K_{ow}$  est supérieur à 3 est constante hormis pour la procymidone (PCM). Les coefficients de variations des concentrations sont compris entre 3,1 et 15,4 %. Les feuilles dopées ont donc bien joué le rôle de source de contaminants hydrophobes et l'objectif prévu concernant la stabilisation des concentrations dans l'eau a été atteint. La concentration de la spiroxamine (SPX) atteint l'équilibre un jour après l'introduction des barreaux. Pour ce composé, nous n'avons pas pu déterminer le temps d'atteinte à l'équilibre lors de l'expérience préliminaire d'élimination des composés dans l'eau. Pour la suite des expérimentations, il conviendra donc d'allonger le temps d'équilibre d'un jour de plus (soit environ 5 jours) pour que les concentrations de tous les composés hydrophobes soient stables.

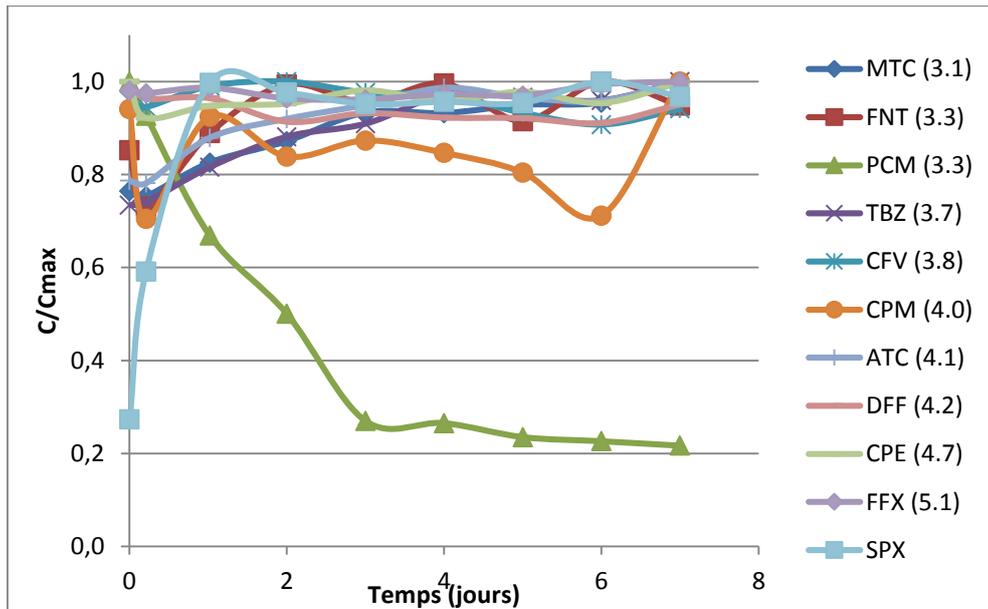


Figure 12 : évolution de la concentration dans l'eau pour les pesticides hydrophobes lors de l'étalonnage des barreaux SBSE. Cmax correspond à la concentration maximale obtenue dans l'eau lors de l'expérimentation.

Nous avons noté par ailleurs que, au cours de l'étalonnage, la concentration en procymidone (PCM) dans l'eau diminue linéairement de 24 µg/L pour atteindre un équilibre à environ 5 µg/L après 3 jours d'étalonnage (Figure 13).

