



HAL
open science

Développement de matériaux innovants à base d'élastomère de silicone pour l'échantillonnage passif de pesticides dans les eaux de surface et de subsurface

Alexis Martin

► **To cite this version:**

Alexis Martin. Développement de matériaux innovants à base d'élastomère de silicone pour l'échantillonnage passif de pesticides dans les eaux de surface et de subsurface. Etudes de l'environnement. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1284 . tel-01598873

HAL Id: tel-01598873

<https://theses.hal.science/tel-01598873v1>

Submitted on 30 Sep 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre NNT : 2016LYSE1284

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 206
Ecole doctorale de Chimie

Spécialité de doctorat : Chimie, Environnement

Soutenue publiquement le 5 décembre 2017, par :

Alexis, Claude, Cyrille MARTIN

Développement de matériaux innovants à base d'élastomère de silicone pour l'échantillonnage passif de pesticides dans les eaux de surface et de subsurface

Devant le jury composé de :

Dr BARRIUSO, Enrique (HDR)	INRA, Versailles-Grignon	Rapporteur
Dr BUDZINSKI, Hélène (HDR)	Université de Bordeaux	Rapporteuse
Dr ALLAN, Ian	NIVA, Oslo	Examinateur
Prof CHOVELON, Jean-Marc	IRCELYON, Université de Lyon 1	Examinateur
Dr TOGOLA, Anne	BRGM, Orléans	Examinatrice
Dr COQUERY, Marina (HDR)	Irstea, Lyon-Villeurbanne	Responsable Scientifique
Dr MARGOUM, Christelle	Irstea, Lyon-Villeurbanne	Co-encadrante de thèse
Prof RANDON, Jérôme	Université de Lyon 1	Directeur de thèse

Travail réalisé au sein du laboratoire de chimie des milieux aquatiques
(LAMA) de l'UR MALY

Irstea Lyon-Villeurbanne, 5 rue de la Doua, 69616 Villeurbanne

Résumé

L'échantillonnage passif intégratif est de plus en plus reconnu comme une alternative à l'échantillonnage ponctuel pour la mesure des concentrations de micropolluants organiques dans les milieux aquatiques. Cette technique combine l'étape d'échantillonnage et de pré-concentration *in situ* pour délivrer une concentration intégrée sur la durée d'exposition de l'échantillonneur passif (EP). Une des limitations principales de l'échantillonnage passif est la sélectivité imposée par la phase réceptrice pour une classe de contaminants restreinte (hydrophobes ou polaires). Ainsi, il est à l'heure actuelle nécessaire d'employer plusieurs EP pour mesurer des concentrations en pesticides caractérisés par une large gamme de polarité. L'objectif principal de cette thèse s'inscrit dans une démarche de développement de phases réceptrices pour l'échantillonnage passif de pesticides dans les milieux aquatiques.

Afin de répondre à ce défi, nous avons sélectionné et formulé des matériaux pour la sorption de 28 pesticides aux propriétés physico-chimiques variées par le biais de tests en laboratoire. Nous avons d'une part sélectionné un élastomère de silicone de la marque Goodfellow® parmi 7 autres élastomères de silicone à partir de tests en laboratoire sur des critères de sorption. Nous avons démontré que les élastomères de silicone ont une forte affinité pour les pesticides plutôt hydrophobes, tout en accumulant également des pesticides polaires. Des propriétés de sorption différentes ont été identifiées selon leur formulation et un mécanisme d'adsorption est suspecté pour certains pesticides. D'autre part, nous avons formulé et testé plusieurs matériaux composites innovants dont le plus performant, renommé PACSiR, combine les propriétés de sorption d'un élastomère de silicone et d'un copolymère poreux (Oasis ® HLB). Nous avons mis en évidence que le PACSiR a des propriétés mécaniques adaptées pour une exposition directe dans le milieu aquatique et permet de capter une gamme de pesticides élargie vers les pesticides plus polaires par rapport à un élastomère de silicone.

Ces deux matériaux ont été calibrés en laboratoire en tant qu'EP (TS à base de silicone et TSP à base de PACSiR), sous forme de tiges de petite dimension, afin de déterminer les constantes cinétiques d'accumulation et d'étudier l'impact de la vitesse de courant. Enfin, nous avons appliqué les TS et TSP dans des eaux de surface et de subsurface afin d'en évaluer et comparer les performances dans des situations contrastées d'exposition. La gamme d'utilisation de chaque EP en termes de polarité des pesticides a pu être définie (TS : $3 < \log K_{ow} < 5,5$ et TSP : $2 < \log K_{ow} < 5,5$). Les concentrations en pesticides intégrées sur la durée d'exposition sont équivalentes à un échantillonnage d'eau moyenné au temps et les incertitudes sont du même ordre de grandeur sur les concentrations calculées. Ces EP ont permis de détecter des insecticides organophosphorés faiblement quantifiés par d'autres techniques de prélèvement d'eau. Nous avons démontré leur capacité à intégrer des pics de contamination fugaces en pesticides dans des contextes agricoles variés.

Abstract

Time integrative passive sampling is more and more accepted as an alternative to grab sampling for measurement of organic micropollutants concentrations in aquatic environment. This technique offers the advantage to provide a concentration integrated over the deployment period of the passive sampler and to reduce limits of quantification by combining sampling and *in situ* pre-concentration steps. The main limitation of passive sampling is the selectivity of the receiving phase for a restricted class of contaminants (hydrophobic or hydrophilic). In this way, we need to deploy several passive samplers to measure pesticides covering a wide range of polarities. The aim of this thesis was to develop receiving phases for passive sampling of pesticides in a single step in aquatic environment.

We selected and developed materials for sorption of 28 pesticides with varied physicochemical properties by laboratory tests. First, we selected one silicone rubber from Goodfellow® supplier over 7 sectioned silicone rubbers considering sorption properties verified by laboratory tests. Indeed, we showed that silicone rubbers have strong affinity for hydrophobic pesticides but they also accumulate polar pesticides. We identified different sorption properties of silicone rubbers owing to their formulation and a possible adsorption mechanism for some pesticides. Second, we developed several innovative composite materials. The best one, renamed PACSiR, combines sorption properties of a silicone rubber and a porous copolymer (Oasis ® HLB). The new composite material developed had mechanical properties adapted for a direct exposition in the aquatic environment and accumulated a range of pesticides, with a range expanded for more polar pesticides.

These two materials were then shaped as rods (TS with silicone rubber and TSP with PACSiR) for a simple *in situ* deployment and recovery of pesticides in laboratory. They were calibrated as passive samplers by studying the impact of flow velocity on pesticides uptake kinetic parameters. An application range for each passive sampler was defined regarding polarities of pesticides as follows: $3 < \log K_{ow} < 5.5$ for TS and $2 < \log K_{ow} < 5.5$ for TSP. *In situ* applications of passive samplers in surface and subsurface waters made it possible to calculate time integrated concentrations of pesticides over a duration exposure of one week. Moreover, we detected organosphorous insecticides underquantified by other techniques of water sampling. They also showed a capacity to integrate short peak contamination of pesticides in various agricultural contexts.

Remerciements

Le doctorat est une aventure humaine unique dans une vie qui ne peut s'accomplir seul. Il y a donc de nombreuses personnes que je souhaite remercier en commençant par mes encadrants de proximité Jérôme, Christelle et Marina qui m'ont guidé et épaulé pendant trois années de travail inoubliables au sein du LAMA d'Irstea.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse, Jérôme, pour son encadrement scientifique, ses idées innovantes et mon recentrage lorsque mes idées allaient un peu trop loin. J'ai eu plaisir à échanger avec lui dans le cadre de nos réunions d'avancement de thèse.

Je continue avec Christelle, merci de m'avoir fait confiance pour cette belle aventure, une belle première pour nous deux. Je me suis tenu tellement de fois à la porte de ton bureau attendant au mien à te raconter mes journées et mes nouvelles idées que je te conseille pour la prochaine thèse de percer directement un trou dans le mur (ça évitera d'embêter tout le couloir).

Je n'oublie pas Marina, qui s'est impliquée fortement dans cette thèse et particulièrement pour son soutien lors de la valorisation de ces travaux. Je ne compte plus les pages de commentaires (j'ai de quoi publier un recueil), encore merci de m'avoir transmis ta rigueur scientifique hors du commun (enfin un peu).

Je remercie ensuite Madame Anne Togola, Monsieur Jean-Marc Chovelon et Monsieur Ian Allan pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et avoir examiné mes travaux. J'adresse également mes sincères remerciements à Madame Hélène Budzinki et Monsieur Enrique Barriuso qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail en qualité de rapporteur.

Cette thèse aurait été impossible sans le soutien infailible de l'ensemble du LAMA. La bonne humeur ambiante et leur soif de faire progresser la science me manqueront terriblement (enfin ... ils ne boivent pas que ça). Je tiens à faire de plates excuses à tous pour la gêne auditive occasionnée pendant trois ans (vous pouvez enfin enlever vos bouchons d'oreilles).

