

État de l'art sur l'échantillonnage passif des composés organiques ionisables

DEVELOPPEMENT ET APPLICABILITE DES TECHNIQUES
POCIS ET DGT POUR LES HERBICIDES ACIDES

N. Mazzella

Décembre 2014

Document final

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport d'étape a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF, Action G « Méthodes et technologies innovantes » pour le programme pluriannuel 2013-2015.

Auteur :

Nicolas Mazzella
Irstea
nicolas.mazzella@irstea.fr

Vérification du document :

Sophie Lardy-Fontan
LNE
sophie.lardy-fontan@lne.fr

Francois Lestremau
INERIS
francois.lestremau@ineris.fr

Les correspondants

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

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

Référence du document : Mazzella N., Etat de l'art sur l'échantillonnage passif des composés organiques ionisables - Rapport AQUAREF 2014 - 36p.

| | |
|---------------------------|--------------------------------|
| Droits d'usage : | <i>Accès libre</i> |
| Couverture géographique : | <i>France</i> |
| Niveau géographique : | <i>National</i> |
| Niveau de lecture : | <i>Professionnels, experts</i> |
| Nature de la ressource : | <i>Synthèse</i> |

| | |
|---|-----------|
| LISTE DES ABREVIATIONS | 5 |
| INTRODUCTION | 6 |
| 1. MODELES ET THEORIE POUR LES ECHANTILLONNEURS PASSIFS CONTENANT UN ADSORBANT MICROPOREUX (POCIS, CHEMCATCHER, DGT) | 9 |
| <i>Théorie et modèles cinétiques actuels</i> | 9 |
| <i>Principe et fonctionnement des échantillonneurs passifs du type DGT</i> | 11 |
| <i>Mécanismes d'échanges avec un adsorbant et isothermes d'adsorption</i> | 13 |
| 2. DEVELOPPEMENT DES TECHNIQUES D'ECHANTILLONNAGE PASSIF POUR LES COMPOSES ANIONIQUES ET AMPHIPHILES | 17 |
| <i>Développement de la technique du type POCIS avec une résine échangeuse d'anions</i> | 20 |
| <i>Influence des paramètres physico-chimiques pour des résines échangeuses d'ions</i> | 24 |
| <i>Echanges biphasiques et influence de la surface spécifique pour le POCIS-HLB</i> | 26 |
| <i>Développement de la technique DGT-HLB</i> | 29 |
| CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES | 31 |
| ANNEXE | 32 |
| BIBLIOGRAPHIE | 33 |

LISTE DES ABREVIATIONS

2,4-D : acide 2,4-dichlorophénoxyacétique

CRK : chemical reaction kinetic

DGT : Diffusive Gradient in Thin-film

EIP : échantillonneurs intégratifs passifs

HLB : hydrophilic-lipophilic balance (copolymère hydrophile-lipophile)

MAX : mixed-mode anion-exchange (résine échangeuse forte d'anions)

MCX : mixed-mode cation-exchange (résine échangeuse forte de cations)

MCPA : acide 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique

MTC : mass transfert coefficient

POCIS : Polar Organic Chemical Integrative Sampler

PFOA : acide perfluorooctanoïque

PFOS : Acide perfluorooctanesulfonique

PRC : Performance reference compounds

WAX : mixed-mode weak anion-exchange (résine échangeuse faible d'anions)

WCX : mixed-mode weak cation-exchange (résine échangeuse faible de cations)

INTRODUCTION

En termes d'exposition et présence dans les milieux aquatiques, de par leur caractère fortement soluble, la forte dynamique temporelle liée aux transferts rapides dans les cours d'eau (cas des pesticides dont la mobilité est accrue avec la polarité) ou les apports ponctuels (zones de rejets de stations d'épuration pour les résidus pharmaceutiques), ou bien encore des concentrations à l'état de trace (ng.L^{-1}), les étapes d'échantillonnage classiques peuvent s'avérer insuffisantes pour mettre en évidence la présence des composés très hydrophiles, souvent ionisables. Il est également à noter que de telles substances n'ont pas ou peu tendance à se bioaccumuler, il est dès lors indispensable de les suivre de façon fiable dans le principal compartiment/voie d'exposition (i.e. colonne d'eau) afin de tenter d'expliquer les effets et impacts biologiques observés simultanément.

Dans le cadre de la réglementation en cours, il est précisé dans la Directive 2013/39/CE (2013), au paragraphe 18 : "De nouvelles méthodes de surveillance, telles que l'échantillonnage passif [...] semblent prometteuses et il convient dès lors de les développer". Toutefois, compte tenu des pratiques d'utilisation non standardisées, leur mise en œuvre n'est toujours pas actée pour la surveillance réglementaire, et des questions scientifiques demeurent encore en suspens du fait que certaines substances à surveiller ne s'accumulent pas dans les échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) existants (e.g. 2,4 D¹. et MCPA², dichlorovos) (Miège et al. 2014).

Un colloque européen sur les échantillonneurs passifs pour la surveillance des milieux aquatiques, a été organisé à Irstea Lyon en novembre 2014, conjointement par le réseau NORMAN et AQUAREF. Il a permis, entre autre, de réunir plusieurs experts européens sur le sujet de l'échantillonnage intégratif passif et de faire le point sur la situation actuelle et les verrous scientifiques et opérationnels encore à lever pour évaluer de façon fiable les concentrations en micropolluants dans l'eau moyennée sur la durée d'exposition (C_w) à partir d'un EIP (Miège et al. 2015). Les principales conclusions concernant les micropolluants organiques hydrophiles sont les suivantes :

- Les mécanismes d'accumulation et de dissipation des micropolluants dans les EIP basés sur de l'adsorption/désorption, comme le Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) ne sont pas complètement maîtrisés. Leur méconnaissance ainsi que limites pressenties du fait de phénomènes d'adsorption ne permettent pas de proposer des modèles cinétiques généralisables à l'ensemble des substances organiques polaires. Ces mécanismes mettent en jeu des échanges anisotropes qui limitent également la mise en œuvre de PRC (Performance reference compounds, qui servent de traceurs internes) et donc empêchent de corriger directement le biais entre l'accumulation en laboratoire en milieu contrôlé et celle *in situ* dans des conditions environnementales non maîtrisées (température, agitation/vitesse du courant, ...).
- Pour la raison ci-dessus, les EIP basés sur de l'adsorption/désorption permettent d'obtenir une information seulement semi-quantitative sur les C_w .
- Il a été identifié le besoin de concevoir de nouveaux types d'EIP permettant, soit de s'affranchir de la démarche PRC, soit d'appliquer parallèlement la démarche PRC grâce à des échanges isotropes (e.g. co-déploiement d'EIP réduits à une seule phase d'accumulation).

¹ 2,4-dichlorophénoxyacétique (pesticide)

² sel de diméthylamine (pesticide)

- Les micropolluants ionisés et très hydrophiles (e.g. glyphosate, 2,4 D, MCPA) ne sont pas accumulés dans les phases actuelles mises en œuvre dans les EIP classiques comme les POCIS. Leur échantillonnage nécessite le développement de nouvelles phases d'accumulation ou géométries d'outils à inclure dans les EIP.

Il existe un grand nombre d'échantillonneurs passifs adaptés à diverses familles de polluants organiques et inorganiques. Pour les molécules les plus apolaires comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et polychlorobiphényles (PCB), le "Semi-Permeable Membrane Device" (SPMD) demeure le plus utilisé (Huckins et al. 1990, Huckins et al. 1993). Pour les micropolluants organiques tels que les pesticides polaires et non ionisables, le "Polar Organic Chemical Integrative Sampler" (POCIS) est généralement bien adapté (Alvarez 1999, Alvarez et al. 2004, Mazzella et al. 2011, Mazzella et al. 2013a). L'ensemble de ces dispositifs est généralement constitué d'une phase réceptrice, trioléine pour la SPMD ou un adsorbant polymérique pour le POCIS, séparée du milieu aqueux par une membrane.

Par ailleurs, la technique « Diffusive Gradient in Thin-film » (DGT) a été développée pour la quantification des résidus métalliques sous forme labile (Davison and Zhang 1994, Zhang and Davison 1995) dans les eaux et les sédiments, ainsi que d'autres ions inorganiques comme les phosphates (Panther et al. 2010, Zhang et al. 1998). Cette technique repose sur l'application des lois de diffusion de Fick, ce qui s'approche du principe de fonctionnement du POCIS (mécanismes d'adsorption et échanges anisotropes) mais diffère assez nettement de celui de la SPMD et des autres échantillonneurs hydrophobes basés sur des phénomènes de partition/absorption comme les membranes en polyéthylène basse densité (LDPE) (Booij et al. 2002), le Chemcatcher (configuration hydrophobe) (Vrana et al. 2006) ou encore le "Membrane Enclosed Sorptive Coating" (MESCO) et autres outils basés sur du silicone (Vrana et al. 2001, Rusina et al. 2007). Par ailleurs, il est intéressant de noter que la DGT a été initialement imaginée pour tous types d'ions, dont les acides organiques éventuellement (Alvarez 1999, Davison and Zhang 1994).

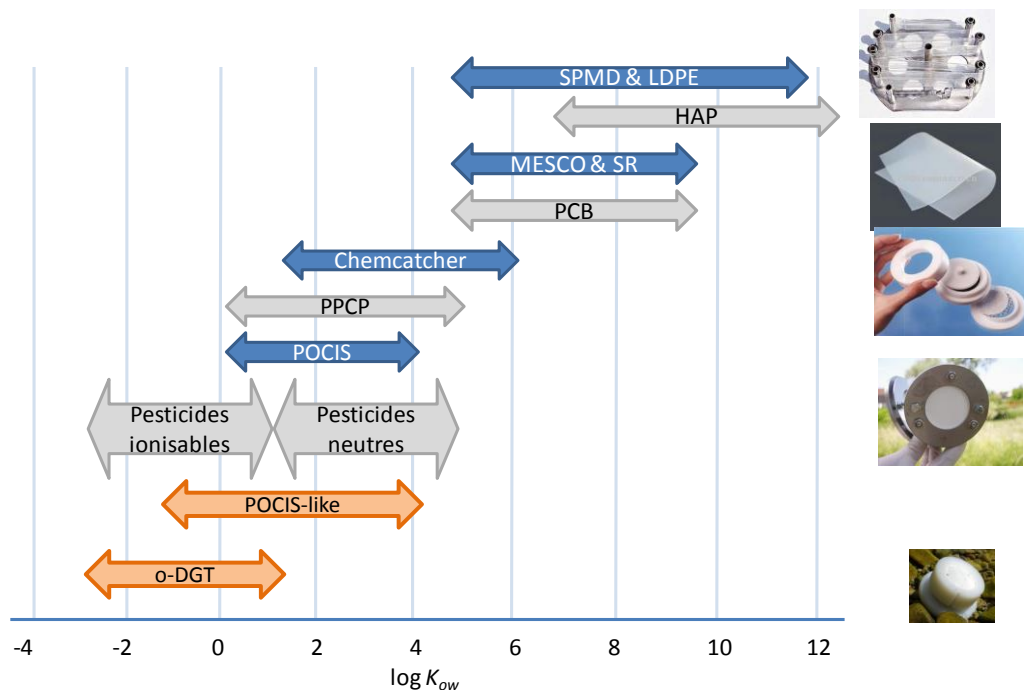


Figure 1. Domaines d'application des différents échantillonneurs pour les composés organiques d'après leur gamme de polarité.

Les domaines d'application de la plupart de ces dispositifs, par rapport à la polarité des substances organiques sur la base du $\log K_{ow}$, (ou $\log D$ pour les substances ionisables en fonction du pH) sont indiqués dans la Figure 1. Il est à noter que le POCIS échantillonne préférentiellement les composés modérément polaires, ce qui comprend des pesticides de synthèse du type herbicides (triazines, phénylurées, chloroacétanilides,...), puis quelques familles de fongicides et d'insecticides (Poulier et al. (In Press), Ibrahim et al. 2013, Mazzella et al. 2007). Ce dispositif est également employé pour l'échantillonnage d'hormones, d'alkylphénols ou encore de résidus pharmaceutiques (Togola and Budzinski 2007, MacLeod et al. 2007, Morin et al. 2013, Arditsoglou and Voutsas 2008).

Toutefois, le POCIS dans sa version commerciale (phase réceptrice constituée d'un copolymère hydrophile-hydrophobe du type d'Oasis HLB® ou d'un mélange triphasique Isolute® ENV+ et Ambersorb® 1500 ou 572 dispersés sur un support S-X3 BioBeads®, ainsi qu'une membrane polyethersufone 0,1 μm) est peu, voire inadapté pour l'échantillonnage des contaminants organiques ionisables comme par ex. des herbicides acides, des bêtabloquants (Morin et al. 2013, Fauvelle et al. 2014) ou encore amphiphiles tels que les composés perfluorés (Kaserzon et al. 2012).

Afin de pallier cette limitation, il a été abordé dans la littérature deux approches consistant soit à conserver la configuration du POCIS en modifiant la phase réceptrice (par ex. avec une résine échangeuse d'ions), soit à employer d'autres géométries (surface spécifique d'échange réduite) et configurations (DGT) afin d'échantillonner convenablement ce type de substances d'un point de vue semi-quantitatif, voire quantitatif (accumulation linéaire pendant plusieurs jours, robustesse des modèles et constantes cinétiques,...). Ce document présentera une synthèse des outils développés dans ce domaine, le stade de leur avancement et application (étalonnage en laboratoire, déploiement *in situ*,...), les contraintes et limites actuellement identifiées, puis les pistes envisageables par la suite pour une mise en œuvre à termes dans le cadre de la surveillance des milieux aquatiques.

1. MODELES ET THEORIE POUR LES ECHANTILLONNEURS PASSIFS CONTENANT UN ADSORBANT MICROPOREUX (POCIS, CHEMCATCHER, DGT)

THEORIE ET MODELES CINETIQUES ACTUELS

L'échantillonnage passif est une technique basée sur la diffusion (selon la première loi de Fick) de molécules présentes dans le milieu échantillonné vers une phase réceptrice (Figure 2). Ce type de prélèvement est basé sur la différence de potentiel chimique du composé considéré entre les deux milieux et peut se dérouler jusqu'à l'obtention d'un équilibre ou jusqu'au retrait de l'échantillonneur (Gorecki and Namiesnik 2002, Vrana et al. 2005). La phase réceptrice adsorbante ou absorbante (solvant, réactif chimique, adsorbant poreux,...) est choisie de façon à présenter une affinité avec les composés recherchés.