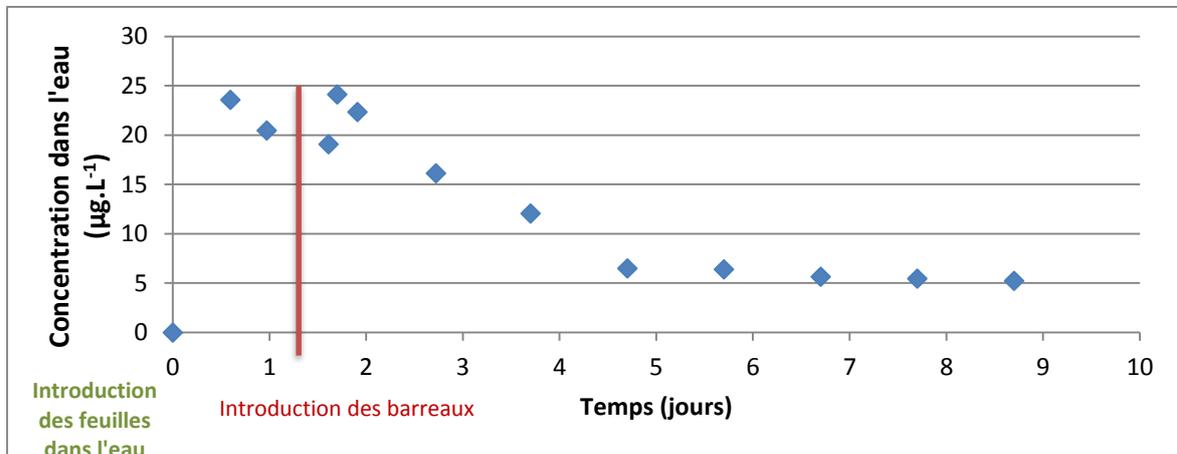


Figure 13 : concentration en procymidone (PCM) dans l'eau avant et après introduction des barreaux SBSE.

Dans le cas des pesticides hydrophiles, la Figure 14 montre que la concentration dans l'eau continue d'augmenter faiblement sauf pour la DCA pour laquelle la concentration est stable. Le manque de stabilité des concentrations en pesticides hydrophiles peut s'expliquer par une élimination continue de ces pesticides accumulés sur le PDMS, à cause de leur plus forte affinité pour la phase aqueuse. On note par ailleurs que la simazine (SMZ), pesticide le plus

hydrophile des composés sélectionnés dans cette étude n'est pas quantifiable dans l'eau. Nous confirmons que le dopage des feuilles de PDMS n'a pas fonctionné pour ce composé. Il faut trouver une autre solution de dopage pour ce type de composé.

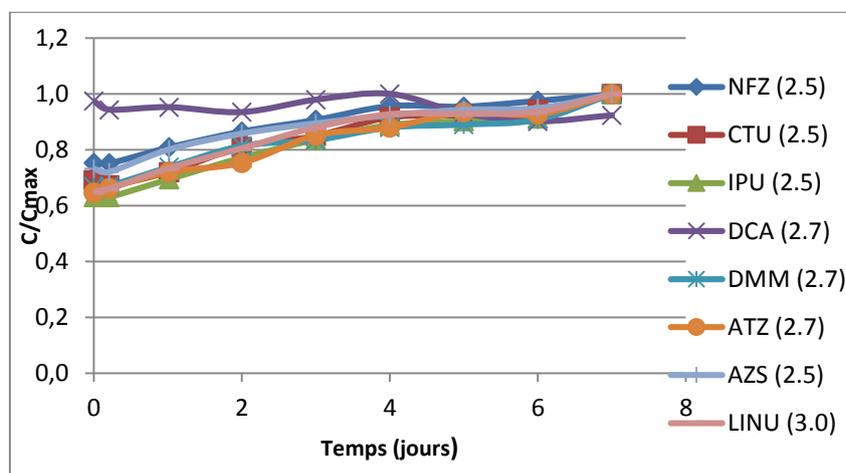


Figure 14 : évolution de la concentration dans l'eau pour les pesticides hydrophiles lors de l'étalonnage des barreaux SBSE. C<sub>max</sub> correspond à la concentration maximale obtenue dans l'eau lors de l'expérimentation.

Pour la majorité des pesticides, les feuilles de PDMS préalablement dopées continuent à éliminer des composés permettant ainsi de stabiliser les concentrations en pesticides dans le système d'étalonnage, même après introduction des barreaux SBSE. Les concentrations mesurées lors de l'expérimentation correspondent aux niveaux estimés par la modélisation.