Je remercie plus particulièrement tous mes collègues de bureau qui ont eu à me supporter au quotidien. Tout d'abord Azziz, mon mentor, que ce soit au niveau scientifique, humoristique ou stylistique (même si dans le dernier domaine l'élève est loin du maître). Ensuite MJ qui a toujours eu de supers idées (merci pour les ressorts) et qui me tenait compagnie souvent tard le soir. Bien sûr, je n'oublie pas Chloé qui, quand elle est là, nous faisait bien rire avec son franc-parler. Plus récemment, je remercie Gaëlle que j'ai dû agacer avec mes débats sans fin sur l'échantillonnage passif.

Un petit mot particulier pour Céline qui a définitivement changé ma façon de dire (... chanter) le mot « cantine ». Merci de m'avoir formé sur toutes les techniques analytiques, sans ton savoir et ta rigueur (... et ton caractère) ce labo ne serait pas si bien tenu.

Un pincement au cœur après le départ d'Aurélie et le va-et-vient de Matthieu. Je vous ai retenu de nombreuses soirées à votre insu pour discuter de science et refaire le monde. Mais ça vous apprendra à me faire boire pour m'apprendre les dernières nouvelles croustillantes de l'équipe.

Viennent ensuite d'autres duos de chocs, Aymeric et Matthieu, mes compagnons aux siffleurs anonymes, et les rois de la vanne en tout instant puis Eva et Fabienne, toujours prêtes pour une sortie de folie ou tout simplement un tour au Toi-To. L'une est, comme moi, amatrice du bon mot bien placé et l'autre restera parano à tout jamais pendant la période de l'Avent.

Un gros remerciement à ceux que je n'ai pas encore cités Amandine, le karaoké ambulant ; Philippe, le pizaiolo de la chromato ; Cécile et son style disons particulier ; Josiane, accroche toi c'est bientôt fini ; Ghislaine, engagée dans la sauvegarde du rosé griottes ; Lysiane, la sirène au regard de biche ; Sébastien, le talon (d'Achille) du pied gauche du LAMA ; Josselin, le joggeur tout terrain ; Loïc, le geek au gosier souvent à sec ; Myriam, juste « Miam-miam » ; Corinne, la force tranquille ; Aurélie M, la reine des vendredis à thème ; Brice, la qualité dans la peau ; Anice, le yoda des mots-croisés et Ghislaine au cœur d'or.

Une petite pensée pour tous les stagiaires que j'ai croisé Fanny, Antoine, Alicia, Bachir, Laurent, ... et pour le meilleur du monde, Antoine ; encore merci pour ton implication dans ce projet.

Je remercie également toutes les autres personnes avec qui j'ai pu collaborer à Irstea notamment l'équipe POLDIF. Merci à Véronique, Lucie, Guy et Xavier pour m'avoir fait découvrir le monde mystérieux de la « subsurface » et pour les superbes sorties dans le Beaujolais en leur compagnie. Je pense aussi à Julien et Cédric pour m'avoir ouvert l'accès à leur petit coin de nature et ses gouffres à eau impressionnants. Je n'oublie pas le service administratif Marion, Adeline, Noëlle, Valérie, les informaticiens, mes interlocutrices pour le brevet et Fred, le gardien du cheptel automobile maltraité par tout Irstea (enfin surtout Matthieu !). A l'ISA, je remercie particulièrement Guy et Marie pour leur expertise en décryptage d'ATG et Vincent pour mon initiation au MEB (j'avais l'impression de découvrir un nouveau monde).

Parce qu'une thèse ne se fait pas que sur son lieu de travail, je conclurais avec les personnes qui y ont contribué de plus loin. Mon compagnon de thèse Charles avec qui j'ai galéré à comprendre les obligations administratives du doctorat (surement le plus compliqué au final ^^) mais avec qui j'ai aussi bien décompressé. Ensuite mes parents que je n'ai pas trop dérangé avec cette thèse sauf pour le grand final, merci papa d'avoir relu une partie de ce qui suit. Et pour finir, la plus indispensable à mes yeux, Elodie, qui malgré la distance a su me soutenir dans les moments de doutes. Même les aventures scientifiques peuvent intégrer une véritable histoire d'amour

*« La recherche est un arbre dont il faut prendre soin
plusieurs années parfois avant d'en récolter les fruits »*

Azziz Assoumani

Table des matières

Résumé	3
Abstract	5
Remerciements	7
Table des matières	11
Liste des abréviations	15
Liste des équations	17
Liste des Figures.....	19
Liste des Tableaux.....	25
Introduction	27
Contexte	28
Objectifs de thèse	30
Chapitre I. Revue bibliographique : échantillonnage de pesticides organiques en phase aqueuse	33
I.1 Les pesticides dans les milieux aquatiques : définition, transfert et échantillonnage	34
I.1.1 Définition et classification.....	34
I.1.2 Transfert des pesticides vers les milieux aquatiques	36
I.1.3 La réglementation dans les eaux.....	43
I.1.4 Echantillonnage actif.....	44
I.1.5 Influence de la stratégie d'échantillonnage	46
I.2 Echantillonnage passif.....	48
I.2.1 Présentation générale.....	48
I.2.2 Principaux échantillonneurs passifs	49
I.2.3 Principe de fonctionnement.....	49
I.2.4 Modèle théorique.....	52
I.2.5 Systèmes de calibration	54
I.2.6 Calcul de la concentration dans le milieu d'exposition et de son incertitude.....	56
I.2.7 Influence du format de l'échantillonneur passif.....	58
I.2.8 Prise en compte des facteurs environnementaux dans le calcul de concentration.....	59
I.2.9 Stratégies d'utilisation des échantillonneurs passifs	62
I.2.10 Avantages, limites et verrous de l'échantillonnage passif.....	63
I.3 Sélection d'une phase réceptrice pour l'échantillonnage passif de pesticides	66
I.3.1 Critères de sélection d'une phase réceptrice pour l'échantillonnage passif	66
I.3.2 Les phases actuelles pour l'échantillonnage de composés organiques.....	67
I.3.3 Conclusion sur la sélection de matériaux à étudier pour les pesticides	77
I.4 Les silicones	79

I.4.1	Les élastomères de silicones.....	80
I.4.2	Echantillonnage passif avec des élastomères de silicone	87
Chapitre II.	Choix méthodologiques.....	99
II.1	Pesticides étudiés.....	100
II.2	Développement d'échantillonneurs passifs	107
II.2.1	Elastomères de silicone	107
II.2.2	Technique d'extraction des oligomères du silicone	108
II.2.3	Phases SPE	109
II.2.4	Format des échantillonneurs passifs.....	110
II.2.5	Protocole de comparaison de matériaux.....	110
II.2.6	Système d'exposition	111
II.3	Protocoles analytiques.....	111
II.3.1	Echantillonneurs passifs.....	112
II.3.2	Phase aqueuse.....	113
II.3.3	Quantification des pesticides.....	113
II.4	Calibration en laboratoire et paramètres étudiés	113
II.4.1	Système de calibration.....	114
II.4.2	Détermination des paramètres cinétiques d'accumulation	116
II.4.3	Paramètres environnementaux étudiés	117
II.4.4	Dopage en PRC	117
II.5	Calibration <i>in situ</i>	118
II.5.1	Site de la calibration	118
II.5.2	Déploiement des TS	118
II.6	Sites d'étude et stratégie d'échantillonnage pour diverses applications en eau de surface et de subsurface.....	119
II.6.1	Eau de surface	119
II.6.2	Eau de subsurface.....	122
Chapitre III.	Développement de phases réceptrices et tests pour l'échantillonnage passif de pesticides	127
III.1	Choix d'un élastomère de silicone	128
III.1.1	Résumé de la publication n°1 : « Sélection d'élastomères de silicone pour l'échantillonnage passif de pesticides dans l'eau ».....	128
III.1.2	Publication n°1 « Silicone rubber selection for passive sampling of pesticides in water » 130	
III.1.3	Supplementary information n°1	149
III.2	Formulation de matériaux composites comme phase réceptrice pour l'échantillonnage passif et tests en laboratoire.....	158
III.2.1	Résumé de la publication n°2 : « Combinaison des propriétés de sorption du PDMS et de phases SPE dans un matériau composite pour l'échantillonnage passif de pesticides polaires et apolaires dans l'eau »	159