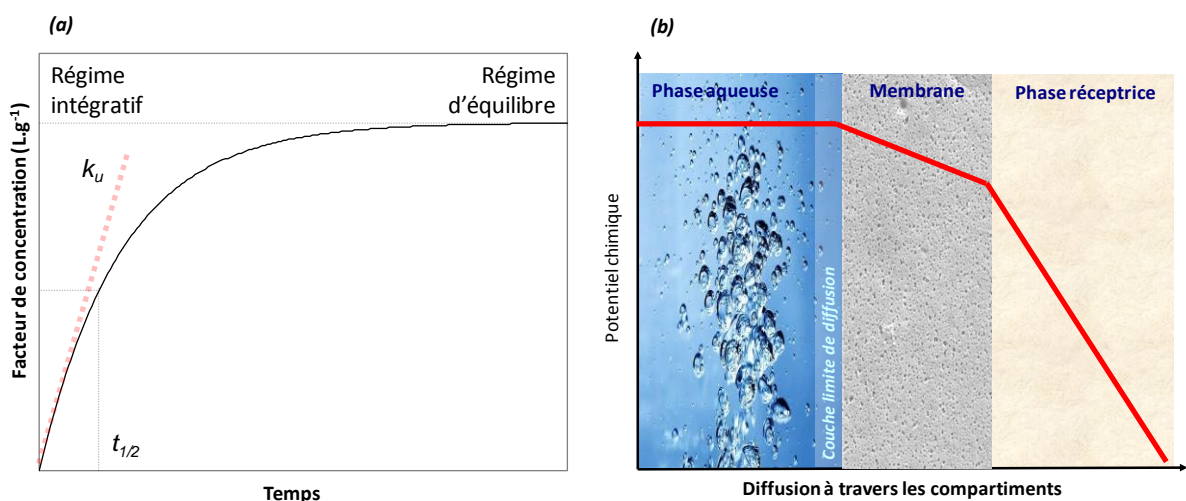


Figure 2. (a) Cinétique globale et différents régimes d'accumulation des analytes, puis (b) leur transport dans les différents compartiments d'un échantillonneur passif durant le régime intégratif.

En supposant des échanges isotropes (les propriétés liées à cet échange ne présentent pas de dépendance directionnelle), l'accumulation dans la phase réceptrice au cours du temps peut être décrite selon une cinétique d'ordre 1, que l'on nomme aussi modèle "chemical reaction kinetic" (CRK) :

$$\text{Eq. 1} \quad N_s = M_s K_{sw} C_w (1 - e^{-k_e t})$$

Où N_s est la quantité d'analyte (ng) accumulée dans la phase réceptrice au cours d'une durée d'exposition t (j), M_s (g) la masse de phase réceptrice, K_{sw} (L.g⁻¹) la constante d'équilibre, pour chaque analyte, entre l'échantillonneur passif et le milieu aqueux, puis C_w (ng.L⁻¹) la concentration des analytes dans la phase aqueuse. La constante cinétique d'échange k_e (j⁻¹) est définie comme suit :

$$\text{Eq. 2} \quad k_e = \frac{k_u}{K_{sw}} = \frac{R_s}{K_{sw} M_s} = \frac{\lambda S}{K_{sw} M_s}$$

Où k_u et R_s constituent respectivement la constante cinétique d'accumulation (mL.g⁻¹.j⁻¹) et le taux d'échantillonnage (mL.j⁻¹), puis S (cm²) la surface d'échange de l'échantillonneur. Le coefficient de transfert de masse global λ (cm.j⁻¹) décrit le mouvement des analytes depuis la colonne d'eau vers la

phase réceptrice, via les différents compartiments successifs. La résistance globale ($1/\lambda$) est donnée par la somme de toutes les résistances au niveau des interfaces associées à chaque compartiment, ce modèle dérivant d'une décomposition de la constante globale k_e est également nommé "mass transfert coefficient" (MTC) (Huckins et al. 2006) :

$$\text{Eq. 3} \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_m}{D_m K_{mw}} + \frac{\delta_s}{D_s K_{sm}}$$

Avec δ_i l'épaisseur de chaque compartiment, D_i la diffusion à travers la $i^{\text{ème}}$ compartiment (i.e. w=eau dans la couche limite, m=membrane, s=phase réceptrice) et K_{mw} ou K_{sm} respectivement le coefficient de partage entre l'eau et la membrane ou entre la membrane et la phase réceptrice. Dans le cas des composés polaires, on admet actuellement un contrôle prépondérant par la couche limite (Alvarez et al. 2004, Gale 1998), dans ce cas l'expression de la résistance au transfert de masse se simplifie et se limiterait à :

$$\text{Eq. 4} \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{\delta_w}{B D_w}$$

Avec B un facteur de géométrie propre au support et la phase réceptrice, par analogie à des dispositifs comme la SPME (Solid Phase Microextraction) (Górecki et al. 1999).

Lorsque les échantillonneurs passifs opèrent en régime cinétique linéaire (i.e. $t < t_{1/2}$ ou $t < \ln(2)/k_e$), on considère que la concentration pondérée dans le temps $C_{w(t)}$ dans le milieu peut être estimée en fonction de la quantité $N_{(t)}$ de composé accumulée dans l'échantillonneur de la manière suivante :

$$\text{Eq. 5} \quad C_{w(t)} = \frac{N_{(t)}}{R_s t}$$

Le taux d'échantillonnage R_s est généralement représenté par un volume d'eau épuré par l'échantillonneur passif par unité de temps pour un composé donné (Alvarez, 1999). Il doit être déterminé au cours d'une étape d'étalonnage. Pour les SPMD, POCIS, Chemcatcher, etc. des expérimentations de laboratoire en conditions contrôlées (concentration en composé et conditions environnementales connues et maintenues constantes) sont conduites afin d'obtenir des valeurs de référence pour ce facteur R_s . Le transfert sur le terrain des données obtenues à la suite des étalonnages réalisés en laboratoire présente des incertitudes, puisqu'en laboratoire les conditions expérimentales sont contrôlées et connues à la différence de celles observées sur le terrain. En effet, le taux d'échantillonnage dépend de plusieurs facteurs environnementaux tels que la turbulence, la température, la salinité, les teneurs en matière organique et en matière en suspension ou encore le biofouling (développement d'algues et de bactéries à la surface de l'échantillonneur passif) (Söderström et al. 2009). L'étalonnage doit donc tenir compte des conditions dans lesquelles l'échantillonneur est déployé.

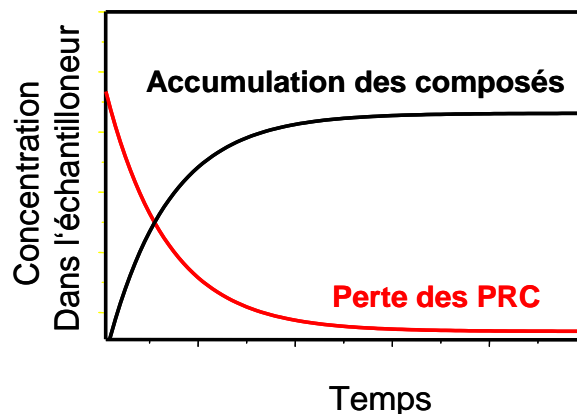


Figure 3. Représentation de l'accumulation d'un composé et de la libération d'un PRC.

L'utilisation de PRC (Performance Reference Compounds) (Huckins et al. 2002) permet de compenser l'effet des conditions environnementales sur le taux d'échantillonnage. Les PRC sont des substances similaires aux composés cibles (par ex. composés deutérés analogues aux polluants recherchés) non présentes dans le milieu à échantillonner. Cette approche dérive de ce qui est déjà appliqué pour les échantillonneurs passifs hydrophobes (SPMD, membranes LDPE ou silicone, etc.) à la différence qu'il s'agit d'une correction avec un seul composé supposé être représentatif des cinétiques d'échange de l'ensemble des analytes dans le cas du POCIS ou du Chemcatcher polaire (Mazzella et al. 2010, Lissalde et al. 2014, Camilleri et al. 2012). Idéalement, il conviendrait d'avoir plusieurs PRC ayant différentes polarités afin de pouvoir corriger les taux d'échantillonnage des analytes qui sont contrôlés préférentiellement soit par la couche limite, soit par la membrane, en appliquant ensuite des modèles empiriques du type polynomial (Huckins et al. 2006) ou encore une régression non linéaire (Booij and Smedes 2010). A l'heure actuelle, il a été constaté de la désorption, pour les échantillonneurs passifs contenant un adsorbant (POCIS et Chemcatchers polaires), uniquement pour des composés assez polaires ($\log K_{ow} \leq 1,5$) (Mazzella et al. 2010, Camilleri et al. 2012, Fauvelle et al. 2012, Vallejo et al. 2013). Ces composés étant *a priori* essentiellement contrôlés par la couche limite, ceci pourrait théoriquement restreindre l'intérêt de cette approche afin de corriger les taux d'échantillonnage d'une large gamme de substances, issues de différentes familles et ayant des hydrophobicités plus élevées que les PRC (Harman et al. 2011), sur le modèle de ce qui est fait pour les échantillonneurs passifs hydrophobes.

PRINCIPE ET FONCTIONNEMENT DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS DU TYPE DGT

A l'heure actuelle, le POCIS et le Chemcatcher polaire sont considérés comme des outils apportant une donnée semi-quantitative. Des travaux sont encore nécessaires afin de mieux décrire les mécanismes mis en jeu dans les cinétiques d'échange et possiblement améliorer la justesse de la mesure (Miège et al. 2015). Toutefois, une alternative, afin d'échantillonner de façon quantitative les composés organiques hydrophiles, est envisageable avec le développement de la technique DGT, à l'instar de ce qui a été développée auparavant pour l'échantillonnage passif des métaux (Davison and Zhang 1994).

L'avantage du principe de la DGT réside dans l'utilisation d'un gel diffusif qui peut potentiellement constituer l'étape limitante de l'échange global des analytes, entre la colonne d'eau et le dispositif, réduisant ainsi l'impact de l'épaisseur de la couche limite en fonction de l'agitation du milieu.

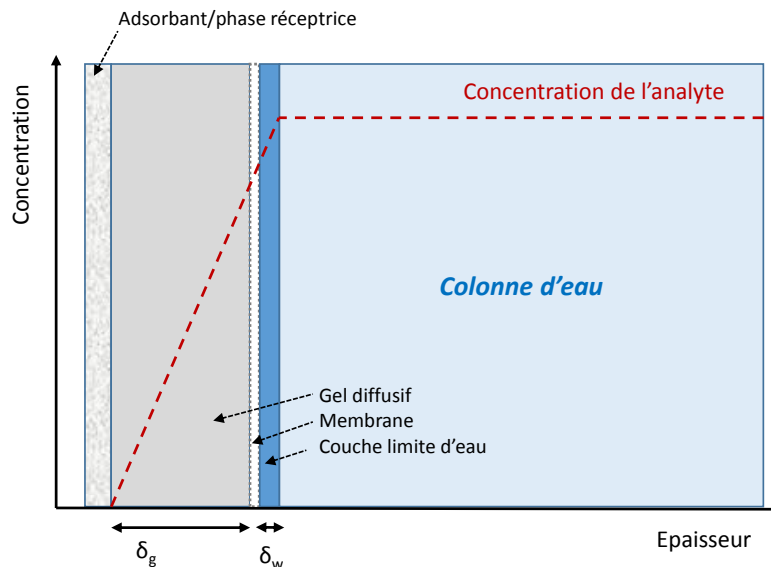


Figure 4. Diffusion des composé dans les différents compartiments constituant une DGT, ainsi que dans la couche limite de l'interface eau-membrane.

Dans ce cas, le modèle MTC (Eq. 3) comprend un terme supplémentaire correspondant à la résistance au transfert à travers le gel, notamment les équilibres au niveau des interfaces membrane-gel (K_{gm}) et gel-adsorbant (K_{sg}) :

$$\text{Eq. 6} \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_m}{D_m K_{mw}} + \frac{\delta_g}{D_g K_{gm}} + \frac{\delta_s}{D_s K_{sg}}$$

Il conviendrait de vérifier pour les composés organiques hydrophiles s'il existe, comme pour les métaux, un contrôle essentiellement assuré par le gel, les résistances associées à la couche limite, puis aux interfaces eau-membrane, membrane-gel et gel-adsorbant étant alors considérées comme négligeables. Dans ce cas, l'Eq. 6 se résume au terme $1/\lambda = \delta_w/D_w + \delta_g/D_g$, puis $1/\lambda = \delta_g/D_g$ puisque la contribution de la couche limite peut être ignorée dès lors qu'une faible vitesse de courant est respectée ($\geq 2 \text{ cm.s}^{-1}$) (Gimpel et al. 2001). Dans ce même cas, la calibration est basée sur la connaissance des coefficients de diffusion D_g ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) des analytes dans le gel pour une certaine plage de température, l'épaisseur δ_g (cm) de la couche de diffusion (incluant gel et filtre) étant connue par ailleurs :

$$\text{Eq. 7} \quad C_{w(t)} = \frac{N(t)\delta_g}{D_g S t}$$

Le terme D_g varie avec la température du milieu, aussi il existe différents approches pour le corriger tel que le modèle empirique suivant :

$$\text{Eq. 8} \quad \log D_{g(T)} = \frac{1,37023(T - 25) + 8,36 \times 10^{-4} (T - 25)^2}{109 + T} + \log \frac{D_{g(298)}(273 + T)}{298}$$

$D_{g(T)}$ étant estimé par extrapolation, à partir de la mesure de $D_{g(298)}$ à 25°C.

Outre les paramètres physiques (température et agitation du milieu), plusieurs travaux (Alfaro De la Torre et al. 2000, Sangi et al. 2002) ont montré que le coefficient de diffusion des

métaux dans le gel pouvait être modifié significativement lorsque les dispositifs sont immergés dans des eaux à faible force ionique ($I < 10^{-3}$ M). L'influence d'un tel paramètre serait moindre dans le cas des composés organiques ionisables tels que les sulfonamides (Chen et al. 2012). Il en serait de même par rapport au pH, qui semble avoir un effet négligeable à condition d'opérer à un pH compris en 5 et 8,5 (Chen et al. 2012, Fauvelle et al. 2015), ce qui est généralement le cas des eaux de surface.