### 5.3.2 CINÉTIQUE D'ACCUMULATION DANS LES BARREAUX SBSE

Les pesticides présentent une cinétique d'accumulation dans les barreaux SBSE semblable à la théorie avec une phase d'accumulation puis un équilibre des concentrations. L'accumulation linéaire des pesticides hydrophobes dans l'échantillonneur dure de 2 à 4 jours comme l'ont montré Assoumani et al. (2014). Les constantes cinétiques  $R_s$  et  $K_{se}$  peuvent donc être déterminées à l'aide de l'équation 2. Pour les composés hydrophiles, on observe une période d'accumulation linéaire plus longue que lors de nos précédentes manipulations (Assoumani et al., 2014). La période d'exposition de 7 jours n'est pas suffisante pour atteindre l'équilibre et permettre de déterminer la constante de partage  $K_{se}$  de ces pesticides entre l'eau et les barreaux SBSE avec l'équation 2. En revanche, le taux d'échantillonnage  $R_s$  peut être déterminé à l'aide de l'équation 4. A titre d'illustration, la cinétique d'accumulation du fénitrothion (FNT,  $\log K_{ow} = 3,3$ ) dans les barreaux SBSE présente une phase d'équilibre alors

que dans le cas de l'atrazine (ATZ,  $\log K_{ow}=2,7$ ), cet équilibre n'est pas encore atteint (Figure 15 et Figure 16).

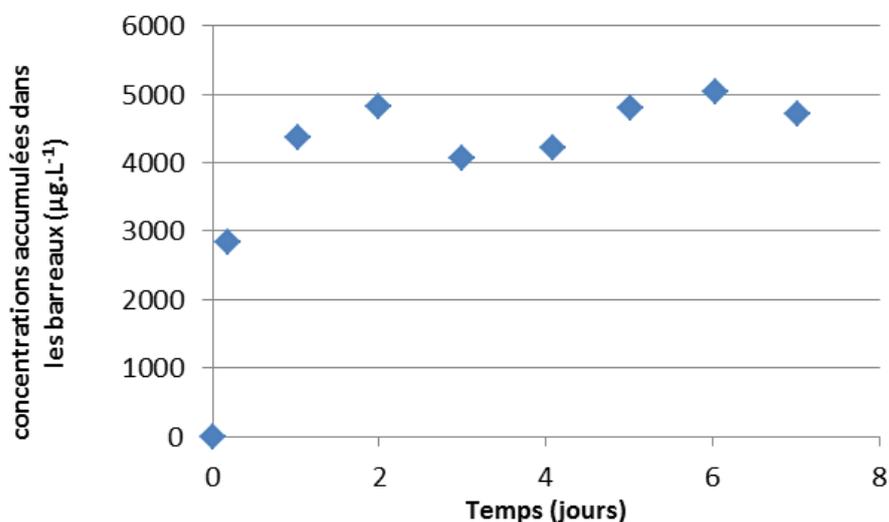


Figure 15 : cinétiques d'accumulation du fénitrothion (FNT) dans les barreaux SBSE pendant 7 jours.