III.2.2	Publication n°2 « Combination of sorption properties of polydimethylsiloxane and solid-phase extraction sorbents in a single composite material for passive sampling of polar and apolar pesticides in water »	160
III.2.3	Supplementary information n°2	175
III.3	Résumé schématique	185
Chapitre IV.	Calibration des échantillonneurs passifs (TS et TSP) en laboratoire et <i>in situ</i> pour la détermination de concentrations en pesticides dans les eaux.....	187
IV.1	Calibration des TS en laboratoire.....	188
IV.1.1	Résumé de la publication n°3 : « Calibration de tiges d'élastomère de silicone an tant qu'échantillonneurs passifs pour les pesticides à deux vitesses de courant différentes : prédiction des taux d'échantillonnage avec un contrôle par le matériau et la couche limite d'eau ».....	188
IV.1.2	Publication n°3 (en préparation) « Calibration of silicone rubber rods as passive samplers for pesticides at two different flow velocities: modelling of sampling rates under water boundary layer and material control ».....	189
IV.1.3	Supplementary information n°3	214
IV.2	Calibration <i>in situ</i> des TS et comparaison avec la calibration en laboratoire.....	225
IV.2.1	Caractérisation du milieu pendant l'exposition des EP	225
IV.2.2	Cinétique d'accumulation <i>in situ</i> sur les TS.....	226
IV.2.3	Détermination des constantes de calibration <i>in situ</i>	227
IV.2.4	Réponse théorique et expérimentale d'un EP à un pic de contamination.....	230
IV.2.5	Influence de la vitesse de courant <i>in situ</i>	232
IV.2.6	Cinétique d'élimination des PRC <i>in situ</i>	234
IV.3	Calibration TSP en laboratoire.....	236
IV.3.1	Cinétiques d'accumulation et détermination des constantes de calibration	236
IV.3.2	Impact de la vitesse de courant sur l'accumulation de pesticides par la TSP.....	238
IV.3.3	Elimination des PRC de la TSP.....	239
IV.4	Comparaison des performances des TS et des TSP.....	239
IV.5	Recommandations pour l'utilisation opérationnelle des TS et TSP	242
Chapitre V.	Apports des échantillonneurs passifs développés pour la détermination de concentrations en pesticides à travers diverses applications	247
V.1	Caractérisation de la contamination de rivières par les pesticides	248
V.1.1	Fréquence de quantification en rivière	248
V.1.2	Discrimination de gradient amont-aval par approche comparative avec des TS et illustration de la complémentarité avec les techniques de biomonitoring.....	253
V.1.3	Comparaison des concentrations en pesticides obtenues par différentes stratégies d'échantillonnage en rivière	256
V.1.4	Intégration des variations de concentrations	259
V.2	Caractérisation de la contamination de milieux de subsurface par les pesticides	266
V.2.1	Eau de subsurface à St Joseph.....	266
V.2.2	Eau de subsurface à Ruyère.....	270
Conclusions et perspectives	279	

Conclusions	280
Perspectives	283
Références bibliographiques	285
Annexes	303
Annexe 1 Concepts des principales techniques analytiques de pré-concentration	304
Annexe 2 Structures et applications de revêtements pour la technique SBSE avec en couleur les deux polymères les plus utilisés	308
Annexe 3 Exemple de préparation d'un élastomère de PDMS (Kit Sylgard® 184).....	313
Annexe 4 Synoptique de la méthode d'analyse de l'eau en SPE.....	315
Annexe 5 L'Ardières	316
Annexe 6 La Coise.....	318
Annexe 7 Le Charlet.....	321
Annexe 8 Caractéristiques du site de St Joseph.....	324
Annexe 9 Caractéristiques du site de Ruyère	326
Annexe 10 Cinétiques d'accumulation des pesticides <i>in situ</i>	332
Annexe 11 Cinétiques d'accumulation des pesticides pour les TSP en laboratoire à 5 et 20 cm.s ⁻¹	337
Annexe 12 Cinétiques d'élimination des PRC pour les TSP en laboratoire à 5 cm.s ⁻¹	345
Annexe 13 Calcul de la limite de quantification et de l'incertitude pour les pesticides dans un échantillonneur passif (TS ou TSP) : exemple de l'atrazine (ATZ) pour la TS	347

Liste des abréviations

ACB	Activated carbon
CAR	Carboxen®
CROPPP	Cellule régionale d'observation et de prévention des pollutions par les pesticides
CV	Coefficient de variation
CW	Carbowax
DCE	Directive cadre sur l'eau
DREAL	Direction régional de l'environnement, de l'aménagement et du logement
DVB	Divinylbenzène
EAF	Environmental adjustment factor
EP	Echantillonneur passif
Eq	Régime d'accumulation à l'équilibre
GC-MS/MS	Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse en tandem
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
HSSE	Head space sorptive extraction
IC	Intervalle de confiance
L	Régime d'accumulation linéaire
LAMA	Laboratoire de chimie des milieux aquatiques
LC-ToF/MS	Chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse à temps de vol
LD	Désorption liquide
LDPE	Polyéthylène basse densité
LQ	Limite de quantification
LSER	Linear solvation energy relationships
MC	Membrane/material control
MES	Matière en suspension
MESCO	Membrane-enclosed sorptive coating sampler
MIP	Molecularly imprinted polymer
MISPE	Molecularly imprinted solid-phase extraction
MMSE	Monolithic material sorption extraction
NQE	Norme de qualité environnementale
ODS	Octadécylsilane
OCP	Pesticides organochlorés
ONEMA	Office national de l'eau et des milieux aquatiques
PA	Polyacrylate

PACSiR	Polar/apolar composite silicone rubber
PBDE	Polybromodiphényléthers
PCB	Polychlorobiphényles
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PEG	Polyéthylène glycol
PES	Polyethersulfone
PET	Polytéréphtalate d'éthylène
PL	Régime d'accumulation pseudo-linéaire
POCIS	Polar organic chemical integrative sampler
POM	Polyoxyméthylène
PGC	Porous graphitic carbon
PRC	Performance reference compound
PS	Polystyrène
PS-DVB	Polystyrène-divinylbenzène
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVC	Polychlorure de vinyle
RCO	Réseau de contrôle opérationnel
RCS	Réseau de contrôle de surveillance
SAU	Surface agricole utile
SBSE	Stir bar sorptive extraction
SPE	Solid phase extraction
SPMD	Semi-permeable membrane device
SPME	Solid phase micro-extraction
TS	Tige de silicone
TSP	Tige de silicone polaire
TWAC	Time-weighted average concentration
UHPLC-MS/MS	Chromatographie liquide ultra haute performance couplée à un spectromètre de masse en tandem
VP	Vinylpyrrolidone
WBL	Water boundary layer
WBLC	Water boundary layer control

Liste des équations

Éq. 1	51
Éq. 2	51
Éq. 3	51
Éq. 4	51
Éq. 5	52
Éq. 6	53
Éq. 7	53
Éq. 8	53
Éq. 9	53
Éq. 10	53
Éq. 11	54
Éq. 12	54
Éq. 13	56
Éq. 14	56
Éq. 15	56
Éq. 16	57
Éq. 17	57
Éq. 18	58
Éq. 19	58
Éq. 20	58
Éq. 21	58
Éq. 22	59
Éq. 23	61
Éq. 24	61
Éq. 25	61
Éq. 26	94
Éq. 27	95
Éq. 28	96
Éq. 29	97
Éq. 30	116
Éq. 31	306

Liste des Figures

Figure 1 : Structures chimiques générales de quelques familles de pesticides (El Mrabet, 2008; Ibrahim, 2013).....	35
Figure 2 : Les processus de transfert des pesticides à l'échelle d'un bassin versant adapté de Broznić et al. (2011).	37
Figure 3 : Multiplicité des processus hydriques et physico-chimiques auxquels les pesticides appliqués sur une parcelle sont soumis avant d'atteindre le cours d'eau (Gouy, 2012).	39
Figure 4 : Exemples de dynamique de concentration de pesticides caractéristiques des cours d'eau de petite et moyenne importance selon les principales sources diffuses et ponctuelles en agriculture (Leu et al., 2004; Doppler et al., 2012; Jughans et al., 2014) avec en gris le débit et en noir les concentrations mesurées en pesticides.....	41
Figure 5 : Concentrations de pesticides mesurées en 2006 dans un petit cours d'eau du bassin versant de l'Ardières (la Morcille) à Saint Ennemonde (Rabiet et al., 2008).	42
Figure 6 : Concentrations d'atrazine mesurées en 1999 (en rouge) dans un petit cours d'eau du bassin du lac de Greifen (le Ror) (Munz et al., 2013; Jughans et al., 2014) avec en bleu l'évolution du débit du cours d'eau en fonction du temps (exprimé en jours).	42
Figure 7 : Visualisation des différents méthodes d'échantillonnage « actifs ». L'axe des abscisses correspond au temps, Q représente le débit du cours d'eau et V_{ech} est le volume échantillonné (adapté Ort et al. (2010) par Mazzella et al. (2011)).	45
Figure 8 : Concentrations obtenues avec différentes stratégies d'échantillonnage dans a) un petit cours d'eau, b) un cours d'eau moyen et c) un grand cours d'eau. Données extraites de (Leu et al., 2005; Wittmer et al., 2010; Jughans et al., 2014).	47
Figure 9 : Principe d'accumulation de micropolluants sur un échantillonneur passif.....	48
Figure 10 : Distribution des concentrations de l'eau vers l'intérieur du SPMD. Le trait noir en gras indique l'évolution de la concentration dans les différents compartiments avec δ l'épaisseur de chaque couche (Booij et al., 2006).	52
Figure 11 : Représentation schématique des régimes d'accumulation dans un EP (L : linéaire, PL : pseudo-linéaire (ou intermédiaire) et Eq : équilibre).	54
Figure 12 : Relation entre le ratio de l'aire sur le volume et le temps d'atteinte du demi équilibre ($t_{1/2}$ ou t_{50}) pour le naphthalène (\circ), le phénanthrène (Δ), et le benzo(ghi)perylène (\square) dans un EP à base de PDMS (White, 2005).....	59
Figure 13 : Accumulation d'un analyte et désorption associée du PRC de la phase réceptrice d'un EP selon un processus de transfert de masse isotrope (Liu et al., 2013).....	60
Figure 14 : Différentes structures chimiques des phases de SPE « mixed mode » de la gamme Oasis® (Waters) à gauche et de Strata™ X (Phenomenex) à droite (Lestremau, 2013).	68
Figure 15 : a) Principe et montage d'utilisation des disques Empore™ b) Image au MEB de disques Empore™ à base poly(styrène-divinylbenzène) (x 100) (3M™).	69
Figure 16 : Analyses en MEB de a) tranche d'une fibre PDMS/DVB avec au centre le cœur de silice fondue entouré par une couche de Stableflex™ recouvert d'une suspension de particules de DVB (3-5 μm) dans du PDMS (x 274), b) revêtement d'une fibre CW/PDMS avec des particules de CW- de 3-5 μm (x 3230), fournies par Prof. Dan Armstrong, U. Texas Arlington pour Sigma-Aldrich.	70
Figure 17 : Images MEB de a) une fibre PDMS/ PVP-DVB (x95) (Kermani et al., 2013) et une fibre composite C18/PDMS (b) en surface (x 400) et (c) sur la tranche (x 1000) (Li et al., 2015).	72