MECANISMES D'ECHANGES AVEC UN ADSORBANT ET ISOTHERMES D'ADSOPTION

Nous avons vu dans le cadre théorique actuellement considéré, essentiellement dérivée de ce qui a été développé pour les échantillonneurs passifs dits "hydrophobes" (SPMD, membranes LDPE ou silicone), que les modèles cinétiques du type CRK (Eq. 1) nécessitent de faire l'hypothèse d'échanges isotropes. En principe, ce type d'échanges n'a lieu uniquement lors de mécanismes diffusifs basés sur de l'absorption (Figure 2), or il est essentiellement question de phénomènes d'adsorption dans le cas d'un solide microporeux, soit le type de phase réceptrice actuellement employées des échantillonneurs passifs "hydrophiles" (POCIS, Chemcatcher). Pour ces raisons, il est souvent réalisé l'approximation de travailler dans la partie pseudo-linéaire de l'accumulation, ce qui permet de considérer l'Eq. 5 dérivant des lois de Fick, pour ce qui est d'estimer des concentrations pondérées dans le temps par la suite. Il est à noter que l'application des approches PRC nécessite également l'hypothèse d'échanges isotropes, ce qui n'a été vérifié empiriquement que pour quelques substances, essentiellement caractérisées par des $\log K_{ow} < 2$ (Mazzella et al. 2010, Camilleri et al. 2012, Belles et al. 2014a)

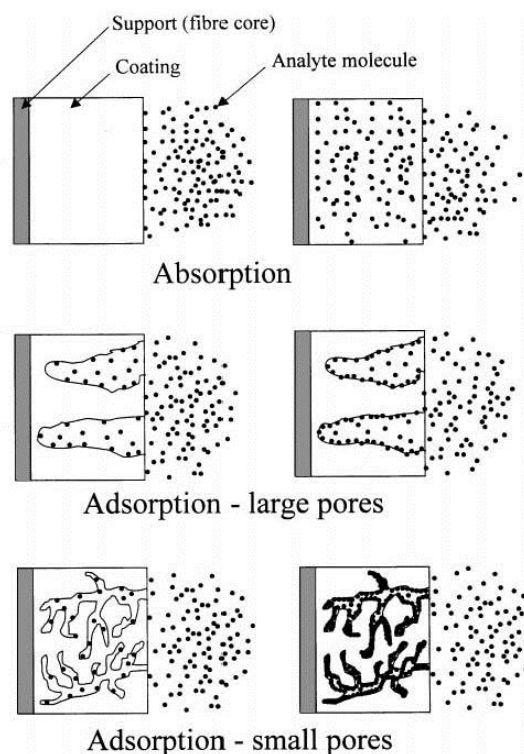


Figure 5. Différences entre des mécanismes d'absorption dans un matériau semi-perméable et d'adsorption au sein d'un adsorbant microporeux (Górecki et al. 1999).

Afin d'appliquer les lois de Fick et par conséquent l'Eq. 5, il est nécessaire de supposer des isothermes linéaires. Les isothermes de Freundlich ou de Langmuir sont fréquemment admis pour les adsorbants, ils prennent en compte la formation possible de plusieurs couches successives de molécules à la surface du solide impliquant donc une hétérogénéité dans l'énergie des sites d'échange de l'adsorbant. Dans ce cas les isothermes sont non-linéaires et des phénomènes de compétition peuvent alors se produire entre les analytes, en fonction de leur affinité par rapport aux sites d'échange, lorsque les concentrations dans l'eau augmentent.

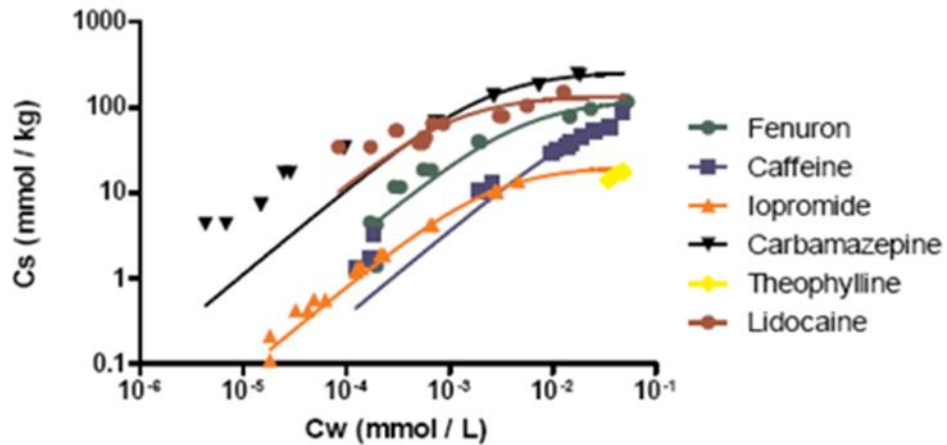


Figure 6. Isothermes d'adsorption pour quelques substances polaires avec un adsorbant de type Oasis HLB® d'après Bäuerlein et al. (2012).

Dans ce cas, les teneurs accumulées C_s (ng.g^{-1}) peuvent suivre un isotherme non linéaire de Langmuir :

$$C_s = \frac{N_s}{M_s} = \frac{K_L C_{max} C_w}{1 + K_L C_w} \quad \text{Eq. 9}$$

Avec K_L la constante d'équilibre pour de l'adsorption au niveau des sites d'échange, considérés comme équivalents, et C_{max} la teneur pour laquelle tous les sites d'échanges de l'adsorbant sont saturés.

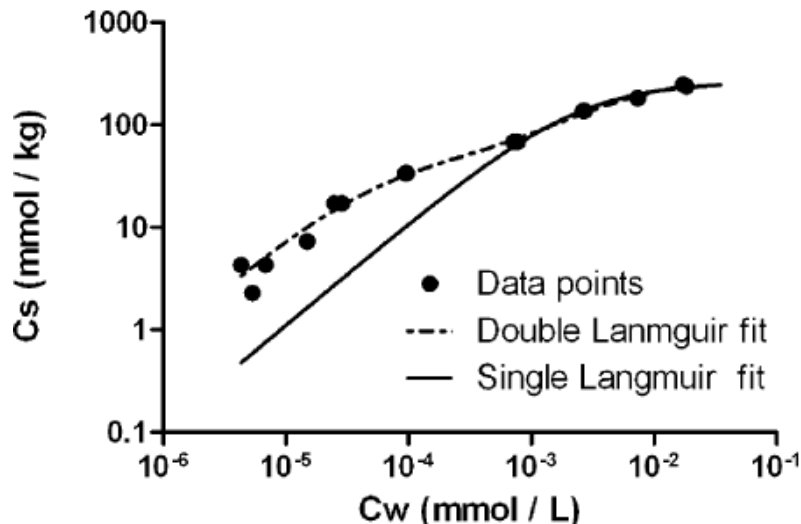


Figure 7. Isothermes d'adsorption biphasique de la carbamazépine avec un adsorbant de type Oasis HLB® d'après Bäuerlein et al. (2012)

Bäuerlein et al. (2012) ont également observé pour quelques composés très hydrophiles, présentant parfois un caractère ionisable, des isothermes d'adsorption biphasiques (Figure 7). Les auteurs ont interprété cela comme étant dû à des interactions différenciées entre la substance et les différents sites d'échange de l'Oasis HLB (Annexe, Figure 16). En effet, des interactions peuvent se produire d'une part avec le groupement polaire N-vinylpyrrolidone (liaison hydrogène, accepteur/donneur de doublet d'électrons), puis d'autre part avec les groupements apolaires divinylbenzène (interactions aromatiques et/ou de Van der Waals).

L'ensemble de ces phénomènes (isothermes non linéaires, voire biphasiques) peut amener à l'observation d'échanges anisotropes avec l'adsorbant. Toutefois, lorsque $C_{S(eq)} \ll C_{max}$ (cas des milieux très dilués, ce qui peut être admis pour des concentrations environnementales), K_D est considéré comme la constante de distribution et l'isotherme de Langmuir peut être dérivé en une relation linéaire entre la concentration des analytes dans l'eau et la teneur dans l'adsorbant de la phase réceptrice :

$$\text{Eq. 10} \quad K_D = K_L C_{max} = K_{sw} = \frac{k_u}{k_e} = \frac{C_{S(eq)}}{C_w}$$

Avec pour mémoire K_{sw} la constante globale d'équilibre eau-échantillonneur.

Selon ce type d'approximation (i.e. milieu très dilué), l'adsorbant contenu à l'intérieur des échantillonneurs passifs est considéré comme un milieu récepteur infini, dont l'ensemble des sites occupés par les analytes offrent la même énergie (et affinité) pour les micropolluants. On parle également d'un rôle de "puits sans fond".

Enfin, comme souligné dans les travaux de Belles et al. (2014b), des phénomènes de diffusion intraparticulaire (Figure 2) peuvent aussi intervenir, puis entraîner l'observation d'accumulations non-linéaires au cours du temps. Ceci pouvant être décrit par le modèle empirique suivant (Weber W.J. and Morris J.C. 1963) :

$$\text{Eq. 11} \quad C_s = k_{id} t^n$$

Où n est dépendant du mécanisme d'adsorption, C_s la quantité d'analytes adsorbés et k_{id} ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{j}^{-n}$) le coefficient de diffusion intraparticulaire. Lorsque n est inférieur à 1, on retrouve le cas d'isothermes non-linéaires qui seraient alors justifiés par des phénomènes de diffusion à l'intérieur des macropores, puis des micropores de l'adsorbant.

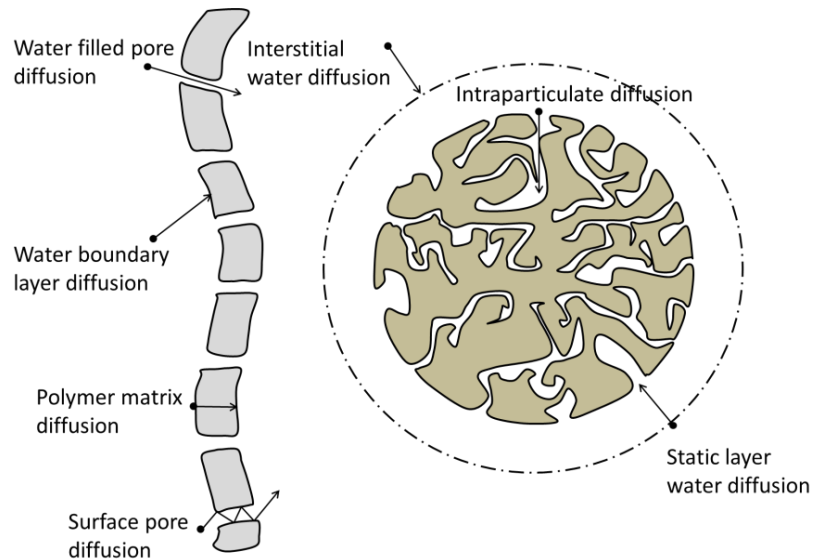


Figure 8. Illustration du transfert des contaminants polaires dans le POCIS et du phénomène de diffusion intraparticulaire au sein de l'adsorbant d'après Belles et al. (2014b).

L'auteur fait l'hypothèse que ce phénomène diffusif a lieu avec l'ensemble des analytes, puis que la différence observée en termes de cinétiques globales d'accumulation (i.e. durée variable de la phase pseudo-linéaire selon les analytes) serait également fonction des échanges avec la membrane ; l'épaisseur et l'impact de la couche limite eau-membrane étant équivalents par ailleurs. En d'autres termes, les composés les plus hydrophiles auraient des interactions réduites avec la membrane, diffusant ainsi rapidement à travers les pores de celle-ci pour atteindre l'adsorbant. Dans ce cas, il est supposé un contrôle réduit de la membrane au profit d'un contrôle par l'adsorbant, ce qui se traduirait alors par l'observation plus marquée des phénomènes de diffusion intraparticulaire. A l'inverse, un composé davantage contrôlé la membrane (interactions, voire diffusion dans la matrice en polyéthersulfone) montrerait des phénomènes liés à une diffusion intraparticulaire atténués.

2. DEVELOPPEMENT DES TECHNIQUES D'ECHANTILLONNAGE PASSIF POUR LES COMPOSES ANIONIQUES ET AMPHIPHILES

Le Tableau 1 résume les différents dispositifs développés jusqu'ici, puis étalonnés en laboratoire, pour ce qui est de l'échantillonnage des substances ionisables (herbicides, résidus pharmaceutiques) ou amphiphiles (composés perfluorés). Le POCIS-HLB demeure encore à ce jour la configuration la plus étudiée (Mazzella et al. 2007, Togola and Budzinski 2007, MacLeod et al. 2007, Morin et al. 2013, Fauvelle et al. 2012, Li et al. 2011). Des alternatives ont été toutefois envisagées sur la base du POCIS avec le remplacement de la phase réceptrice par des résines échangeuses d'anions forts Oasis® MAX et faibles Oasis® WAX ou bien de cations forts Oasis® MCX, et/ou la modification de la géométrie (par ex. en augmentant la quantité de phase réceptrice pour une même aire totale d'échange, soit la modification de la surface spécifique en $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$) (Kaserzon et al. 2012, Fauvelle et al. 2012, Li et al. 2011, Kaserzon et al. 2014). Une autre approche a consisté à explorer l'application potentielle de la technique DGT pour des antibiotiques (Chen et al. 2012).

En termes de performances, on notera que la linéarité (sur la base de l'estimation du $t_{1/2}$ ou bien du coefficient de corrélation pour une régression linéaire sur une période de 14 j, par ex.) n'est que peu renseignée dans le cas des substances pharmaceutiques ionisables. L'absence de renseignement de ce critère rend délicat la comparaison des différentes configurations entre elles par rapport à ces composés, le taux d'échantillonnage n'étant pas à lui seul suffisamment discriminant. Il peut même être constaté des R_s assez étendus, en fonction des travaux publiés, si on prend le cas de composés basiques tels que des bêtabloquants (aténolol, métoprolol,...) et certains antidépresseurs (paroxétine, fluoxétine,...).

Par ailleurs, en plus des paramètres physiques (température et agitation du milieu) dont l'influence sur les R_s des substances hydrophiles est désormais bien identifiée et décrite, lors de l'échantillonnage au moyen de POCIS (Alvarez et al. 2004, Togola and Budzinski 2007, MacLeod et al. 2007, Mazzella et al. 2013b, Li et al. 2010, Kaserzon et al. 2013), il apparaît nécessaire de s'intéresser aux conditions physico-chimiques du milieu dans le cas de substances ionisables ou amphiphiles. En effet, il ressort que les R_s vont varier selon pH, les substances étant sous leur forme ionisée en fonction de leur pKa et du pH du milieu, ce qui va modifier leur affinité vis-à-vis des sites et groupements fonctionnels de l'adsorbant (Li et al. 2011). De la même manière, les interactions directes ou encore des phénomènes de compétition analyte-adsorbant peuvent avoir lieu avec la matière organique dissoute (MOD) ainsi qu'avec des ions organiques ou inorganiques présents dans le milieu. Hormis quelques travaux concernant des POCIS-MAX ou MCX incorporant une résine échangeuse d'ions (Fauvelle et al. 2012, Li et al. 2011) ou bien la technique DGT (Chen et al. 2012), l'influence de tels paramètres physico-chimiques demeurent à ce stade encore insuffisamment évaluée.