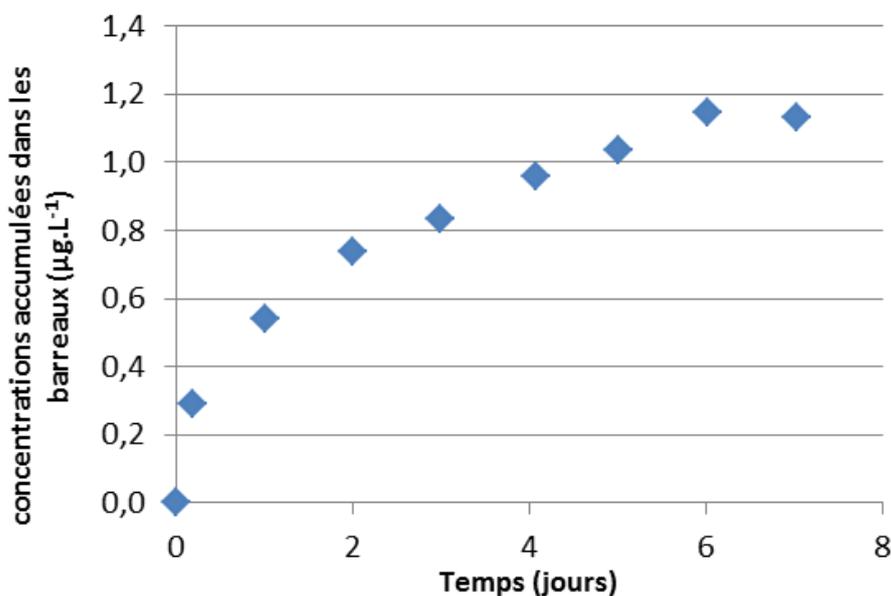


Figure 16 : cinétiques d'accumulation de l'atrazine (ATZ) dans les barreaux SBSE pendant 7 jours.

Le comportement particulier de la procymidone relevé dans les échantillons d'eau est confirmé par la mesure de l'accumulation de ce composé sur les barreaux SBSE (Figure 17). La concentration en PCM dans les barreaux SBSE diminue également après une forte accumulation dans les barreaux pendant le premier jour d'exposition (Figure 17). Il semble donc que l'hydrolyse rapide de la procymidone soit à l'origine de cette diminution de concentration (le temps de demi-vie dans l'eau à pH 7 et à 30 °C est de 3,8 jours).

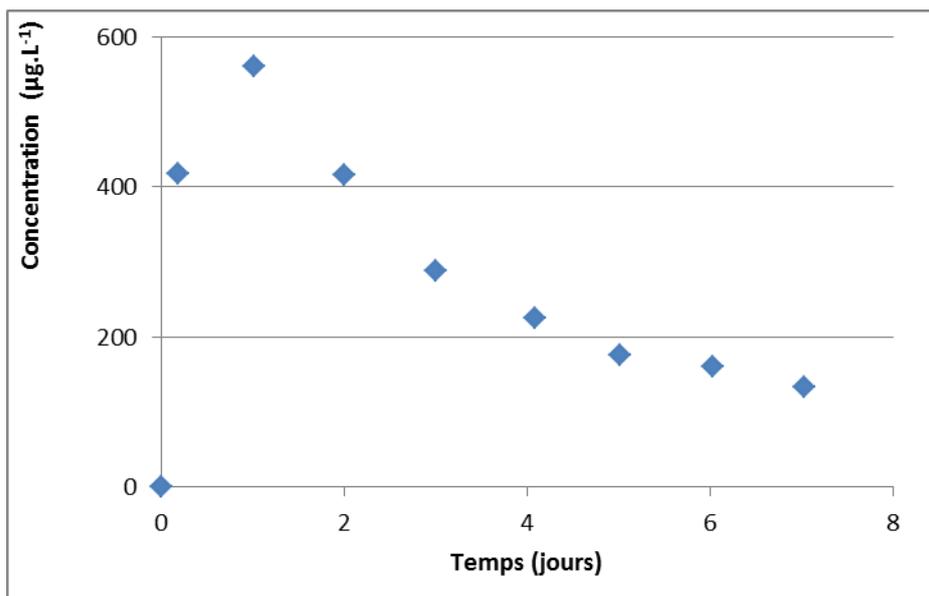


Figure 17 : cinétique d'accumulation de la procymidone (PCM) dans les barreaux SBSE

### 5.3.3 DETERMINATION DES TAUX D'ÉCHANTILLONNAGE

Les taux d'échantillonnage ( $R_s$ ) ont ainsi pu être déterminés pour 16 pesticides avec le système de calibration présenté dans ce rapport et ont été comparés avec les valeurs de  $R_s$  obtenues avec un système de calibration en mode dynamique (Assoumani et al., 2014; Mazzella et al., 2012). Les données obtenues sont comparables et sont présentées sur la Figure 18. Les plus fortes variations (< 50%) sont observées pour les composés les plus hydrophobes, pour lesquels il est par ailleurs reconnu une influence de la vitesse du courant sur les taux d'échantillonnage.