Figure 18 : Vue macroscopique (Gerstel) et images MEB de la surface des Twister® après 25 cycles d'utilisation (Tanwar et al., 2015).	72
Figure 19 : Photographie de produits de la gamme MonoTrap™ de GL Science.	73
Figure 20 : Gamme de polarités des principales familles de micropolluants organiques et gamme d'application des principales phases réceptrices (adapté de Vrana et al. (2005)).	75
Figure 21 : Boîte à moustache pour les pesticides accumulés individuellement par un élastomère de silicone ($n = 86$), POCIS-A (Oasis® HLB) ($n = 106$), POCIS-B (ISOLUTE® EN+ + Ambersorb 1500 +S-X3 bio-beads) ($n = 110$), Chemcatcher®SDB-RPS ($n = 65$), et Chemcatcher®C18 ($n = 54$) en fonction de leur log de K_{ow} (Ahrens et al., 2015).	77
Figure 22 : Formules chimiques des différents motifs siloxaniques (Pouchol et al., 1995).	80
Figure 23 : Groupements réactifs pour la formation d'élastomère de silicone (Pouchol et al., 1995).	81
Figure 24 : Réaction principale de la formation d'un élastomère de PDMS (c) par réaction d'hydroxylation catalysée au platine (Pt) entre la base (a) et le réticulant (b).	83
Figure 25 : Vue schématique de la surface des silices hydrophiles (à gauche) et hydrophobes (à droite) (White et al., 2009).	84
Figure 26 : (a) Dispersion d'une suspension PDMS/silice hydrophile (grains noirs) (20%) observée par MET (X 2500) (Clément et al., 2001) et schématisation des interactions réseau de PDMS et silice (b) au niveau particulaire (rond = silice, trait = chaîne de PDMS) (Arangurent et al., 1990) et (c) atomique (Pouchol et al., 1995).	85
Figure 27 : Schéma de piégeages des oligomères cycliques pendant la formation du réseau (Mark, 1989).	86
Figure 28 : Log R_s normalisé pour 100 cm ² en fonction de log K_{sw} expérimentaux lors de deux calibrations A (0,19 cm.s ⁻¹) et B (9 cm.s ⁻¹) pour les HAP(▲), HAP deutérés utilisés comme PRC (Δ) et PCB (○) (Rusina et al., 2010b).	95
Figure 29 : Log R_s en fonction du log K_{sw} dans une expérimentation de calibration pour des HAP, PCB et OCP. L'équation du modèle empirique Éq. 27 est représentée par des étoiles (Vrana et al., 2016).	96
Figure 30 : Photos des systèmes d'exposition « ballotin » (gauche) et « ressort » (droite).	111
Figure 31 : Photographies du système de calibration en laboratoire (vue de profil et vue du dessus).	115
Figure 32 : Photographies du site de Pizay et du système de déploiement des EP dénommé « cagette ».	118
Figure 33 : Photos d'une cagette contenant des TS (intérieur et extérieur) avant exposition dans la rivière dans les systèmes d'exposition « ballotin » et de « ressort ».	119
Figure 34 : Schéma décrivant le dispositif de suivi présent sur la bande enherbée et ses principales caractéristiques. L'application des EP présentée ces travaux de thèse concerne uniquement les piézomètres BE2 et BE2P (Gouy et al., 2015).	123
Figure 35 : Vue transversale du versant étudié entre tranchée d'injection, tranchée d'interception et réseau de piézomètres (PZ) avec représentation schématique du transfert du panache de soluté et vue photographique du site de Ruyère (d'après Peyrard et al. (2016)).	124
Figure 36 : Mesure du débit dans l'Ardières (station Beaujeu (HYDRO)) et de l'intensité des précipitations (BDOH) pendant la semaine de calibration <i>in situ</i> des TS.	225
Figure 37 : Accumulation des pesticides sur les TS (représentée par des barres) de 1 à 7 jours d'exposition, à l'intérieur et à l'extérieur des cagettes pour 4 pesticides aux comportements différents (Type I, II, III ou non classé), et concentrations ponctuelles dans l'eau (représentée par les points) mesurées à chaque retrait de TS.	227

Figure 38 : (a) réponse théorique (Hawker, 2010) d'un EP (exprimée en variation de la concentration dans la phase aqueuse et dans l'EP) à un pulse de contamination dans le milieu aquatique et (b, c, d) réponse expérimentale de la TS pour les trois types de d'accumulation observés (e.i. SMZ pour I, AZS pour II et SPX pour III). Concentrations (C_s et C_w) exprimées respectivement en $\mu\text{g.L}^{-1}$ et ng.L^{-1} pour la réponse expérimentale (données en extérieur de cagette) et en unité arbitraire pour la réponse théorique.	231
Figure 39 : Accumulation des pesticides sur les TS (masse en ng) au bout de 7 jours dans un système d'exposition « ballotin » à l'intérieur et à l'extérieur des cagettes et dans un ressort en intérieur de cagette (n=3).	234
Figure 40 : Cinétiques de désorption du CPE-d10, CPM-d6, FNT-d6, TBZ-d6 et de sorption du TBZ en fonction du temps d'exposition en extérieur de cagette avec une concentration normalisée par sa valeur maximale (m_0 ou m_{eq}).	235
Figure 41 : $\text{Log } R_s = f(\text{Log } K_{sw})$ à deux vitesses de courant (5 et 20 cm.s^{-1}) déterminés pour 24 pesticides sur la TSP avec en rouge les données pour la SPX.	238
Figure 42 : $\text{Log } K_{sw}$ en fonction du $\text{log } K_{ow}$ pour la TS et la TSP avec 24 pesticides (paramètres obtenus pour une calibration avec une vitesse de courant de 20 cm.s^{-1}).	240
Figure 43 : $\text{Log } R_s = f(\text{Log } K_{sw})$ pour les 24 pesticides testées sur la TS et la TSP à deux vitesses de courant (5 et 20 cm.s^{-1}) en laboratoire.	241
Figure 44 : a) Somme des masses de fongicides accumulés par TS dans l'eau (AZS, BOS, DMM, PCM, SPX et TBZ) (moyennés sur 4x1 semaines) et b) Biomasse fongique estimée à partir des concentrations d'ergostérol mesurées sur les feuilles d'aulne immergées pendant 1 mois dans des sacs à mailles fines en juin 2014 et juin 2015 sur 3 stations de l'Ardières (Le Dréau et al., 2015).	254
Figure 45 : a) Somme des masses d'insecticides accumulés (CPE et CPM) par TS sur le bassin versant de l'Ardières (moyenne sur 4x1 semaines) et b) Pourcentage d'inhibition de l'activité acétylcholinestérase obtenu chez des organismes mâles de <i>G. fossarum</i> (moyenne sur 4 expositions d'une semaine) (seuil de significativité à 5% en pointillés) dans trois stations du bassin versant de l'Ardières en juin 2014 (Le Dréau et al., 2015).	256
Figure 46 : Mesure du débit dans l'Ardières (station Beaujeu en 2014 et 2015 (HYDRO) et station Pizay en 2015 (BDOH) et mesure de l'intensité des précipitations pendant les quatre semaines d'exposition des TS au mois de juin 2014 (haut) et 2015 (bas).	260
Figure 47 : Concentrations en pesticides sur l'Ardières à Pizay en juin 2014 avec trois techniques d'échantillonnage : ponctuels (points noirs) ; moyennés au temps (lignes pointillées) ; échantillonnage passif par TS (lignes pleines rouge). L'incertitude est exprimée avec un intervalle de confiance à 95% ; les LQ dans l'eau de chaque technique sont indiquées par une ligne en pointillé-point de couleur. ...	263
Figure 48 : Concentrations en pesticides sur l'Ardières à Pizay en juin 2015 avec trois techniques d'échantillonnage : ponctuels (points), moyennés au temps (lignes pointillées), échantillonnage passif (rectangle rouge). L'incertitude est exprimée avec un intervalle de confiance à 95% et les LQ dans l'eau de chaque technique sont indiquées par une ligne en pointillé-point.	265
Figure 49 : Evolution du niveau piézométrique de la nappe de St Joseph au sein du piézomètre BE2P et pluviométrie cumulée journalière du 29 avril au 13 mai 2015 correspondant aux périodes de pose de TS sur deux semaines (S1 et S2)(Gouy et al., 2015).	267
Figure 50 : Concentrations en pesticides mesurées à St Joseph du 27 avril au 13 mai 2015 avec deux techniques d'échantillonnage (Ponctuels (points), TS (rectangle) exposées 2x1 semaines (S1 et S2)) dans deux piézomètres (BE2 : surface et BE2P : fond). L'incertitude est exprimée avec un intervalle de confiance à 95% et la limite de quantification dans l'eau par SPE-UHPLC-MS/MS est indiquée par une ligne en pointillé-point.	269
Figure 51 : a) Schéma de positionnement des tranchées d'injection et d'interception ainsi que des piézomètres pour le suivi du panache des solutés injectés dans la tranchée d'injection au niveau de la zone saturée (Peyrard, 2016) avec b) la représentation graphique associée par couleur pour l'approche	