Tableau 1. Synthèse des dispositifs, de leurs phases réceptrices et performances en fonction des substances étalonées.

| Substances ionisables ou amphiphiles | Dispositif-adsorbant (quantité d'adsorbant, aire totale d'échange, nature de la membrane, taille des pores membranes) | Performances (durée phase intégratrice ou $t_{1/2}$, gamme de R_s ou constantes de diffusion à $pH \approx 7$) et interférences physico-chimiques évaluées | Références |
|---|---|--|---|
| Herbicides acides Phénoxy, picoliniques et aryloxyacides (2,4-D, MCPA, dicamba, triclopyr,...) Sulfonylurées (iodosulfuron, metsulfuron, nicosulfuron,...) Métabolites ESA/OA des chloroacétanilides, | POCIS-HLB (200 mg, 45,8 cm ² , PES 0,1 µm) | $t_{1/2} < 7$ j (<i>sauf métabolites ESA/OA des chloroacétanilides avec $t_{1/2} \approx 10$ j</i>) $R_s = 37-343$ mL.j ⁻¹ Compétition autres ions, effets MOD et pH non évalués. | (Mazzella et al. 2007) (Fauvelle et al. 2012) (Morin et al. 2013) (Belles et al. 2014b) |
| | POCIS-HLB (200 mg, 45,8 cm ² , nylon 10 µm) | $t_{1/2} < 4,6$ j $R_s = 60-136$ mL.j ⁻¹ Compétition autres ions, effets MOD et pH non évalués. | (Belles et al. 2014b) |
| | POCIS-Strata X (600 mg, 16 cm ² , PES 0,45 µm) | $t_{1/2} = 3,8-12$ j $R_s = 168-270$ mL.j ⁻¹ Compétition autres ions, effets MOD et pH non évalués. | (Kaserzon et al. 2014) |
| | POCIS-MAX (200 mg, 45,8 cm ² , PES 0,1 µm) | $t_{1/2} \geq 14$ j $R_s = 48-302$ mL.j ⁻¹ Pas de compétition significative avec nitrates (≈ 50 mg.L ⁻¹). Effets MOD et pH non évalués. | (Fauvelle et al. 2012) |
| Résidus médicamenteux acides Anti-inflammatoires non-stéroïdiens (diclofénac, ibuprofène, kétoprofène, naproxène...) Antibiotiques du type sulfonamides (sulfaméthoxazole) | POCIS-HLB (200 mg, 45,8 cm ² , PES 0,1 µm) | $t_{1/2} < 7$ j lorsque renseignés. $R_s < 160$ mL.j ⁻¹ , voire non mesurable Pas de compétition significative avec la MOD (3,3-4,92 mg.L ⁻¹). Effet significatif du pH (pH=3, 7 et 9) mais pas de la salinité (0 ou 35 PSU). | (MacLeod et al. 2007) (Togola and Budzinski 2007) (Li et al. 2011) (Morin et al. 2013) (Di Carro et al. 2014) |
| | POCIS-HLB (200 mg, 45,8 cm ² , nylon 10 µm) | $t_{1/2} \approx 2,5$ j $R_s = 140-330$ mL.j ⁻¹ | (Belles et al. 2014b) |

| | | | |
|---|---|---|--|
| | POCIS-MAX (200 mg, 45,8 cm ² , PES 0,1 µm) | t _{1/2} ou linéarité (e.g. coeff. corrélation régression linéaire) non déterminés. R _s = 165-290 mL.j ⁻¹ Pas de compétition significative avec la MOD (3,3-4,92 mg.L ⁻¹). Effet significatif du pH (pH=3, 7 et 9). | (Li et al. 2011) |
| | DGT-XAD 18 (env. 30 mg, 3,1 cm ² , PES 0,2 µm, gel agarose 0,8 mm) | t _{1/2} ≈ 7 j R _s = 1,7-18 mL.j ⁻¹ Pas d'effet significatif du pH (pH=6- 9) et force ionique (0,001–0,1 M). Bien que déployé dans des effluents de STEP, MOD non mesurée. | (Chen et al. 2012) (Chen et al. 2013) |
| Résidus médicamenteux basiques | POCIS-HLB (200 mg, 45,8 cm ² , PES 0,1 µm) | t _{1/2} = 7-14 j lorsque renseignés. R _s = 25-883 mL.j ⁻¹ Pas de compétition significative avec la MOD (3,3-4,92 mg.L ⁻¹). Effets significatifs du pH (pH=3, 7 et 9) et de la salinité (0 ou 35 PSU). | (MacLeod et al. 2007) (Togola and Budzinski 2007) (Li et al. 2011) |
| Antidépresseurs (paroxétine, fluoxétine, amitriptyline, imipramine, doxépine...) | | | (Morin et al. 2013) |
| Bêtabloquants (aténolol, métoprolol, propranolol,...) | | | |
| | POCIS-MCX (200 mg, 45,8 cm ² , PES 0,1 µm) | t _{1/2} non déterminés. R _s = 276-519 mL.j ⁻¹ Pas de compétition significative avec la MOD (3,3-4,92 mg.L ⁻¹). Effet significatif du pH (pH=3, 7 et 9). | (Li et al. 2011) |
| Perfluorés | POCIS-WAX (600 mg, 16 cm ² , PES 0,45 µm) | t _{1/2} ≈ 15 j hormis chaînes les plus courtes comme perfluoropentanoate, hexanoate et heptanoate (t _{1/2} < 7 j). R _s = 90-370 mL.j ⁻¹ Compétition autres ions, effets MOD et pH non évalués. | (Kaserzon et al. 2012) (Kaserzon et al. 2013) |
| Perfluoroalkylsulfonates (PFOS) et perfluoroalkyl carboxylates (PFHxA, PFHpA, PFOA) | | | |
| | POCIS-HLB (200 mg, 45,8 cm ² , PES 0,1 µm) | t _{1/2} ≤ 14 j R _s = 65- 222 mL.j ⁻¹ Compétition autres ions et pH non évalués. Bien que déployé dans des effluents de STEP, MOD non mesurée. | (Fedorova et al. 2013) (Di Carro et al. 2014) |
| | POCIS-Pest* (200 mg, 45,8 cm ² , PES 0,1 µm) | t _{1/2} ≤ 14 j R _s = 34-147 mL.j ⁻¹ Compétition autres ions et pH non évalués. Bien que déployé dans des effluents de STEP, MOD non mesurée. | (Fedorova et al. 2013) |

*Mélange triphasique d'adsorbants (80 : 20 % d'Isolute ENV 1: Ambersorb 1500 dispersé sur S-X3 Bio Beads)

Le nombre de polluants organiques ionisables ou amphiphiles est potentiellement vaste et inclut parfois des substances déjà réglementées : substances prioritaires tel que le PFOS et ses dérivés, substance spécifique de l'état écologique comme le 2,4-D et MCPA, ou substances de la première watch List tel que le diclofénac ou plus généralement considérées comme émergentes et d'intérêt en termes d'impacts potentiels sur les milieux aquatiques (i.e. substances pertinentes à surveiller). Durant la suite de cette synthèse, nous aborderons principalement les travaux portant sur les herbicides acides (ou anioniques, à $\text{pH} \approx 7-8$ rencontré généralement dans les eaux de surface) réalisés notamment dans le cadre de la programmation 2013-2015 d'Aquaref.

Par ailleurs, comme indiqué précédemment, puis résumé dans le Tableau 1, les échantillonneurs passifs disponibles commercialement, tel que le POCIS-HLB, offrent des performances insatisfaisantes avec une faible accumulation et surtout une courte période intégrative (moins d'une semaine, le plus souvent). Nous développerons en suivant les pistes explorées jusqu'ici avec (i) la modification de la phase réceptrice (i.e. résine échangeuse d'anions forts Oasis® MAX) ou de la quantité de phase réceptrice (Oasis® HLB), sur la base de la configuration POCIS (membrane PES 0,1 μm et aire d'exposition totale de 45,8 cm^2), (ii) le développement et application de la technique DGT organique (o-DGT).

DEVELOPPEMENT DE LA TECHNIQUE DU TYPE POCIS AVEC UNE RESINE ECHANGEUSE D'ANIONS

À l'origine, deux versions de POCIS ont été développées en utilisant, en tant que phase réceptrice, soit un mélange triphasique (Isolute ENV + polystyrène divinylbenzène, Amborsorb 1500 carbone, BioBeads S-X3) nommé POCIS "pesticide", soit un adsorbant Oasis® HLB nommé POCIS "pharmaceutique" (Alvarez et al. 2004). Toutefois, nous avons montré que les taux de récupération lors d'extraction d'eaux dopés, puis l'accumulation au cours du temps, étaient proches de zéro pour quelques herbicides acides (nicosulfuron, sulcotrione et nicosulfuron), avec le mélange triphasique d'adsorbants contenu dans le POCIS "pesticide", ce qui nous avait amené à nous concentrer ensuite sur la phase Oasis HLB (Mazzella et al. 2007). Néanmoins, dans cette même étude, nous avons constaté que les herbicides acides atteignaient rapidement un équilibre ($K_{\text{sw}} \approx 1-4 \text{ L.g}^{-1}$) après quelques jours seulement, signe d'une plus faible affinité pour l'Oasis® HLB que les herbicides neutres ($K_{\text{sw}} \geq 20 \text{ L.g}^{-1}$). A cela s'ajoutait également des taux d'échantillonnage de seulement 20-44 mL.j^{-1} pour les herbicides acides, contre 64-267 mL.j^{-1} pour les composés neutres, quelle que soit leur polarité.

Plus récemment, nos travaux (Fauvelle et al. 2012) ont porté sur l'évaluation des performances comparées de 3 adsorbants à savoir l'Oasis® HLB (phase réceptrice de référence, constituée d'un copolymère hydrophile-hydrophobe du type poly(divinylbenzène-co-N-vinylpyrrolidone)), l'Oasis® MAX (résine comportant le même squelette poly(divinylbenzène-co-N-vinylpyrrolidone) que l'HLB mais avec des groupements échangeurs d'anions forts) et enfin la Chromabond® HR-X qui est constituée d'un copolymère exclusivement hydrophobe (polystyrène-divinylbenzène) mais ayant une surface spécifique accrue (1000 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ contre env. 800 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les 2 autres). Lors de la réalisation d'un étalonnage de pesticides neutres et acides (Figure 9), il était ressorti que la phase HRX offrait des performances bien en-deçà des 2 autres, quel que soit la polarité ou le caractère ionisable des analytes. Ceci s'expliquant en bonne partie par des interactions exclusivement du type liaisons de Van der Waals et $\pi-\pi$ avec ce type de polymère, alors que la phase HLB permet des interactions du type liaison H ou donneur de doublet d'électrons libre (groupement N-vinylpyrrolidone) (Dias and Poole 2002). Par conséquent, malgré sa surface spécifique plus élevée, cette phase n'avait pas été retenue par la suite. L'Oasis® MAX a en revanche fourni des résultats comparables à ceux de l'Oasis® HLB pour ce qui est de composés polaires neutres, ce qui est probablement dû à la présence de groupements N-vinylpyrrolidone dans les deux cas. Elle s'est même révélée être bien plus performante pour l'échantillonnage du MCPA, ce qui serait justifié par

la présence de sites d'échange d'anions forts supplémentaires (ammonium quaternaire), par rapport l'HLB, offrant ainsi des interactions coulombiennes avec les composés acides (Cf. Annexe, Figure 16).

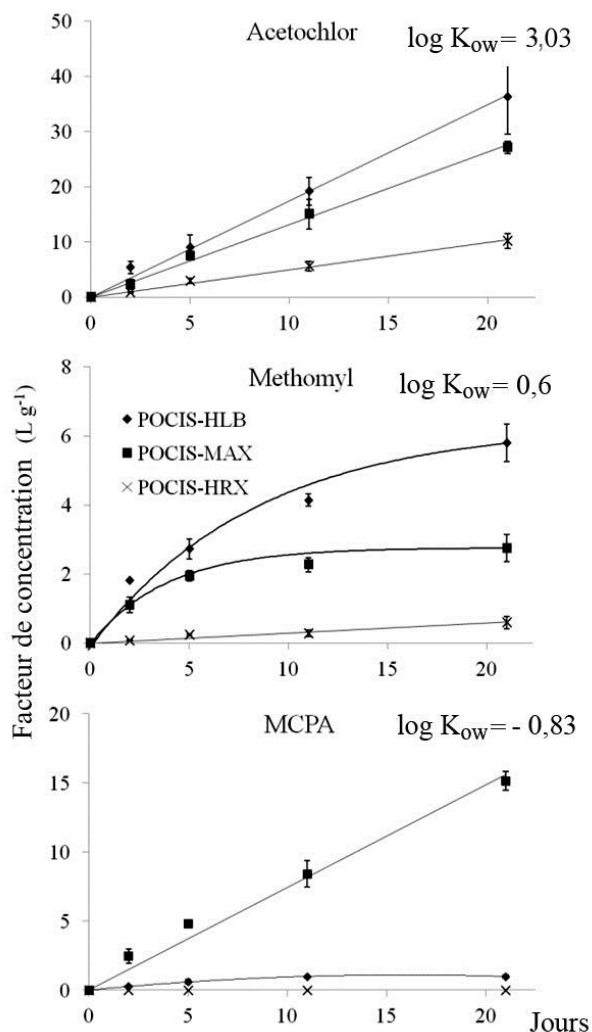


Figure 9. Accumulation dans le POCIS-HLB, POCIS-HRX ou POCIS-MAX (200 mg de phase) pour un herbicide neutre modérément polaire (acétochlor), puis très polaire neutre (méthomyl) ou acide (MCPA) (Fauvelle et al. 2012).