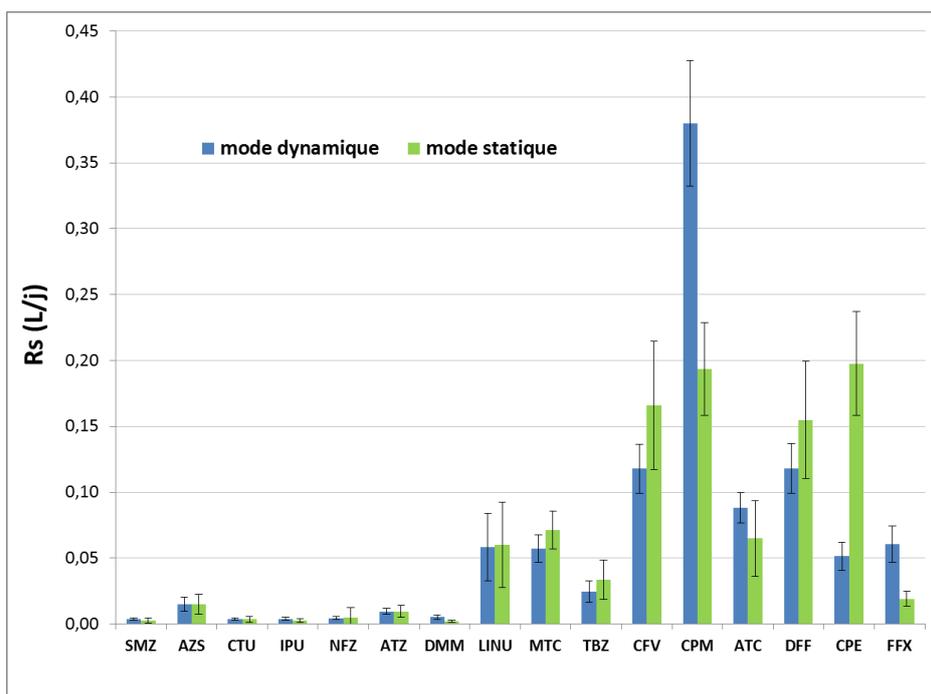


Figure 18 : comparaison des taux d'échantillonnage de 16 pesticides par les barreaux SBSES par les 2 systèmes d'étalonnage dynamique et statique (écart type, n=3)

## 6. CONCLUSION

L'objectif de l'étude présentée dans ce rapport était de concevoir et mettre au point un nouveau système d'étalonnage en laboratoire pour l'échantillonnage par passive SBSE de pesticides organiques moyennement hydrophobes à hydrophobes dans les milieux aquatiques.

Sur la base d'une étude bibliographique, nous avons sélectionné les principales caractéristiques des différents systèmes d'étalonnage déjà utilisés qui répondaient aux modalités suivantes :

- système économe en eau et en pesticides,
- système de faible encombrement,
- concentration dans l'eau constante,
- conditions hydrodynamiques contrôlées.

Ces caractéristiques nous ont permis de concevoir un système économe en eau et en pesticides. La particularité de ce système est de maintenir constantes les concentrations des micropolluants sans un apport continu en pesticides. Des feuilles en silicone, de même nature que l'échantillonneur passif, préalablement

dopées avec les pesticides permettent de jouer le rôle de source diffuse de contaminants une fois plongées dans l'eau. Nous nous sommes attachés à développer un protocole de dopage des feuilles à partir d'un modèle fondé sur des cinétiques d'échanges du premier ordre entre l'eau et les feuilles et à partir d'expérimentations. La solution de dopage choisie consiste en un mélange contenant 80 % d'eau et 20 % de méthanol. Les résultats ont montré une accumulation plus efficace pour les pesticides hydrophobes. Le système de dopage des pesticides hydrophiles doit être amélioré, l'une des possibilités envisageables étant un dopage direct en pesticides dans l'eau de la cuve.