comparative avec le ratio entre la masse de substance mesurée sur chaque TS au sein des piézomètres intermédiaires (bâtons rouges), le long de la tranchée d'interception (bâtons bleu plus clair) et des deux piézomètres aval (bâtons bleu foncé) relativement à la masse mesurée en amont de la zone de traçage, au sein d'un piézomètre de référence (bâton vert).	271
Figure 52. Approche comparative pour les pesticides utilisés pour le traçage (même légende que Figure 51b).....	272
Figure 53. Approche comparative pour les pesticides appliqués par le viticulteur (même légende que Figure 51b).	272
Figure 54. Approche comparative pour les pesticides interdits et métabolites (même légende que Figure 51b).....	273
Figure 55 : Concentrations en pesticides du traçage expérimental mesurées à Ruyère avec deux techniques d'échantillonnage : ponctuels (points), moyennés au temps calculé (lignes pointillés noirs), échantillonnage passif (ligne rouge et rectangle d'incertitude rouge). L'incertitude est exprimée avec un intervalle de confiance à 95% et les LQ dans l'eau de chaque technique sont indiquées par une ligne en pointillé-point noire ou rouge respectivement.....	274
Figure 56 : Concentrations en pesticides interdits et métabolites mesurées à Ruyère avec deux techniques d'échantillonnage (même légende que Figure 55).	275
Figure 57 : Concentrations en pesticides utilisés par le viticulteur mesurées à Ruyère avec deux techniques d'échantillonnage (même légende que Figure 55).	276
Figure 58 : Ratio de la concentration moyenne obtenue avec les TS et de la concentration moyenne d'échantillons ponctuels sur la même période pour les pesticides quantifiés à Ruyère. Les limites d'acceptabilité de la justesse (0,5 et 2) sont indiquées en pointillés.	277
Figure 59 : Principe de l'extraction sur phase solide en 4 étapes (LSABM).	304
Figure 60 : Présentation schématique du dispositif SPME (Pichon, 2006).....	305
Figure 61 : Présentation schématique de la procédure SPME extraction à gauche et désorption à droite (Ormsby, 2005).	305
Figure 62 : Principe a) de la désorption liquide b) et de la thermo-désorption de SBSE (Gerstel).....	307
Figure 63 : Localisation des stations d'étude et occupation du sol sur le bassin versant de l'Ardières (Le Dréau et al., 2015).	317
Figure 64 : Le bassin versant de la Coise (SIMA Coise).	318
Figure 65 : Occupation de la surface agricole sur le bassin versant de la Coise (Le Dréau et al., 2015).	319
Figure 66 : Le bassin versant de la Coise et la situation géographique des 3 stations sélectionnées (Le Dréau et al., 2015).	320
Figure 67 : Occupation de la SAU sur le bassin versant du Charlet (SMVVA, 2015).	322
Figure 68 : Situation géographique des 3 sites sélectionnés sur le bassin versant du Charlet (Le Dréau et al., 2015; SMVVA, 2015).	323
Figure 69. Différentes vues et schéma du dispositif expérimental de la placette enherbée à St Joseph (Lacas, 2005). Les flèches indiquent la direction des ruissellements.....	324
Figure 70 : Schéma d'emplacement des piézomètres visant à suivre la dynamique de nappe et le transfert des pesticides au sein de la prairie de bas de versant (gauche) et schéma récapitulatif des hypothèses de sens de circulation de l'eau au sein de la nappe de versant de St Joseph (droite) (Gouy et al., 2015).325	
Figure 71 : Délimitation de la zone d'étude et position des principales instrumentations (pluviomètres, piézomètres, et tranchée expérimentale pour le suivi des écoulements latéraux dans le sol et canal venturi pour le suivi) (Peyrard, 2016).....	326

Figure 72 : Photographie de l'intérieur de la tranchée mise en place et de l'équipement associé pour la mesure et la collecte des écoulements de subsurface sur le site de Ruyère (Peyrard, 2016).....	327
Figure 73. Conditions hydrologiques au cours de l'expérimentation de traçage (pluie horaire et cumulée, niveau d'eau dans les piézomètres et débit dans la tranchée d'interception). Site de Ruyère (Peyrard, 2016).....	330
Figure 74 : Chroniques de restitution du bromure dans les piézomètres et la tranchée d'interception aval (Peyrard, 2016).....	331
Figure 75 : Concentrations en atrazine (ATZ) sur l'Ardières d'amont en aval (Chatillon, Montmay et Pizay) en juin 2014 avec trois techniques d'échantillonnage : ponctuels (points noirs) ; moyennés au temps (lignes pleines) ; échantillonnage passif par TS (lignes pleines rouge). L'incertitude est exprimée avec un intervalle de confiance à 95% ; les LQ dans l'eau de chaque technique sont indiquées par une ligne en pointillé-point de couleur.....	348

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Récapitulatif des avantages et inconvénients de différentes stratégies d'échantillonnage actif : ponctuel, moyenné asservi au temps et moyenné asservi au volume (Liger et al., 2012).....	48
Tableau 2. Phases réceptrices et molécules captées par les échantillonneurs passifs les plus couramment utilisés pour les composés organiques.....	49
Tableau 3 : Equations des constantes d'élimination k_e , selon les caractéristiques du système de calibration.....	56
Tableau 4 : Equations de calcul des incertitudes sur la concentration dans l'eau selon le régime d'accumulation de l'échantillonneur passif.....	58
Tableau 5 : Synthèse sur les domaines d'application des échantillonneurs passifs pour les composés organiques, les atouts, les inconvénients et éléments de connaissance encore nécessaires pour une application opérationnelle. Tableau adapté de Mazzella et al. (2011).	65
Tableau 6 : Présentation de l'application des phases de pré-concentration pour l'échantillonnage passif de pesticides selon des critères de résistance du matériau et de sorption/désorption.	74
Tableau 7 : Propriétés des élastomères de silicone favorables à l'échantillonnage passif.	78
Tableau 8 : Effets des groupements latéraux et nomenclatures des élastomères de silicones (White et al., 2009).....	81
Tableau 9 : Principales caractéristiques des différents échantillonneurs passifs à base de PDMS existants.....	91
Tableau 10 : Liste des 28 pesticides étudiés avec leurs principales propriétés et usages jusqu'en 2016 (usages principaux surligné en couleur).	101
Tableau 11 : Elastomères de silicone (abrégié SR) sélectionnés pour l'étude de leur propriété de sorption de pesticides(traduit de (Martin et al., 2016b)).	108
Tableau 12 : Caractéristiques physico-chimiques des 5 phases adsorbantes de SPE choisies.	109
Tableau 13 : Concentrations de la solution d'acétone concentrée en PRC utilisée pour le dopage en PRC des TS et TSP.	117
Tableau 14 : Présentation des principales caractéristiques des sites d'application en eau de surface.	121
Tableau 15 : Paramètres cinétiques et régime d'accumulation sur les TS exposées en intérieur et extérieur de cage dans des ballotins pour les calibrations <i>in situ</i> pour les 16 pesticides quantifiés (Eq = équilibre ; PL = pseudo-linéaire ; L = linéaire).....	229
Tableau 16 : Paramètres cinétiques d'accumulation de 24 pesticides sur la TSP pour les calibrations en laboratoire à 5 et 20 cm.s ⁻¹ et régime d'accumulation à 7 jours (Eq = équilibre ; PL = pseudo-linéaire ; L = linéaire).....	237
Tableau 17 : Compatibilité entre les pesticides (triés par ordre croissant de K_{ow}) et les différentes stratégies d'utilisation (qualitative, comparative et quantitative) de la TS et la TSP et paramètres cinétiques recommandés pour le calcul de concentration moyenne dans l'eau (paramètres issus de l'expérimentation <i>in situ</i> entre parenthèses).....	244
Tableau 18 : Nombre de quantification annuel et fréquence de quantification interannuelle des pesticides dans l'Ardières à Pizay pour juin 2014 et juin 2015 (ponctuel, moyenné sur une semaine et TS exposées sur une semaine) et LQ de différentes techniques d'échantillonnage. Cases vertes : quantification sur tous les échantillons ; cases orange : quantification partielle ; cases rouge : non quantifié ; cases grises: composés non analysés.....	250
Tableau 19 : Comparaison du nombre de quantifications de pesticides par trois échantillonneurs passifs (TS, TSP et POCIS) exposés sur l'Ardières, la Coise et le Charlet pendant un mois en 2015. Cases	