Dans l'ensemble, si on s'intéresse aux taux d'échantillonnage d'un plus grand nombre d'herbicides acides (Tableau 2), tous sous leur forme acide mono- ou dichargés à pH neutre, les performances du POCIS-MAX sont comparables à celles du POCIS-HLB. En fait, le critère le plus discriminant est la linéarité puisque, hormis le diclofop, les $t_{1/2}$ passent de quelques jours (POCIS-HLB) à quelques semaines (POCIS-MAX) pour quasiment tous les composés. On peut noter que les log D sont majoritairement négatifs à pH neutre, ce qui explique probablement la faible rétention sur l'Oasis® HLB. L'affinité avec l'Oasis® MAX étant accrue du fait des interactions coulombiennes, comme indiqué auparavant. Ceci fait que cet adsorbant semble être bien plus adapté pour ce type de substances, toutefois il est nécessaire d'étudier les isothermes d'adsorption et les éventuels phénomènes de compétitions pouvant intervenir entre les analytes, mais aussi avec d'autres ions (organiques comme inorganiques) susceptibles d'être présents dans les milieux aqueux.

Tableau 2. Propriétés physico-chimiques, taux d'échantillonnages R_s et linéarité $t_{1/2}$ pour différents herbicides acides. Les coefficients de variation (%) sont exprimés entre parenthèses (n=15) (Fauvelle et al. 2012).

| Herbicides | Propriétés physico-chimiques* | | | POCIS-HLB | | POCIS-MAX | |
|-------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|
| | pKa | Espèce majoritaire à pH=7 | Log D (pH=7) | R_s | $t_{1/2}^{***}$ | R_s | $t_{1/2}^{***}$ |
| 2,4-D | 2,8 | M ⁻ | -0,89 | 45 (23) | 2,9 (23) | 135 (3) | 21 (40) |
| Acétochlore OA** | 3,2 | M ⁻ | -0,47 | 140 (23) | 2,7 (23) | 76 (4) | b |
| Bentazone | 3,73 | M ⁻ | 0,03 | 160 (17) | 3,4 (17) | 171 (4) | 16 (34) |
| Chlorsulfuron | 5,78 | M ²⁻ | -0,9 | 130 (17) | 4,9 (17) | 92 (3) | 18 (25) |
| Dicamba | 2,54 | M ⁻ | -0,66 | a | a | 91 (3) | b |
| Dichlorprop | 2,95 | M ⁻ | -0,29 | 53 (15) | 5,2 (15) | 138 (3) | 24 (30) |
| Diclofop | 2,92 | M ⁻ | 1,22 | 85 (60) | 22 (60) | 186 (4) | 17 (39) |
| Fénoprop | 2,70 | M ⁻ | 0,32 | 113 (15) | 5,2 (15) | 163 (4) | 15 (23) |
| Iodosulfuron | 3,45 | M ⁻ | 2,3 | 187 (15) | 6,6 (15) | 102 (5) | 9,3 (16) |
| Ioxynil | 5,61 | M ⁻ | 2,1 | 343 (19) | 7,1 (19) | 302 (5) | b |
| MCPA | 3,36 | M ⁻ | -0,99 | 37 (20) | 3,9 (20) | 149 (3) | b |
| Mécoprop | 3,47 | M ⁻ | -0,39 | 53 (18) | 4,2 (18) | 122 (3) | b |
| Mésotrione | 2,33 | M ⁻ | -1,04 | 78 (15) | 3,2 (15) | 48 (5) | 13 (35) |
| Métolachlor OA** | 3,2 | M ⁻ | -0,48 | 124 (33) | 2,7 (33) | 69 (3) | b |
| Metsulfuron-Me | 3,46 | M ⁻ | 1,4 | 127 (21) | 5,1 (21) | 90 (2) | b |
| Nicosulfuron | 4,98 | M ⁻ | 0,1 | 90 (21) | 7,4 (21) | 58 (3) | 20 (35) |
| Sulcotrione | 2,28 | M ⁻ | -0,36 | 90 (17) | 3,9 (17) | 80 (4) | b |

* <http://www.chemicalize.org> ** métabolites acide oxanilique de chloroacétanilides (les métabolites éthane sulfonique -ESA- avaient été également étudiés mais ont présenté une rétention trop forte avec les ammoniums quaternaires de la phase réceptrice). *** $t_{1/2}$ estimé avec une régression non-linéaire monophasique (Eq. 1).

a : non détecté dans la phase réceptrice; b : accumulation linéaire sur 21 jours (durée totale étalonnage).

Nous avons étudié par la suite les isothermes d'adsorption puisqu'une saturation des sites d'échange, notamment dans le cas liaisons ioniques, est possible en fonction des niveaux de concentration des analytes. Ceci se traduirait par l'observation d'isothermes de Langmuir (Eq. 9) (Bäuerlein et al. 2012) et rendrait inapplicable les lois de Fick afin d'estimer les concentrations intégrées par la suite. Quelques études ont porté sur l'indépendance entre C_w et les R_s pour le POCIS (Alvarez et al. 2004, Mazzella et al. 2007, Togola and Budzinski 2007, Arditsoglou and Voutsas 2008), mais à notre connaissance, aucun n'a cherché à évaluer l'influence de C_w sur les valeurs de K_D ou K_{sw} , soit la détermination précise des isothermes d'adsorption. A cet effet, des réplicats de chaque dispositif (POCIS-HLB et POCIS-MAX) ont été immergés dans 4 microcosmes contenant de l'eau potable respectivement dopés avec 0,1, 0,5, 2 et 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour chacun des 16 herbicides acides considérés (Tableau 3). Connaissant les $t_{1/2}$ (Tableau 2), un temps d'exposition de 28 jours a été choisi afin de s'assurer de l'atteinte de l'équilibre pour la plupart des composés. Les résultats (Tableau 2) ont montré une relation proportionnelle entre le C_s et C_w pour tous les analytes sélectionnés, tant pour l'Oasis HLB que MAX, reflétant des isothermes d'adsorption K_D linéaires (r^2 supérieur à 0,85) jusqu'à 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ durant 28 jours. En d'autres termes, même au plus haut niveau de concentration, la somme des analytes accumulés demeure inférieure à la capacité maximale des phases réceptrices

($C_{s(eq)} \ll C_{max}$). Il a été également mené une comparaison entre les valeurs de K_D et celles associées aux K_{SW} déterminées par ailleurs à l'occasion de la phase d'étalonnage (application de l'Eq. 1 à partir de la cinétique d'accumulation). Les valeurs de K_D et K_{SW} étant très proches, voire non significativement différentes, pour la plupart des analytes d'intérêt, on vérifie ainsi l'Eq. 10 et par conséquent l'applicabilité de l'Eq. 5 dans de telles conditions.

Tableau 3. Etude des isothermes d'adsorption ($L.g^{-1}$) pour le POCIS HLB et MAX. Les coefficients de variation (%) sont exprimés entre parenthèses (n=12) (Fauvelle et al. 2012).

| Herbicides | POCIS | | | POCIS-MAX | | |
|-----------------|----------|---------------------|---------------|-----------|---------------------|---------------|
| | K_D^* | Linéarité (r^2) | K_{SW}^{**} | K_D^* | Linéarité (r^2) | K_{SW}^{**} |
| 2,4-D | 1,2 (6) | 0,964 | 0,9 (8) | 34 (9) | 0,923 | 27 (30) |
| Acétochlore OA | 1,9 (4) | 0,986 | 2,7 (7) | a | a | a |
| Bentazone | 2,2 (4) | 0,984 | 3,9 (6) | 21 (7) | 0,968 | 28 (23) |
| Chlorsulfuron | 5,2 (3) | 0,990 | 4,6 (7) | 15 (1) | 0,998 | 17 (18) |
| Dichlorprop | 1,3 (3) | 0,991 | 1,8 (6) | 25 (5) | 0,986 | 31 (23) |
| Diclofop | 9,8 (6) | 0,958 | 13 (45) | 25 (11) | 0,923 | 32 (27) |
| Fenoprop | 2,6 (8) | 0,941 | 4,2 (6) | 21 (3) | 0,996 | 26 (15) |
| Iodosulfuron | 8,9 (4) | 0,986 | 8,9 (7) | 17 (2) | 0,997 | 12 (9) |
| Ioxynil | 14 (4) | 0,982 | 17 (9) | a | a | a |
| MCPA | 0,8 (12) | 0,858 | 0,9 (7) | a | a | a |
| Mecoprop | 1,7 (7) | 0,946 | 1,6 (7) | a | a | a |
| Mésotrione | 1,3 (2) | 0,993 | 1,8 (5) | 4,7 (5) | 0,969 | 7,1 (23) |
| Métolachlore OA | 2,5 (3) | 0,992 | 2,4 (10) | a | a | a |
| Metsulfuron | 5,4 (2) | 0,994 | 4,7 (9) | a | a | a |
| Nicosulfuron | 3,7 (2) | 0,995 | 4,8 (10) | 15 (4) | 0,986 | 11 (25) |
| Sulcotrione | 1,6 (3) | 0,991 | 2,5 (6) | a | a | a |

* K_D estimé à partir des isothermes d'adsorption. ** K_{SW} estimé avec une régression non-linéaire monophasique (Eq. 1) lors de l'accumulation.

a : équilibre non atteint après 28 jours d'exposition.

INFLUENCE DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES POUR DES RESINES ECHANGEUSES D'IONS

Nous avons vu qu'il n'y avait pas d'interactions pour les analytes ciblés au cours de cette étude. Toutefois, dans le cas du POCIS-MAX, des phénomènes de compétition avec d'autres ions, notamment inorganiques, ne sont pas exclus, ce qui exprimerait aussi une influence de la force ionique dans le milieu échantillonné. Afin d'avoir une première idée de tels phénomènes, il a été mené en suivant un étalonnage dans de l'eau de rivière enrichie en nitrate (Figure 10). Les résultats n'ont pas révélé d'effets, par rapport à de tels anions inorganiques, suivant des concentrations environnementales pourtant considérées comme élevées (50 mg.L⁻¹). Il conviendrait de la même manière d'étudier l'influence des acides humiques, fulviques, etc. également présents dans les eaux douces. D'autre part, un tel dispositif semble *a priori* inapplicable dans les eaux de transition ou marines du fait de la présence d'ions chlorure à des concentrations largement plus élevées que celles des analytes d'intérêt. Ceci en constituerait la principale limite de ce dispositif, dès lors qu'il ne serait pas généralisable et applicable à l'ensemble des matrices rencontrées en termes de surveillance des milieux aquatiques.

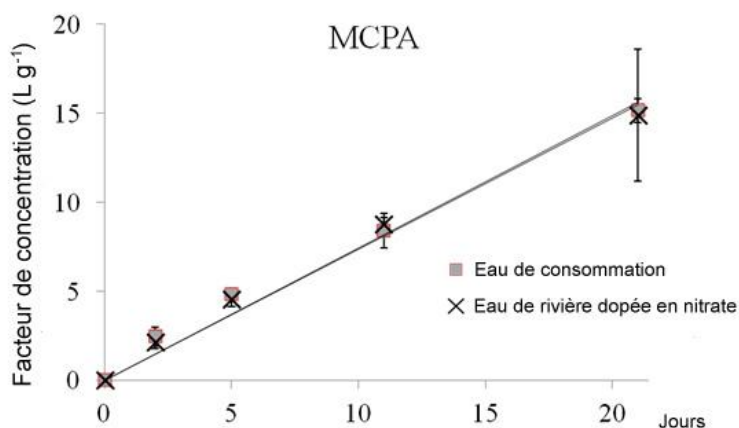


Figure 10. Accumulation du MCPA dans le POCIS-MAX dans de l'eau de consommation ou de rivière enrichie avec des ions nitrate (Fauvelle et al. 2012).

Enfin, toujours au rang des paramètres physico-chimiques, il avait été montré par Li et al. (2011) l'influence du pH lors de l'échantillonnage de résidus médicamenteux au moyen de POCIS-MAX. Ces aspects n'ont pas été abordés jusqu'ici par rapport aux herbicides acides alors qu'il est évident que des effets similaires (i.e. variation des R_s) seraient observés à un pH proche ou inférieur au pKa de chaque substance (Tableau 2). Toutefois, on peut constater dans la Figure 11 que, pour pH \approx 7-8,5 (cas de la grande majorité des eaux de surface), des composés comme par ex. le MCPA ou le chlorosulfuron sont principalement présents sous leur forme ionisée. Cela resterait à confirmer expérimentalement, mais il paraîtrait ainsi peu probable que les R_s déterminés en laboratoire, avec une eau de consommation le plus souvent, varient ensuite lors de déploiements *in situ* en raison du pH seulement.

Les performances et limitations du POCIS-MAX ayant été exposées (la principale contrainte à ce stade étant l'inapplicabilité en eaux salées), il est à noter que le protocole quant à son étalonnage et déploiement *in situ* a fait l'objet d'une fiche méthode publiée lors de la programmation 2013 d'Aquaref (fiche [ME 12 - Echantillonnage passif des herbicides anioniques](#)).