Par ailleurs, un des objectifs de ce travail était d'augmenter la stabilité de la concentration en composés dans l'eau et donc de diminuer les phénomènes de pertes par adsorption sur les parois. Le système en acier inoxydable conçu a répondu à cette demande. La mesure de l'évolution des quantités de pesticides hydrophobes dans l'eau a montré une concentration constante dans le système lors de l'étalonnage des barreaux SBSE. Dans le cas des pesticides hydrophiles, la concentration dans l'eau augmente faiblement. Le temps d'atteinte à l'équilibre doit être augmenté à environ 5 jours pour une concentration en pesticides hydrophiles plus stable.

Ce système a été utilisé pour des premiers tests d'étalonnage de la passive SBSE durant 7 jours, avec les 20 pesticides sélectionnés. La concentration en composés hydrophobes dans l'échantillonneur passif suit une phase d'accumulation puis atteint une phase d'équilibre comme attendu. Ces résultats, similaires à ceux de la théorie, nous permettent de conclure que ce système d'étalonnage est bien adapté à la passive SBSE pour les composés hydrophobes. Les constantes cinétiques  $R_s$  et  $K_{sw}$  peuvent donc être déterminées pour l'estimation des niveaux de concentrations moyennes dans le milieu aqueux échantillonné. Dans le cas des composés hydrophiles, une période d'accumulation linéaire supérieure à 7 jours a été observée. Les taux d'échantillonnage  $R_s$  peuvent donc être calculés pour ces pesticides, et des concentrations moyennes intégrées sur 7 jours pourraient être déterminées. Les expériences d'étalonnage doivent être reproduites avec ce système sur une période plus longue afin de pouvoir atteindre l'équilibre et déterminer les constantes de partage  $K_{sw}$  pour les pesticides hydrophiles.

## **7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

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.

Assoumani, A., Margoum, C., Chataing, S., Guillemain, C., Coquery, M. (2014) Use of passive stir bar sorptive extraction as a simple integrative sampling technique of pesticides in freshwaters: Determination of sampling rates and lag-phases. *Journal of Chromatography A* 1333, 1-8.

Booij, K., Hofmans, H.E., Fischer, C.V., Van Weerlee, E.M. (2003) Temperature-dependent uptake rates of nonpolar organic compounds by semipermeable membrane devices and low-density polyethylene membranes. *Environmental Science & Technology* 37, 361-366.

Booij, K., Sleiderink, H.M., Smedes, F. (1998) Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17, 1236-1245.

Booij, K., Smedes, F., van Weerlee, E.M. (2002) Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere* 46, 1157-1161.

Booij, K., van Weerlee, E.M., Fischer, C.V., Hoedemaker, J., (2000) Passive sampling of organic contaminants in the water phase. Final report. Netherlands Institute for Sea Research.

Brown, R.S., Akhtar, P., Akerman, J., Hampel, L., Kozin, I.S., Villerius, L.A., Klamer, H.J.C. (2001) Partition controlled delivery of hydrophobic substances in toxicity tests using poly(dimethylsiloxane) (PDMS) films. *Environmental Science & Technology* 35, 4097-4102.

Di Carro, M., Bono, L., Magi, E. (2013) A simple recirculating flow system for the calibration of Polar Organic Chemical Integrative Samplers (POCIS): Effect of flow rate on different water pollutants. *Talanta*.

Gale, R.W. (1998) Three-compartment model for contaminant accumulation by semipermeable membrane devices. *Environmental Science and Technology* 32, 2292-2300.

Heltsley, R.M., (2004) Novel Methods for Monitoring Chlorinated Contaminants in Aquatic Environments, Department of environmental and molecular toxicology North Carolina State University p. 166.

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

Huckins, J.N., Petty, J.D., Orazio, C.E., Lebo, J.A., Clark, R.C., Gibson, V.L., Gala, W.R., Echols, K.R. (1999) Determination of uptake kinetics (Sampling rates) by lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water. *Environmental Science & Technology* 33, 3918-3923.

Jacquet, R., Miege, C., Smedes, F., Tixier, C., Tronczynski, J., Togola, A., Berho, C., Valor, I., Llorca, J., Barillon, B., Marchand, P., Coquery, M. (2014) Comparison of five integrative samplers in laboratory for the monitoring of indicator and dioxin-like polychlorinated biphenyls in water. *Chemosphere* 98, 18-27.