vertes : quantification sur tous les échantillons; cases orange : quantification partielle; cases rouge : non quantifié ; et D pour détection (utilisant la limite de détection) sur chaque période d'exposition du POCIS.....	252
Tableau 20 : Données physico-chimiques (\pm écart-types, n= 5) mesurées dans les eaux de surface à 3 stations de l'Ardières en juin 2014 et juin 2015.	253
Tableau 21 : Concentrations mesurées (ng.L ⁻¹) et ratio moyen entre les concentrations de pesticides obtenues par TS/TSP et par échantillonnages composite moyenné d'eau à Pizay en juin 2014 et 2015 sur chaque semaine (S1, S2, S3 et S4) (cases grises : composés non analysés ; vertes : ratio compris entre 0,5 et 2 oranges : ratio < 0,5 et ratio >2).	258
Tableau 22. Concentrations en substances phytosanitaires et bromure de la solution d'injection. Site de Ruyère.	328

Introduction

Contexte

Aujourd'hui, les pays développés et particulièrement la France, sont majoritairement dépendants de l'usage des pesticides pour leur production agricole. L'application de pesticides, destinés à protéger les cultures contre les parasites et les maladies, s'accompagne de pertes par des processus de transferts de ces substances dans les différents compartiments de l'environnement et notamment vers les milieux aquatiques (Expertise scientifique collective, 2005). En France, le constat de l'année 2013 fait état d'une somme des concentrations moyennes mesurées en pesticides dépassant $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans plus de 30% des points de surveillance des nappes, et dans plus de 60% des points de surveillance des cours d'eau (SoeS, 2015). Dans notre pays, plus de 400 substances actives sont aujourd'hui autorisées et peuvent être retrouvées dans les eaux de surface (ORP, 2016). Il faut ajouter à ce bilan, les dizaines de molécules utilisées depuis des décennies, qui sont depuis interdites mais encore présentes dans les sols et les eaux, ainsi que leurs produits de dégradation. Les transferts de pesticides vers les rivières ou les nappes souterraines, sont générés par les eaux ruisselées ou drainées et leur infiltration en proche surface (subsurface) ou profondeur à la suite d'événements pluvieux. Les transferts peuvent être diffus ou de nature fugace et engendrer des pics de concentration en pesticides importants. Ces phénomènes ont été particulièrement constatés dans les cours d'eau de petits bassins versants agricoles soumis à une forte pression phytosanitaire (Rabiet et al., 2010; Jughans et al., 2014) ; mais les impacts de ces pics de contamination sur les écosystèmes aquatiques sont encore mal connus (Tlili et al., 2011; Bundschuh et al., 2013). Au contraire des transferts par ruissellement et drainage qui ont été largement étudiés, les transferts de pesticides en subsurface sont moins documentés et sont étudiés pour comprendre et quantifier leur contribution à la pression phytosanitaire au sein du bassin versant (Gouy et al., 2015; Peyrard, 2016).

Les milieux aquatiques font l'objet d'une surveillance accrue des concentrations en micropolluants et particulièrement en pesticides par les agences de l'eau dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau 2000/60/CE (CE, 2000) pour mesurer leur impact sur les organismes aquatiques et protéger la qualité des ressources en eau. La technique d'échantillonnage reconnue par la réglementation (DCE) consiste à prélever un échantillon d'eau représentatif de l'instant présent, puis à réaliser une analyse en laboratoire pour déterminer la concentration en pesticides dans l'échantillon. Cette technique d'échantillonnage ponctuel et le pas de temps d'échantillonnage (4 à 12 échantillons par an en France) sont peu adaptés à la mise en évidence de variations rapides de concentrations en pesticides. Cette pratique peut conduire à une sous-estimation de la pression agricole sur les milieux aquatiques (Rabiet et al., 2010; Bundschuh et al., 2014; Jughans et al., 2014). La mise en pratique de ce type d'échantillonnage ponctuel dans des milieux aquatiques plus atypiques, tels que les piézomètres, pour échantillonner des eaux de subsurface peut s'avérer complexe et pas toujours adaptée pour le suivi d'un transfert dynamique (Barrez, 2006; Peyrard et al., 2016).

Depuis les années 1980, l'échantillonnage passif est apparu comme une alternative technique et économique à l'échantillonnage direct de la phase aqueuse (Huckins et al., 2006). Cette technique d'échantillonnage « passive », consiste à immerger un dispositif appelé « échantillonneur passif » (EP) qui va capter, par exemple, des micropolluants organiques

directement dans le milieu à surveiller sur la période d'exposition (de quelques jours à quelques mois). A partir de la masse de micropolluants organiques accumulée sur l'EP, connue après analyse de celui-ci, il est possible de calculer, grâce à des constantes cinétiques, une concentration dans le milieu aquatique. L'accumulation pendant la durée d'exposition peut être intégrative dans le temps et prendre en compte des variations de concentration dans le milieu pour calculer une concentration moyennée sur la durée d'exposition. Ce mode d'échantillonnage offre l'avantage de combiner les étapes d'échantillonnage et de pré-concentration *in situ* des contaminants, abaissant ainsi les limites de quantification analytiques et simplifiant le transport et la conservation des échantillons (Vrana et al., 2005; Mazzella et al., 2011). Cependant cette technique présente quelques inconvénients, notamment, la nécessité de déterminer des constantes cinétiques pour chaque micropolluant d'intérêt au cours d'une étape de calibration de l'EP en conditions contrôlées de laboratoire. Toutefois, ces constantes cinétiques d'accumulation des contaminants peuvent être influencées par des facteurs environnementaux (température, vitesse de courant,...). Des verrous techniques et scientifiques persistent sur la mise en œuvre d'une approche de correction de l'influence des facteurs environnementaux ou l'intégration des pics de contaminations de très courtes durées (quelques heures) par les EP (Mazzella et al., 2011).

Les micropolluants organiques, présents dans les milieux aquatiques, ont des propriétés physico-chimiques très variées, notamment en ce qui concerne leur polarité pouvant être définie par le coefficient de partage octanol/eau ($\log K_{ow}$). Les pesticides représentent une classe de composés avec une large gamme de polarité ($-2 < \log K_{ow} < 7$) (Ahrens et al., 2015). L'affinité chimique entre les micropolluants organiques et la phase réceptrice de l'échantillonneur passif est le principal moteur du transfert des micropolluants qui va définir ceux qui vont être échantillonnés. Ainsi, plusieurs types d'échantillonneurs passifs ont été développés (POCIS, SPMD, Chemcatcher, membranes polymériques,...) avec des phases réceptrices de polarités différentes, adaptées à l'accumulation de micropolluants organiques de gammes de polarités différentes (Vrana et al., 2005; Mazzella et al., 2011). Actuellement, l'EP le plus mature et accessible pour échantillonner les pesticides polaires est le « Polar Organic Chemical Integrative Sampler » (POCIS) ; il permet d'échantillonner les composés dans la gamme de polarité $0 < \log K_{ow} < 4$ avec pour phase réceptrice un copolymère poreux (Oasis® HLB) (Alvarez et al., 2004; Miège et al., 2015). Pour les pesticides plus hydrophobes ($\log K_{ow} > 4$), notamment les pesticides organochlorés, le « Semi Permeable Membrane Device » (SPMD) a été le plus employé et commercialisé mais de récentes recommandations suggèrent son remplacement par des EP monophasiques plus simple d'utilisation (Miège et al., 2015). Les membranes polymériques, notamment à base d'élastomère de silicone, semblent plus adaptées pour l'échantillonnage de molécules hydrophobes, tels que les HAP et PCB (Rusina et al., 2010b; Miège et al., 2015) ; mais très peu de données de calibration ont été acquises pour les pesticides hydrophiles. Ces données ont été obtenues avec des EP de différentes formes (feuilles, disques, tiges MESCO, Passive SBSE) et différentes formulations d'élastomère de silicone. L'impact de la nature de cette dernière sur l'accumulation de composés hydrophiles (Assoumani et al., 2014a) n'a pas été étudié.