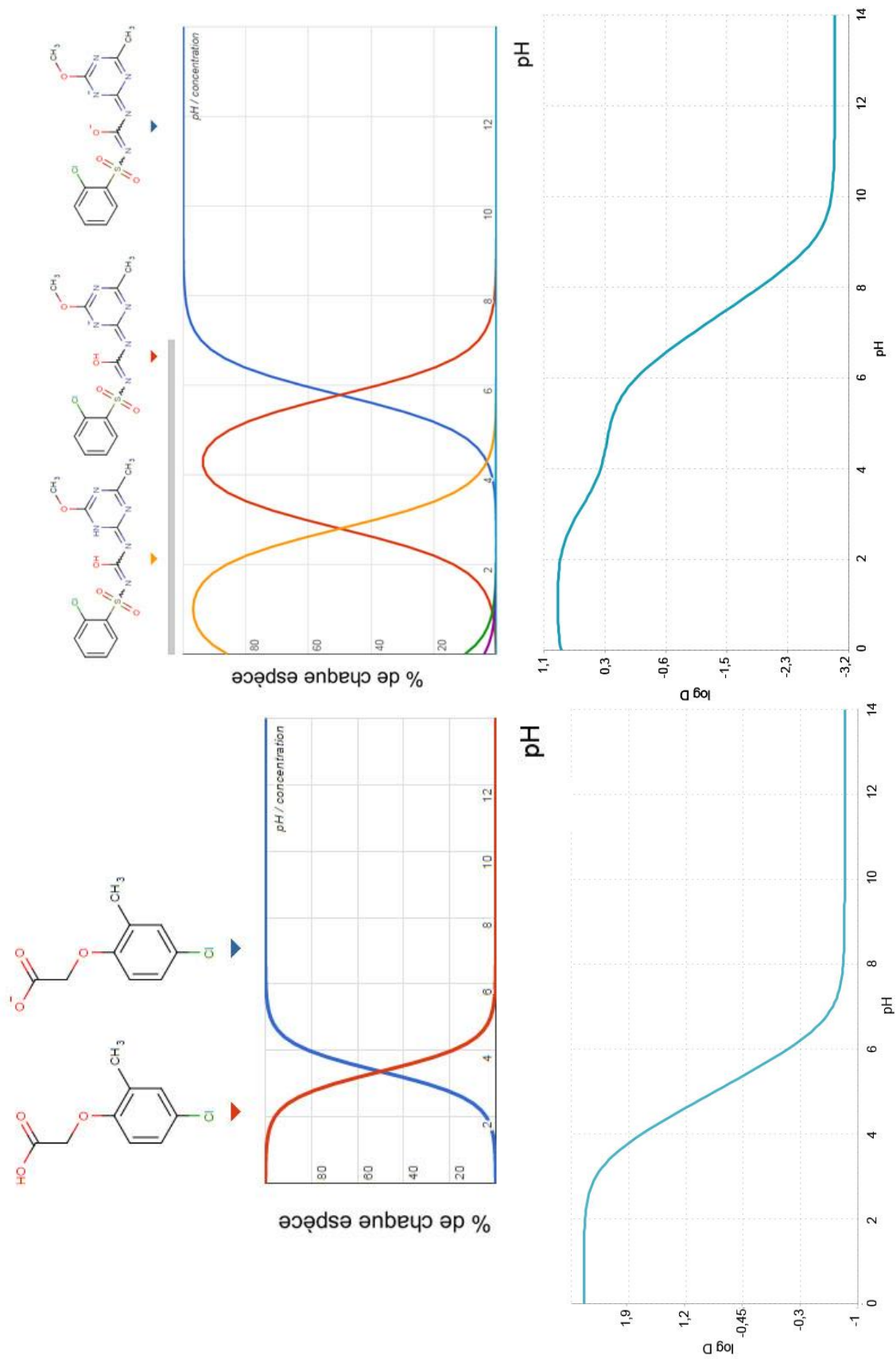


Figure 11. Exemple des formes majoritaires du MCPA et Chlorsulfuron en fonction du pH, puis évolution du log D (d'après <http://www.chemicalize.org>).

ECHANGES BIPHASIQUES ET INFLUENCE DE LA SURFACE SPECIFIQUE POUR LE POCIS-HLB

Une alternative afin d'accroître le $t_{1/2}$ consiste à utiliser les propriétés de l'Eq. 2, à savoir que k_e dépend du coefficient de λ le transfert de masse global, de S la surface d'échange de l'échantillonneur, de la constante d'équilibre K_{sw} et de la quantité de phase réceptrice M_s . Sachant que $t_{1/2}=\ln 2/k_e$, il conviendrait alors de réduire la valeur de k_e afin d'accroître la durée de la phase linéaire de l'étalonnage. Cette propriété a été par exemple employée par Kaserzon (2012) pour ce qui est des composés perfluorés (en plus d'utiliser une résine échangeuse d'anions faible) et nous avons entrepris une approche similaire sur la base de la configuration POCIS-HLB en augmentant la quantité de phase réceptrice (λ , S et K_{sw} étant en principe quasiment inchangés par ailleurs).

Nous avons vu précédemment que les cinétiques d'accumulation dans le POCIS-HLB (version disponible dans le commerce, contenant env. 200 mg d'adsorbant) étaient curvilinéaires pour des composés tels que le MCPA (Figure 9), puis atteignaient rapidement un équilibre dans l'ensemble (Tableau 2). En affinant le suivi de ces cinétiques d'accumulation de composés très hydrophiles dans le POCIS-HLB, il a été constaté des interactions *a priori* biphasiques (cas du 2,4-D dans la Figure 12).

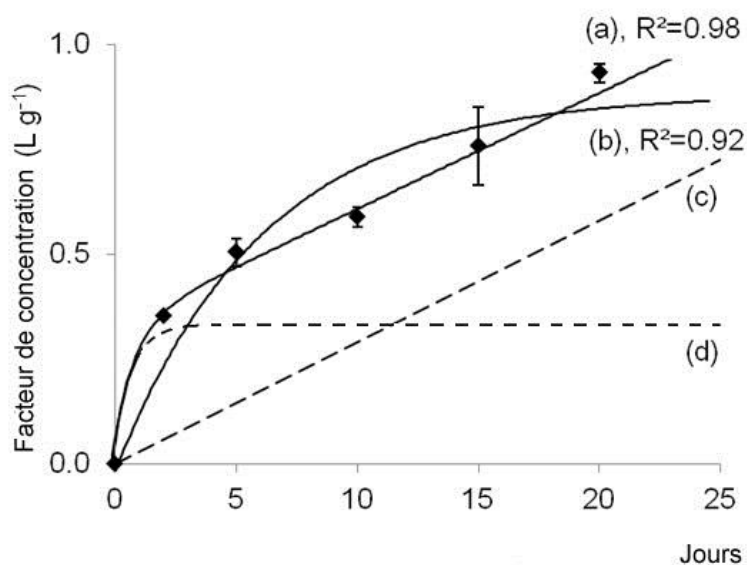


Figure 12. Modèle biphasique (a) ou monophasique (b) pour décrire l'accumulation du 2,4-D dans le POCIS HLB commercial (200 mg). Le modèle biphasique combine deux phases, une linéaire (c) et une exponentielle asymptotique (d) (Fauvelle et al. 2014).

Des études ont montré que des interactions multiples peuvent se produire entre des composés organiques et un adsorbant (Górecki et al. 1999, Bäuerlein et al. 2012). Quand un adsorbant hyper-réticulé comme l'Oasis HLB est utilisé en tant que phase réceptrice, les interactions biphasiques avec les principaux motifs constitutifs du copolymère (par exemple les interactions du type donneur de doublet d'électrons libre ou liaisons hydrogène avec les groupements N-vinylpyrrolidone, ainsi que les interactions π - π avec la matrice de polystyrène-divinylbenzène) peuvent se créer avec des analytes contenant des groupements polaires (Bäuerlein et al. 2012). Ceci pouvant aboutir à l'observation d'isothermes non-linéaires avec un point d'inflexion (Figure 7), que l'on peut ajuster avec la combinaison de 2 modèles de Langmuir correspondant chacun à la saturation successive des 2 sites d'échange. Selon cette même hypothèse, l'observation de cinétiques d'accumulation biphasiques (Figure 12) pourrait correspondre à la saturation successive de ces mêmes sites au cours du temps d'exposition.

En outre, une rapide adsorption sur la surface du copolymère peut être supposée au cours de la phase initiale du processus, suivie par une diffusion plus lente à travers les pores, que l'on peut

également associé à de la diffusion intra-particulaire (Górecki et al. 1999, Belles et al. 2014b). Dans ces deux cas (i.e. diffusion intra-particulaire ou échanges multi-sites avec les groupements fonctionnels de l'adsorbant), une relation cinétique globale se résumant à la somme de plusieurs cinétiques de premier ordre parallèles (correspondant à i compartiments ou sites d'échange) peut être formulée (Xing and Pignatello 1997) :

$$\frac{C_s}{C_w} = \sum_i K_{sw(i)} (1 - e^{-k_{e(i)}t})$$

Eq. 12

Dans le cas d'échanges biphasiques (Bäuerlein et al. 2012) on a $i=2$ et, par symétrie, concernant l'approche PRC, la désorption serait modélisée ainsi :

$$C_{s(P-Rt)} - \bar{C} = \sum_i C_{s(P-Rt=0)_i} \times e^{-k_{e(i)}t}$$

Eq. 13

Pour ce qui est du POCIS-HLB, ce phénomène biphasique ne s'observerait pas uniquement avec les composés ionisables, il semble se produire dès lors qu'un composé a un $\log K_{ow}$ (ou $\log D$) proche ou inférieur à 1. Ceci est par exemple illustré avec l'accumulation de la DIA et la désorption simultanée de la DIA-d5 pour le dispositif disponible dans le commerce (POCIS-HLB, Figure 13). Dans le cas de cinétiques multiphasiques et surtout d'une phase d'accumulation initialement très rapide, l'Eq. 5 devient alors difficilement applicable. Pour pallier ce type de contrainte, nous avons tenté de diminuer la surface spécifique comme indiqué auparavant, c'est-à-dire d'augmenter la quantité de phase réceptrice (600 mg d'Oasis HLB) tout en conservant la même surface globale d'échange (POCIS-XL, Figure 13). Il a été constaté une légère augmentation de la zone de linéarité durant les premiers jours de l'accumulation (Tableau 4). En théorie, sur la base de l'Eq. 2, on devrait avoir une diminution de k_e avec la quantité d'adsorbant, les paramètres λ et K_{sw} étant inchangés (car intrinsèques à l'épaisseur de la couche limite et/ou épaisseur et nature de la membrane et de la phase réceptrice) et S n'augmentant que légèrement avec la quantité de phase réceptrice. En effet, celle-ci a tendance à sédimenter dans le POCIS, et ne couvre donc pas toute la surface d'échange de la membrane, ce qui pourrait par ailleurs être source de biais si les dispositifs ne sont pas exposés sur le terrain de la même manière que durant la phase d'étalonnage (i.e. déploiement vertical ou encore perpendiculaire à la surface de l'eau). Dans le dispositif disponible dans le commerce, on a approximativement 200 mg de phase qui couvrent une surface d'exposition effective d'environ 15 cm² (contre 45,8 cm² pour l'ensemble de la membrane). Lorsque l'on triple la quantité d'adsorbant jusqu'à 600 mg (POCIS-XL), on constate une surface d'échange effective de l'adsorbant seulement doublée, soit environ 30 cm² (Fauvelle 2012). Il en résulte une diminution de 30-40 % de la constante k_e et donc, à l'inverse, une augmentation d'au moins 50 % du $t_{1/2}$ (Tableau 4 et Figure 13). Bien que cela soit insuffisant afin d'obtenir un échantillonnage intégratif convenable des composés très hydrophiles avec une phase réceptrice du type Oasis® HLB et une configuration du type POCIS, l'augmentation de la quantité d'adsorbant pourrait se révéler par ailleurs intéressante afin de pré-concentrer davantage d'analytes. En effet, il a été constaté dans le même temps une augmentation des taux d'échantillonnage (la surface d'échange réelle étant doublée avec 600 mg de phase), notamment pour des composés neutres et modérément polaires comme l'atrazine, diuron, etc. (résultats non montrés ici) habituellement accumulés de façon linéaire sur plusieurs semaines (Ibrahim et al. 2013, Mazzella et al. 2007, Fauvelle et al. 2014, Lissalde et al. 2011). Cette propriété serait donc particulièrement intéressante pour d'autres applications comme par exemple la réalisation de couplages entre des extraits d'échantillonneurs passifs et des bio-essais (Morin et al. 2012, Harman et al. 2012) afin d'obtenir des extraits plus concentrés.

Tableau 4. Taux d'échantillonnage (R_s), durée des phases intégratives ($t_{1/2}$), résistance au transfert de masse à travers le gel de la DGT-HLB ($D_g K_{gm}$) et estimation du coefficient de diffusion dans l'eau (D_w). Coefficients de variation (%) entre parenthèses (Fauvelle et al. 2014).

| Herbicides | R_s (mL j ⁻¹) | | | $t_{1/2}$ (j ± 1 écart-type) | | | $D_g K_{gm}$ | D_w^{***} |
|-----------------|-----------------------------|-----------|---------|------------------------------|-------------|---------|---|---|
| | (% CV) | | | | | | (10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹) | (10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹) |
| | POCIS-HLB | POCIS-XL | DGT-HLB | POCIS-HLB | POCIS-XL | DGT-HLB | DGT-HLB | |
| 2,4-D | 69 (48)* | 72 (41)* | 1,7 (4) | 0,6 ± 0,3** | 1,2 ± 0,4** | | 0,94 (4) | 5,4 |
| Acétochlore ESA | 157 (5) | 287 (2) | 3,0 (4) | > 20 | > 20 | | 1,2 (5) | 4,3 |
| Acétochlore OA | 69 (5) | 117 (4) | 4,5 (2) | > 20 | > 20 | > 35 | 3,3 (3) | 4,6 |
| Bentazone | 356 (27)* | 562 (35)* | 4,0 (3) | 1,1 ± 0,3** | 1,8 ± 0,6** | | 2,3 (4) | 5,3 |
| Mésotrione | 338 (59)* | 288 (34)* | 1,2 (3) | 0,4 ± 0,2** | 1,2 ± 0,4** | | 0,76 (5) | 4,4 |
| Metsulfuron | 460 (86)* | 461 (43)* | 2,3 (2) | 0,7 ± 0,6** | 2,9 ± 1** | | 1,0 (3) | 4,1 |

*Accumulation curvilinéaire, R_s à l'origine ($t < t_{1/2}$) estimés au moyen d'un modèle biphasique (Eq. 12). ** Estimation $t_{1/2}$ au moyen d'un modèle biphasique, puis estimation du k_e associé à la 1^{ère} partie de la cinétique (exponentielle asymptotique, Figure 12 d).***Estimation (<http://www.epa.gov/athens/learn2model/part-two/onsite/estdiffusion-ext.html>)

Par ailleurs, le fait d'observer des phénomènes biphasiques est également délicat pour ce qui est de l'application de l'approche PRC, sur la base d'une cinétique d'ordre 1. L'accumulation et l'élimination du couple DIA/DIA-d5 montrent une symétrie (Figure 13) en se croisant effectivement à 50 % de l'équilibre ($K_{sw} \approx 10 \text{ L.g}^{-1}$). Toutefois, le comportement biphasique de cet analyte, et *a priori* de tous ceux capables de se désorber (cas également du dicamba et de quelques autres composés très polaires, résultats non présentés ici, Fauvelle, 2012) laisserait supposer des échanges anisotropes. Néanmoins, la comparaison des régressions monophasique et biphasique (Figure 13) semble montrer un ajustement convenable du modèle monophasique, pour peu que l'on s'intéresse uniquement aux valeurs au-delà de 10 jours d'exposition. Ainsi, l'apport de la correction des R_s avec un PRC, démontré auparavant de manière empirique à partir de données *in situ* (Mazzella et al. 2010, Lissalde et al. 2014, Vallejo et al. 2013, Dalton et al. 2014), impliquerait inévitablement des approximations quant aux modèles actuellement utilisés et nécessiterait donc des études plus approfondies, notamment afin de définir l'erreur associée.