Kingston, J.K., Greenwood, R., Mills, G.A., Morrison, G.M., Persson, L.B. (2000) Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *Journal of Environmental Monitoring* 2, 487-495.

Lissalde, S., Mazzella, N., Mazellier, P. (2014) Polar organic chemical integrative samplers for pesticides monitoring: Impacts of field exposure conditions. *Science of The Total Environment* 488, 188-196.

Lorgeoux, c., (2008) Développement d'échantillonneurs passifs pour les composés hydrophobes., Centre d'enseignement et de recherche sur l'eau, la ville et l'environnement (CEREVE). CNAM Paris, p. 125.

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.

Martin, A., Margoum, C., Coquery, M., (2014) Sélection et étude d'un élastomère de silicone pour l'échantillonnage passif de pesticides dans les eaux. Rapport Aquaref - Irstea, p. 30.

Mazzella, N., Assoumani, A., Byers, H., Margoum, C., (2012) Evaluation expérimentale de la robustesse des échantillonneurs passifs POCIS et SBSE pour les pesticides. Irstea, p. 24.

Miège, C., Schiavone, S., Dabrin, A., Coquery, M., Mazzella, N., Berho, C., Ghestem, J.P., Togola, A., Gonzalez, C., Gonzalez, J.L., Lalere, B., Lardy-Fontan, S., Lepot, B., Munaron, D., Tixier, C. (2012) An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 36, 128-143.

Prokes, R., Vrana, B., Klanova, J., Kupec, J. (2010) Calibration of three passive samplers oh hydrophobic organic compounds in water: assesment of critical issues in experimental design, data interpretation and field application. *Fresenius Environmental Bulletin* 19, 2812-2822.

Rantalainen, A.L., Cretney, W.J., Ikonou, M.G. (2000) Uptake rates of semipermeable membrane devices (SPMDs) for PCDDs, PCDFs and PCBs in water and sediment. *Chemosphere* 40, 147-158.

Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J. (2010a) Diffusion Coefficients of Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Polydimethylsiloxane and Low-Density Polyethylene Polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 116, 1803-1810.

Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J., Booij, K., Holoubek, I. (2007) Polymer selection for passive sampling: A comparison of critical properties. *Chemosphere* 68, 1344-1351.

Rusina, T.P., Smedes, F., Koblizkova, M., Klanova, J. (2010b) Calibration of Silicone Rubber Passive Samplers: Experimental and Modeled Relations between Sampling Rate and Compound Properties. *Environmental Science & Technology* 44, 362-367.

Smedes, F., Booij, K., (2012) Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers, in: ICES (Ed.), *Techniques in Marine Environmental Sciences*, p. 20.

Stephens, B.S., Kapernick, A., Eaglesham, G., Mueller, J. (2005) Aquatic passive sampling of herbicides on naked particle loaded membranes: Accelerated measurement and empirical estimation of kinetic parameters. *Environmental Science & Technology* 39, 8891-8897.

Vermeirssen, E.L.M., Dietschweiler, C., Escher, B.I., van der Voet, J., Hollender, J. (2012) Transfer Kinetics of Polar Organic Compounds over Polyethersulfone Membranes in the Passive Samplers Pocis and Chemcatcher. *Environmental Science & Technology* 46, 6759-6766.

Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G. (2005) Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 24, 845-868.

Vrana, B., Mills, G.A., Kotterman, M., Leonards, P., Booij, K., Greenwood, R. (2007) Modelling and field application of the Chemcatcher passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environmental Pollution* 145, 895-904.

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

Wille, K., Claessens, M., Rappé, K., Monteyne, E., Janssen, C.R., De Brabander, H.F., Vanhaecke, L. (2011) Rapid quantification of pharmaceuticals and pesticides in passive samplers using ultra high performance liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1218, 9162-9173.

Yang, Y., Miller, D.D., Hawthorne, S.B. (1998) Solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls. *Journal of Chromatography A*, 257-266.