Ces affirmations rejoignent les limitations de l'échantillonnage passif identifiées par Mazzella et al. (2011) concernant la spécificité des phases réceptrices ou le manque de données

de calibration pour certaines familles de composés. Par exemple, les élastomères de silicone accumulant fortement les composés hydrophobes, ont aussi la capacité d'accumuler des composés polaires en faibles quantités en raison de leurs propriétés spécifiques, mais il n'y a pas de données de calibration disponibles pour ces composés polaires. En effet, les élastomères peuvent capter des composés avec une plus large gamme de polarité en comparaison avec d'autres phases réceptrice mais ses domaines d'applicabilité n'ont pas été entièrement définis et étudiés (Vrana et al., 2005; Emelogu et al., 2013). Compte tenu de la diversité de propriétés physico-chimiques des composés de la famille des pesticides, leur échantillonnage requiert actuellement l'utilisation de plusieurs EP. Nous proposons donc de remédier à cette limitation en proposant deux axes de recherche 1) l'étude de la sorption de pesticides polaires sur les élastomères de silicone ; et 2) le développement de nouvelles phases réceptrices pour capter des composés organiques avec une large gamme de polarité adaptée à la famille des pesticides. Les deux outils développés ont été appliqués pour l'échantillonnage de pesticides dans des milieux aquatiques classiques tels que les rivières et plus atypique, tels que les piézomètres.

Objectifs de thèse

En réponse aux verrous identifiés ci-dessus, mes travaux de thèse s'inscrivent dans une démarche de sélection et de développement de phases réceptrices pour améliorer l'échantillonnage de pesticides dans les milieux aquatiques. Le développement d'échantillonneurs passifs est encadré, en plus des caractéristiques classiques requises pour les échantillonneurs passifs, par des critères économiques, analytiques et d'applicabilité. Ces critères visent à rendre les échantillonneurs passifs accessibles au plus grand nombre car certains aspects peuvent être un frein au transfert de ces outils (manipulation, exposition, montage et protocole d'analyse). Dans ces travaux nous nous efforçons de respecter les critères suivants :

- obtention et/ou préparation simple des EP avec un coût faible ;
- facilité de mise en œuvre dans les milieux aquatiques de type eaux de surface (cours d'eau) et de subsurface (intégration dans des piézomètres) ;
- protocole d'extraction et d'analyse des pesticides simplifié et reproductible ;
- détection de composés aux propriétés variées et quantification à de très faibles concentrations (atteinte de limites de quantification au niveau ng.L^{-1}) ;
- réactivité vis-à-vis des pics de contamination en pesticides observés dans des petits bassins versants en lien avec les événements de crues.

Afin de répondre aux deux axes de recherches identifiés précédemment, tout en s'efforçant de respecter les critères ci-dessus, cette thèse comporte deux objectifs principaux.

Le premier objectif visait à sélectionner une phase réceptrice à base d'élastomère de silicone en remplacement d'un EP existant : la « Passive SBSE ». Cet EP utilisé pour les pesticides moyennement hydrophobes (fongicides et insecticides) (Assoumani et al., 2013a; Assoumani et al., 2014a; Assoumani et al., 2015) avait été étudié par l'équipe LAMA (Laboratoire de chimie des milieux aquatiques) du centre Irstea de Lyon-Villeurbanne. Ce remplacement est motivé essentiellement pour des raisons économiques et de disponibilité

commerciale. Le développement de ce nouvel EP sous forme de tiges de silicone (TS) est accompagné de travaux visant à comprendre et caractériser l'accumulation de pesticides avec une large gamme de polarité dans les élastomères de silicone par le biais de calibrations en laboratoire. Nous avons également étudié la vitesse de courant, paramètre environnemental le plus influant sur l'accumulation, et la possibilité de sa correction par une approche PRC (Performance Reference Compound).

Le second objectif était de développer une nouvelle phase réceptrice permettant de capter une plus large gamme de pesticides, sous forme neutre, qui présentent une diversité importante en termes de fonctionnalité chimique et de polarité ($\log K_{ow}$ de 0-1 à 5-6).

Les travaux décrits dans cette thèse sont articulés en cinq chapitres. Le Chapitre I présente une synthèse bibliographique sur la problématique de transfert des pesticides vers les milieux aquatiques. Les différentes techniques d'échantillonnage y sont présentées, en discutant de leur représentativité dans différents milieux aquatiques. Une partie plus importante est consacrée à l'échantillonnage passif et sa mise en œuvre. Pour répondre aux deux objectifs de sélection et de développement de phases réceptrices, nous avons réalisé une étude bibliographique des matériaux utilisés dans les principales techniques d'extraction de composés organiques de matrices aqueuses. Des précisions sont apportées sur les élastomères de silicone, depuis leur synthèse jusqu'à leur application en échantillonnage passif.

Le chapitre II est consacré à la présentation des choix méthodologiques retenus pour répondre aux objectifs de ces travaux. Le choix des pesticides étudiés et les méthodes de sélection des phases réceptrices sont explicités. Nous avons également décrit le protocole de calibration des EP et d'étude de l'impact de la vitesse de courant. Les sites choisis pour l'application des EP en eau de surface et subsurface sont décrits précisément.

Le chapitre III détaille les travaux expérimentaux réalisés en laboratoire pour la sélection et la mise au point de deux phases réceptrices : élastomère de silicone et « Polar/Apolar Composite Silicone Rubber » (PACSiR). Les principaux résultats de ce chapitre sont détaillés en deux articles scientifiques publiés.

Le chapitre IV présente les résultats de l'étape de calibration des deux phases réceptrices précédemment sélectionnées, sous forme d'EP, et l'étude de l'influence des conditions environnementales, notamment celle de la vitesse de courant.

Le chapitre V discute les résultats issus des applications des deux nouveaux EP sur le terrain. Une comparaison approfondie des résultats obtenus avec d'autres techniques d'échantillonnage y est discutée pour les applications en rivière et en eau de subsurface. Puis, les données acquises par les EP sont discutées selon différentes approches (qualitative, comparative, quantitative) pour caractériser les sites étudiés.

Chapitre I.

Revue bibliographique : échantillonnage de pesticides organiques en phase aqueuse

La synthèse bibliographique, traite principalement de la contamination des milieux aquatiques par les pesticides. La description des pesticides et de leur transfert vers le milieu aquatique y est abordée.

I.1 Les pesticides dans les milieux aquatiques : définition, transfert et échantillonnage

I.1.1 Définition et classification

Les pesticides sont définis comme des substances dont les propriétés chimiques contribuent à la protection des plantes cultivées et des produits récoltés (ORP, 2016). Au-delà des produits à usages agricoles ou des produits destinés à l'entretien des espaces verts et des jardins des particuliers (produits phytopharmaceutiques ou phytosanitaires), certains produits biocides et les antiparasitaires humains et vétérinaires peuvent également être définis par ce terme (ORP, 2016). Les produits phytosanitaires sont des formulations d'une ou plusieurs substances chimiques dont l'élément principal, la substance active, exerce une action générale ou spécifique sur les organismes nuisibles ou les végétaux. Des additifs servent à renforcer l'efficacité, la sécurité du produit et sa facilité d'utilisation.

Depuis la seconde guerre mondiale, les substances actives sont principalement des composés synthétiques issus de la chimie organique. Le nombre de pesticides développés depuis cette période a engendré une diversité de structures chimiques, groupes fonctionnels et modes d'actions qui rendent leur classification complexe. Les pesticides regroupent plus de 1000 substances chimiques appartenant à près de 150 familles chimiques différentes (Tomlin, 2006).

L'appellation « résidus de pesticides » définit également les produits de dégradation de ces substances (on parle alors de métabolites) et les molécules interdites, quelquefois depuis de longues années, mais qui du fait de leur rémanence dans les compartiments de l'environnement peuvent conduire à une exposition des populations (ORP, 2016).

Il existe deux systèmes de classement des pesticides, selon leur usage dépendant de la nature de l'espèce à combattre et selon la structure chimique des substances actives.

I.1.1.1 Par usage

Les trois grandes catégories d'usage sont principalement les herbicides, les fongicides et les insecticides. Les herbicides sont les pesticides les plus utilisés dans le monde, toutes cultures confondues. Ils servent à éliminer les végétaux qui concurrencent les plantes à protéger en ralentissant leur croissance. Les fongicides permettent quant à eux de combattre la prolifération des maladies des plantes provoquées par des champignons ou encore des bactéries. Les insecticides sont utilisés pour la protection des plantes contre les insectes. Ils interviennent en les éliminant ou en empêchant leur reproduction.