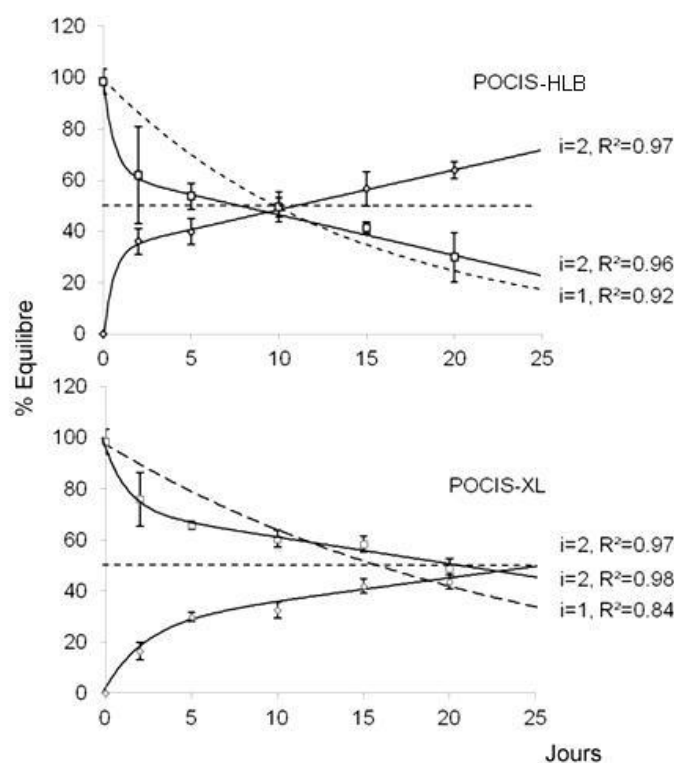


Figure 13. Accumulation de la DIA et élimination de la DIA-d5 pour des POCIS-HLB ou POCIS-XL contenant respectivement 200 ou 600 mg d'adsorbant Oasis® HLB. Coefficients de régression du modèle monophasique (i=1, courbes en pointillé) ou biphasique (i=2, courbes en trait plein) pour la DIA-d5 (n = 3).

DEVELOPPEMENT DE LA TECHNIQUE DGT ORGANIQUE

Outre la diminution de la surface spécifique, nous pouvons également jouer sur le coefficient global de transfert de masse λ (Eq. 6) en ajoutant un gel diffusif afin de ralentir la cinétique globale d'échange k_e . Le développement de la DGT organique (o-DGT) pour des antibiotiques très polaires comme la sulfaméthoxazole est assez récent (Chen et al. 2012, Chen et al. 2013) et nous avons entrepris, dans le même temps, une approche similaire pour ce qui est des pesticides polaires en utilisant le support DGT et de l'Oasis® HLB en tant que phase réceptrice (Fauvelle 2012). Nous pouvons voir dans le Tableau 4 la très forte augmentation de la durée de la phase linéaire initiale de l'accumulation ($t_{1/2} > 35$ jours) pour tous les composés, même les plus hydrophiles comme le 2,4-D, la mésotrione et le metsulfuron ($\log D_{ow} < 0$ à pH neutre). D'autre part, sur la base de l'Eq. 6, nous avons étudié la résistance au transfert de masse à travers le gel (δ_g/D_gK_{gm}) et comparé les valeurs estimées avec celles de la diffusion des mêmes analytes dans l'eau. On a ainsi montré, pour les composés neutres ou acides très polaires (2,4-D, métabolites ESA et OA de l'acétochlore, DIA, etc.), une légère résistance au transfert dans le gel puisque la diffusion à travers celui-ci est globalement inférieure à celle calculée dans l'eau pure. D'autre part, des composés neutres et modérément polaires (atrazine, diuron, mais aussi tous les composés avec un $\log D$ ou $K_{ow} > 1,5$), n'ont pas montré d'accumulation significative dans la phase réceptrice, même à l'issue des 35 jours d'exposition (résultats non montrés ici).

Ainsi, en l'état actuel des connaissances, le fait d'utiliser un gel diffusif permettrait d'accroître très significativement la durée de la phase linéaire puisqu'il réduit fortement la constante k_e (on pourrait admettre que l'outil opère uniquement dans la première partie de la cinétique biphasique

observée pour le POCIS-HLB, Figure 12 d) mais aussi inévitablement le R_s (Tableau 4), nécessitant par conséquent des expositions suffisamment longues afin d'avoir un gain intéressant au niveau des limites de quantification. Un autre atout du gel diffusif serait son contrôle prépondérant par rapport à la couche limite d'eau, ce qui autoriserait à s'affranchir des effets du courant ou du moins d'utiliser le dispositif de manière quantitative même dans des milieux peu agités (Gimpel et al. 2001). Ceci pourrait constituer une alternative à l'approche PRC dont la généralisation au POCIS demeure controversée (Harman et al. 2011) et discutable en termes de correction des taux d'échantillonnage, notamment avec l'observation précédente de phénomènes biphasiques. La contrepartie à l'emploi d'un gel diffusif est l'étude obligatoire de l'influence de la température et de la force ionique sur les constantes de diffusion, à l'instar de ce qui a été déjà fait pour les métaux (Zhang and Davison 1995) ou le phosphore (Panther et al. 2010). Enfin, lors des phases ultérieures d'étalonnage et d'étude des performances *in situ* d'un tel outil, il faudra tout particulièrement s'intéresser à l'influence du biofouling (Uher et al. 2012) en plus de la température et de la vitesse du courant sur l'exactitude des concentrations intégrées ainsi estimées.

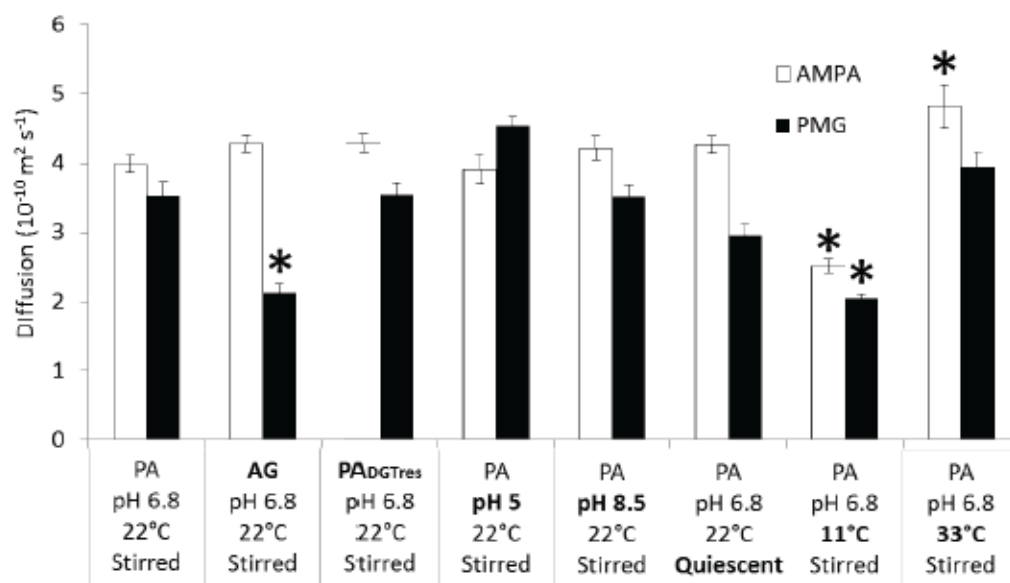


Figure 14. Détermination des constantes de diffusion du glyphosate et de l'AMPA pour 2 types de gel en polyacrylamide (PA) ou agarose (AG), selon différentes conditions physiques (température, agitation du milieu, pH) (Fauvelle et al. Submitted).

*Différences significatives (Mann-Whitney, $p=0,05$)

Enfin, il est à souligner des travaux en cours de réalisation, dans le cadre de la programmation 2015 d'Aquaref, afin d'appliquer la technique DGT pour l'échantillonnage du glyphosate (PMG) et de l'acide aminométhylphosphonique (AMPA). En effet, le POCIS, qu'il s'agisse d'une phase réceptrice Oasis® HLB ou MAX, n'a pas permis d'observer de rétention pour ces 2 composés. Ces travaux découlent de ce qui a été récemment exploré concernant l'échantillonnage des phosphates avec un adsorbant basé sur du dioxyde de titane (Panther et al. 2010). Au travers d'une fiche méthode, il sera fait état des performances (constantes de diffusion, $t_{1/2}$) et de la robustesse de cet outil en laboratoire (Figure 14), puis lors d'une application sur le terrain.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

En résumé, nous disposons d'outils potentiels pour ce qui est de l'échantillonnage des herbicides acides avec des atouts, des limites (Figure 15) et des études encore à mener, notamment pour la prise en compte des conditions réelles de terrain.

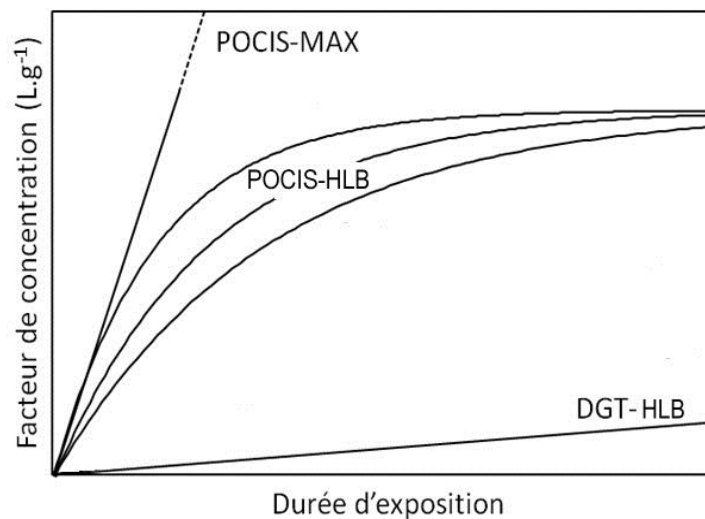


Figure 15. Représentation synthétique des performances (R_s vs. $t_{1/2}$) des différents dispositifs envisageables pour l'échantillonnage des pesticides très polaires et ionisables (Fauvelle 2012).

Le POCIS-MAX présente l'avantage d'avoir des taux d'échantillonnage convenables ($100-200 \text{ mL.j}^{-1}$) pour une large gamme de polarité (i.e. du même ordre de grandeur que ceux du POCIS-HLB pour ce qui est des composés neutres modérément polaires). Cependant, une attention toute particulière devra être portée sur l'influence de la matière organique dissoute en termes de compétitions possibles lors de l'adsorption des analytes. Il faut également rappeler qu'un tel dispositif ne pourra être déployé dans les eaux salées ou saumâtres à cause des ions chlorures. La DGT-HLB offre plusieurs avantages comme le fait de pouvoir être *a priori* déployée dans tous types de milieux, y compris en eaux salées, ou encore de réduire l'influence de l'hydrodynamisme sur les taux d'échantillonnage. Les contraintes pressenties se situent toutefois au niveau des limites de quantification qui demeureront plus élevées que celles attendues avec le POCIS-MAX, pour les mêmes analytes. L'absence ou trop lente accumulation des composés neutres pourrait être également explorée, notamment si l'on souhaite avoir un dispositif ayant un domaine d'application plus étendu. Enfin, la technique DGT, avec une phase réceptrice chélatante, semble être prometteuse et sera davantage étudiée pour ce qui est de l'échantillonnage passif de composés tels que le glyphosate et l'AMPA.

ANNEXE

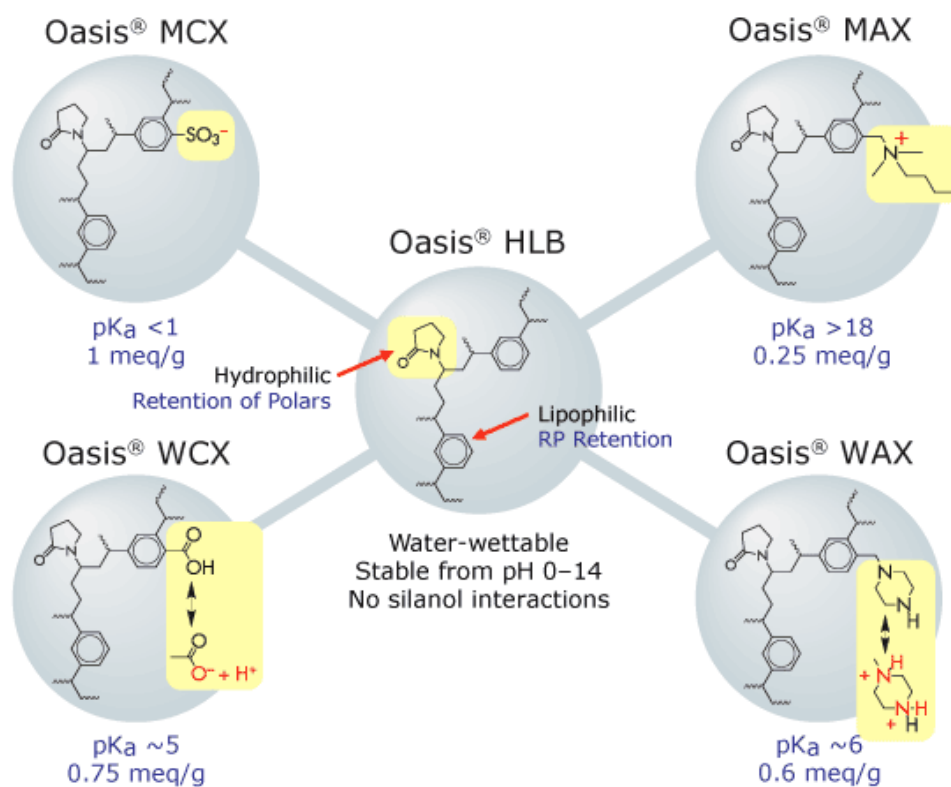


Figure 16. Structures et propriétés des différentes phases polymériques Oasis HLB[®] et échangeuses d'ions (MAX, MCX, WAX et WCX) utilisées dans les POCIS (d'après WATER :

http://www.waters.com/waters/fr_FR/Oasis-Sample-Extraction-Products/nav.htm?cid=513209&locale=fr_FR)

BIBLIOGRAPHIE

- 2013/39/CE (2013) Directive 2013/39/CE du Parlement et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les Directives 2000/60/CE et 2008/105/CE sur les substances prioritaires dans le domaine de l'eau. Journal officiel L226 du 24 août 2013. 17.
- Miège, C., Mazzella, N., Coquery, M., Tixier, C., Gonzalez, J.-L., Ghestem, J.-P., Togola, A. and Lardy-Fontan, S. (2014) Position du groupe AQUAREF sur la question de l'utilisation des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour le prochain cycle de surveillance (2015-2021). Rapport d'étape AQUAREF, p. 23.
- Miège, C., Mazzella, N., Allan, I., Dulio, V., Smedes, F., Tixier, C., Vermeirssen, E., Brant, J., O'Toole, S., Budzinski, H., Ghestem, J.-P., Staub, P.-F., Lardy-Fontan, S., Gonzalez, J.-L., Coquery, M. and Vrana, B. (2015) Position paper on passive sampling techniques for the monitoring of contaminants in the aquatic environment – Achievements to date and perspectives. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 8, 20-26.
- Huckins, J.N., Tubergen, M.W. and Manuweera, G.K. (1990) Semipermeable membrane devices containing lipid: a new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere* 20, 533-552.
- Huckins, J.N., Manuweera, G.K., Petty, J.D., Mackay, D. and Lebo, J.A. (1993) Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2489-2496.
- Alvarez, D.A. (1999) Development of an integrative sampling device for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. Ph.D. Thesis, University of Missouri-Columbia.
- Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P. and Manahan, S.E. (2004) Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environ. Toxicol. Chem.* 23(7), 1640-1648.
- Mazzella, N., Coquery, M., Miège, C., Berho, C., J.-P. Ghestem, A. Togola, J.-L. Gonzalez, C. Tixier and Lardy-Fontan., S. (2011) Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. Rapport Aquaref, p. 80.
- Mazzella, N., Togola, A., Fauvelle, V., Morin, N., Berho, C. and Miège, C. (2013a) Etalonnage des échantillonneurs passifs du type POCIS pour des pesticides polaires - Essai d'intercomparaison et recommandations pour l'harmonisation des données d'étalonnage en laboratoire, rapport Aquaref. 40.
- Davison, W. and Zhang, H. (1994) In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* 367, 546-548.
- Zhang, H. and Davison, W. (1995) Performance characteristics of the technique of diffusion gradients in thin-films (DGT) for the measurement of trace metals in aqueous solution. *Anal. Chem.* 67, 3391-3400.
- Panther, J.G., Teasdale, P.R., Bennett, W.W., Welsh, D.T. and Zhao, H. (2010) Titanium Dioxide-Based DGT Technique for In Situ Measurement of Dissolved Reactive Phosphorus in Fresh and Marine Waters. *Environmental Science & Technology* 44(24), 9419-9424.
- Zhang, H., Davison, W., Gadi, R. and Kobayashi, T. (1998) In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT. *Analytica Chimica Acta* 370(1), 29-38.
- Booij, K., Smedes, F. and van Weerlee, E.M. (2002) Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere* 46(8), 1157-1161.
- Vrana, B., Mills, G.A., Dominiak, E. and Greenwood, R. (2006) Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environ. Pollut.* 142, 333-343.
- Vrana, B., Popp, P., Paschke, A. and Schüürmann, G. (2001) Membrane-enclosed sorptive coating. An integrative passive sampler for monitoring organic contaminants in water. *Analytical Chemistry* 73(21), 5191-5200.
- Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J., Booij, K. and Holoubek, I. (2007) Polymer selection for passive sampling: A comparison of critical properties. *Chemosphere* 68, 1344-1351.
- Poulier, G., Lissalde, S., Charriau, A., Buzier, R., Cleries, K., Delmas, F., Mazzella, N. and Guibaud, G. ((In Press)) Estimates of pesticide concentrations and fluxes in two rivers of an extensive French multi-agricultural watershed: application of the passive sampling strategy. *Environ Sci Pollut Res Int.*
- Ibrahim, I., Togola, A. and Gonzalez, C. (2013) Polar organic chemical integrative sampler (POCIS) uptake rates for 17 polar pesticides and degradation products: laboratory calibration. *Environmental Science and Pollution Research* 20(6), 3679-3687.

Mazzella, N., Dubernet, J.-F. and Delmas, F. (2007) Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *J. Chromatogr. A* 1154(1-2), 42-51.

Togola, A. and Budzinski, H. (2007) Development of Polar Organic Integrative Samplers for Analysis of Pharmaceuticals in Aquatic Systems. *Analytical Chemistry* 79(17), 6734-6741.

MacLeod, S.L., McClure, E.L. and Wong, C.S. (2007) Laboratory calibration and field deployment of the polar organic chemical integrative sampler for pharmaceuticals and personal care products in wastewater and surface water. *Environ. Tox. Chem.* 26, 2517-2529.

Morin, N., Camilleri, J., Cren-Olivé, C., Coquery, M. and Miège, C. (2013) Determination of uptake kinetics and sampling rates for 56 organic micropollutants using "pharmaceutical" POCIS. *Talanta* 109(0), 61-73.

Arditsoglou, A. and Voutsas, D. (2008) Passive sampling of selected endocrine disrupting compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environ. Pollut.* 156, 316-324.

Fauvelle, V., Mazzella, N., Belles, A., Moreira, A., Allan, I. and Budzinski, H. (2014) Optimization of the polar organic chemical integrative sampler for the sampling of acidic and polar herbicides. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 406(13), 3191-3199.

Kaserzon, S.L., Kennedy, K., Hawker, D.W., Thompson, J., Carter, S., Roach, A.C., Booij, K. and Mueller, J.F. (2012) Development and Calibration of a Passive Sampler for Perfluorinated Alkyl Carboxylates and Sulfonates in Water. *Environmental Science & Technology* 46(9), 4985-4993.

Gorecki, T. and Namiesnik, J. (2002) Passive sampling. *TrAC-Trend Anal. Chem.* 21(4), 276-291.

Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J. and Morrison, G. (2005) Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends Anal. Chem.* 24(10), 845-868.

Huckins, J.N., Petty, J.D. and Booij, K. (2006) *Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices*, Springer Science+Business Media, New York, NY (USA).

Gale, R.W. (1998) Three-Compartment Model for Contaminant Accumulation by Semipermeable Membrane Devices. *Environmental Science & Technology* 32(15), 2292-2300.

Górecki, T., Yu, X. and Pawliszyn, J. (1999) Theory of analyte extraction by selected porous polymer SPME fibres. *Analyst* 124, 643-649.

Söderström, H., Lindberg, R.H. and Fick, J. (2009) Strategies for monitoring the emerging polar organic contaminants in water, with emphasis on integrative passive sampling. *Journal of Chromatography A* 1216, 623-630.

Huckins, J.N., Petty, J.D., Lebo, J.A., Almeida, F.V., Booij, K., Alvarez, D.A., Cranor, W.L., Clark, R.C. and Mogensen, B.B. (2002) Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environ. Sci. Technol.* 36(1), 85-91.

Mazzella, N., Lissalde, S., Moreira, S., Delmas, F., Mazellier, P. and Huckins, J.N. (2010) Evaluation of the use of performance reference compounds in an Oasis-HLB adsorbent based passive sampler for improving water concentration estimates of polar herbicides in freshwater. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1713-1719.

Lissalde, S., Mazzella, N. and Mazellier, P. (2014) Polar organic chemical integrative samplers for pesticides monitoring: Impacts of field exposure conditions. *Science of The Total Environment* 488-489(0), 188-196.

Camilleri, J., Morin, N., Miège, C., Coquery, M. and Cren-Olivé, C. (2012) Determination of the uptake and release rates of multifamilies of endocrine disruptor compounds on the polar C18 Chemcatcher. Three potential performance reference compounds to monitor polar pollutants in surface water by integrative sampling. *Journal of Chromatography A* 1237, 37-45.

Booij, K. and Smedes, F. (2010) An improved method for estimating in situ sampling rates of nonpolar passive samplers. *Environ Sci Technol.* 44, 6789

Fauvelle, V., Mazzella, N., Delmas, F., Madarassou, K., Eon, M. and Budzinski, H. (2012) Use of Mixed-Mode Ion Exchange Sorbent for the Passive Sampling of Organic Acids by Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS). *Environmental Science & Technology* 46(24), 13344-13353.

Vallejo, A., Prieto, A., Moeder, M., Usobiaga, A., Zuloaga, O., Etxebarria, N. and Paschke, A. (2013) Calibration and field test of the Polar Organic Chemical Integrative Samplers for the determination of 15 endocrine disrupting compounds in wastewater and river water with special focus on performance reference compounds (PRC). *Water Research* 47(8), 2851-2862.

Harman, C., Allan, I.J. and Bäuerlein, P.S. (2011) The Challenge of Exposure Correction for Polar Passive Samplers—The PRC and the POCIS. *Environmental Science & Technology* 45(21), 9120-9121.

Gimpel, J., Zhang, H., Hutchinson, W. and Davison, W. (2001) Effect of solution composition, flow and deployment time on the measurement of trace metals by the diffusive gradient in thin films technique. *Analytica Chimica Acta* 448, 93-103.

Alfaro De la Torre, M.C., Beaulieu, P.-Y. and Tessier, A. (2000) *In situ* measurement of trace metals in lakewater using the dialysis and DGT techniques. *Analytica Chimica Acta* 418, 53-58.

Sangi, M.R., Halstead, M.J. and Hunter, K.A. (2002) Use of the diffusion gradient thin film method to measure trace metals in fresh waters at low ionic strength. *Analytica Chimica Acta* Volume 456, 241-251.

Chen, C.-E., Zhang, H. and Jones, K.C. (2012) A novel passive water sampler for *in situ* sampling of antibiotics. *Journal of Environmental Monitoring* 14(6), 1523-1530.

Fauvelle, V., Nhu-Trang, T.-T., Feret, T., Madarassou, K., Randon, J. and Mazzella, N. (2015) Evaluation of Titanium Dioxide as a Binding Phase for the Passive Sampling of Glyphosate and Aminomethyl Phosphonic Acid in an Aquatic Environment. *Analytical Chemistry* 87, 6004-6009.

Belles, A., Tapie, N., Pardon, P. and Budzinski, H. (2014a) Development of the performance reference compound approach for the calibration of "polar organic chemical integrative sampler" (POCIS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 406(4), 1131-1140.

Bäuerlein, P.S., Mansell, J.E., Ter Laak, T.L. and De Voogt, P. (2012) Sorption behavior of charged and neutral polar organic compounds on solid phase extraction materials: which functional group governs sorption? *Environmental Science and Technology* 46, 954-961.

Belles, A., Pardon, P. and Budzinski, H. (2014b) Development of an adapted version of polar organic chemical integrative samplers (POCIS-Nylon). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 406(4), 1099-1110.

Weber W.J. and Morris J.C. (1963) Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division* 89, 31-60.

Li, H., Helm, P.A., Paterson, G. and Metcalfe, C.D. (2011) The effects of dissolved organic matter and pH on sampling rates for polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere* 83, 271-280.

Kaserzon, S.L., Hawker, D.W., Kennedy, K., Bartkow, M., Carter, S., Booij, K. and Mueller, J.F. (2014) Characterisation and comparison of the uptake of ionizable and polar pesticides, pharmaceuticals and personal care products by POCIS and Chemcatchers. *Environmental Science: Processes & Impacts* 16(11), 2517-2526.

Mazzella, N., Assoumani, A., Byers, H. and Margoum, C. (2013b) Evaluation expérimentale de la robustesse des échantillonneurs passifs POCIS et SBSE pour les pesticides Aquaref- Irstea, p. 32.

Li, H., Vermeirssen, E.L.M., Helm, P.A. and Metcalfe, C.D. (2010) Controlled field evaluation of water flow rate effects on sampling polar organic compounds using Polar Organic Chemical Integrative Samplers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29(11), 2461-2469.

Kaserzon, S.L., Vermeirssen, E.L.M., Hawker, D.W., Kennedy, K., Bentley, C., Thompson, J., Booij, K. and Mueller, J.F. (2013) Passive sampling of perfluorinated chemicals in water: Flow rate effects on chemical uptake. *Environmental Pollution* 177(0), 58-63.

Di Carro, M., Bono, L. and Magi, E. (2014) A simple recirculating flow system for the calibration of polar organic chemical integrative samplers (POCIS): Effect of flow rate on different water pollutants. *Talanta* 120(0), 30-33.

Chen, C.-E., Zhang, H., Ying, G.-G. and Jones, K.C. (2013) Evidence and Recommendations to Support the Use of a Novel Passive Water Sampler to Quantify Antibiotics in Wastewaters. *Environmental Science & Technology* 47(23), 13587-13593.

Fedorova, G., Golovko, O., Randak, T. and Grabic, R. (2013) Passive sampling of perfluorinated acids and sulfonates using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Science and Pollution Research* 20(3), 1344-1351.

Dias, N.C. and Poole, C.F. (2002) Mechanistic study of the sorption properties of OASIS HLB and its use in solid-phase extraction. *Chromatographia* 56, 269-275.

Xing, B. and Pignatello, J.J. (1997) Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environmental Science and Technology* 3, 792-799.

Fauvelle, V. (2012) Evaluation de la contamination en pesticides des tributaires du bassin d'arcachon et développement d'un échantillonneur passif spécifique des herbicides anioniques, Université Bordeaux 1.

Lissalde, S., Mazzella, N., Fauvelle, V., Delmas, F., Mazellier, P. and Legube, B. (2011) Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches. *J. Chromatogr. A* 1218, 1492-1502.

Morin, N., Miège, C., Coquery, M. and Randon, J. (2012) Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 36, 144-175.

Harman, C., Allan, I.J. and Vermeirssen, E.L.M. (2012) Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler - a critical review. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31, 2724-2738.

Dalton, R.L., Pick, F.R., Boutin, C. and Saleem, A. (2014) Atrazine contamination at the watershed scale and environmental factors affecting sampling rates of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS). Environmental Pollution 189(0), 134-142.

Uher, E., Zhang, H., Santos, S., Tusseau-Vuillemin, M.-H. and Gourlay-Francé, C. (2012) Impact of Biofouling on Diffusive Gradient in Thin Film Measurements in Water. Analytical Chemistry 84(7), 3111-3118.

Fauvelle, V., Nhu-Trang, T.-T., Karine, M., Jérôme, R. and Mazzella, N. (Submitted) Evaluation of TiO₂ as a binding phase for the passive sampling of glyphosate and AMPA in an aquatic environment. Analytical Chemistry.

Onema

Hall C – Le Nadar
5, square Félix Nadar
94300 Vincennes

01 45 14 36 00

www.onema.fr

IRSTEA

1 Rue Pierre Gilles de
Gennes.
92761 Antony Cedex

01 40 96 61 21

<http://www.irstea.fr>