I.1.1.2 Par famille chimique

Le deuxième système de classification tient compte de la famille chimique de la substance active qui compose majoritairement les produits phytosanitaires. Une famille chimique regroupe, selon Tomlin (2006), l'ensemble des molécules dérivées d'un groupe

d'atomes qui constituent une structure de base. Les propriétés des molécules résultent de l'existence de motifs moléculaires particuliers (ex : noyaux aromatiques...) et de la présence d'atomes et/ou d'autres groupes fonctionnels (ex : groupe alcoolique). Les plus anciens et principaux groupes chimiques sont les organochlorés (OCP), les organophosphorés, les carbamates, les triazines et les urées substituées (Figure 1) mais il en existe bien d'autres (chloroacétamides, nécotinoïdes, strobilines, triazoles, pyréthrinoïdes...). Ce deuxième système de classification ne permet pas de définir de manière systématique un composé. Certains pesticides peuvent, en effet, être composés de plusieurs fonctionnalités chimiques.

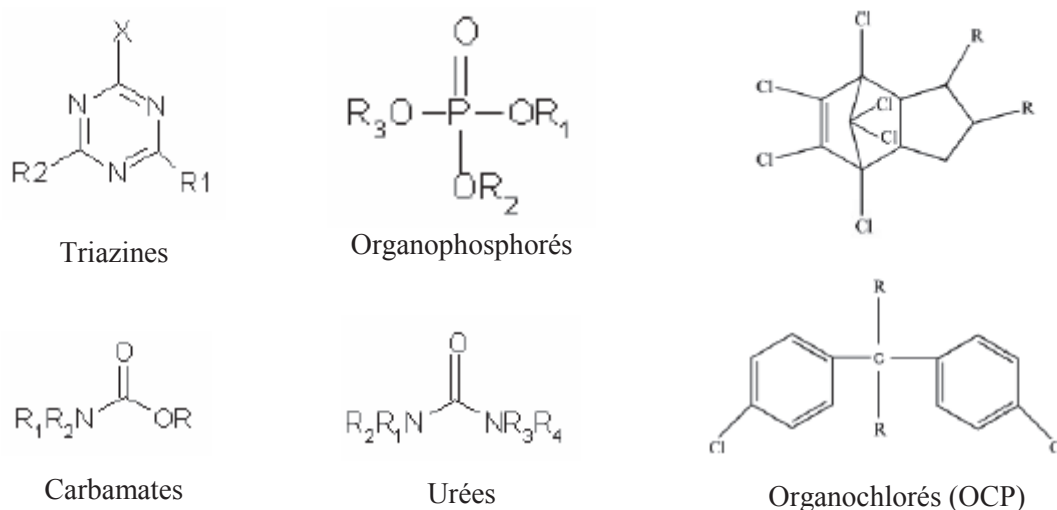


Figure 1 : Structures chimiques générales de quelques familles de pesticides (El Mrabet, 2008; Ibrahim, 2013).

Ainsi, il n'existe pas toujours de relation entre une famille chimique et les propriétés des substances qui la composent. Les pesticides constituent donc un ensemble de substances et de produits hétérogènes, tant du point de vue de leurs propriétés physico-chimiques, que de celui de leur devenir dans l'environnement ou de leurs propriétés toxicologiques et écotoxicologiques (ORP, 2016).

1.1.1.3 Principales caractéristiques physico-chimiques

De manière plus fine, les pesticides sont définis par un ensemble de propriétés physico-chimiques dépendant de leur structure chimique. Ces caractéristiques sont essentielles pour étudier le devenir et le transport d'un pesticide dans l'environnement (Cheng, 1990). Les principales caractéristiques utilisées dans nos travaux sont explicitées ci-dessous :

- **le caractère hydrophile/hydrophobe** : représenté par le coefficient de partage entre le n-octanol et l'eau (K_{ow}) exprimé en unité log (ou log P). Les limites de la définition des termes hydrophile (faible log K_{ow}) et hydrophobe (fort log K_{ow}) peut varier dans la littérature selon le domaine étudié (log K_{ow} de 3 à 5). La valeur de 3 sera utilisée dans le cadre de ces travaux. L'hydrophobicité évalue la tendance d'une molécule à s'accumuler dans les membranes biologiques des organismes vivants.

- **l'état ionique** : cationique/anionique ou acide/basique dépendant de la constante d'acidité pK_a et du pH . Pour les molécules non neutres, l'utilisation du $\log D_{ow}$ exprimant le $\log K_{ow}$ à un pH donné est préférée au $\log K_{ow}$. Les molécules ionisées migrent plus facilement en phase aqueuse que sous forme neutre.
- **la réactivité chimique, photochimique et biologique** : constantes cinétiques de transformation (ou dégradation) souvent exprimées en temps de demi-vie t_{50} (j^{-1}). Ces caractéristiques permettent de prédire la dégradation d'un pesticide dans l'environnement (e.g. sa demi-vie de dissipation) qui est la durée à l'issue de laquelle sa concentration initiale dans le sol a été divisée par deux.
- **la solubilité dans l'eau** : paramètre correspondant à la proportion maximale de composé soluble dans un litre d'eau à une température donnée. Elle est exprimée en $mg.L^{-1}$ pour une température de $20^{\circ}C$. C'est un des paramètres renseignant sur la lessivabilité des pesticides par temps de pluie.
- **le coefficient de distribution dans le sol** (K_d) normalisé par le pourcentage massique de carbone organique pour les molécules non ionisées (K_{oc}) : ces deux coefficients sont utilisés respectivement, pour prévoir la répartition des pesticides entre la phase aqueuse et une masse de sol (K_d) ou entre la phase aqueuse et la fraction organique insoluble du sol (K_{oc}). Le K_{oc} , exprimé en $mL.g^{-1}$, est le paramètre évaluant la capacité d'adsorption d'un composé par la matière organique dans les sols. La constante de Freundlich (K_f) est également utilisée pour définir l'adsorption lorsque celle-ci n'est pas linéaire en fonction de la concentration.

Ces propriétés physico-chimiques des pesticide, appliquées dans l'environnement, permettent de déterminer la distribution des pesticides dans les différents compartiments environnementaux (sol, eau, air, végétaux...) et donc leur potentialité à être transportés par les différents vecteurs environnementaux (atmosphère, eau superficielle...). Ces propriétés permettent également de définir la persistance environnementale du pesticide (Smith et al., 1987).

I.1.2 Transfert des pesticides vers les milieux aquatiques

Les principaux phénomènes qui décrivent le devenir des pesticides dans l'environnement, depuis leurs sources jusqu'aux milieux aquatiques, sont complexes. Ces phénomènes peuvent cependant être schématisés selon les trois processus que sont : la rétention, la dégradation et le transfert par différentes voies (hydriques, atmosphériques ou particulières (Figure 2).

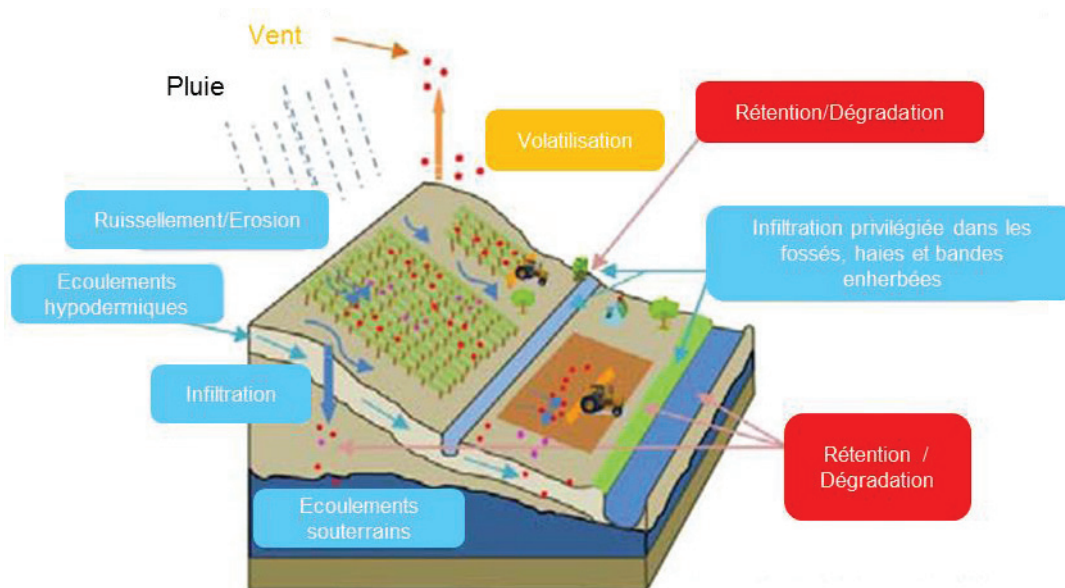


Figure 2 : Les processus de transfert des pesticides à l'échelle d'un bassin versant adapté de Broznić et al. (2011).

1.1.2.1 Sources de pollutions en pesticides

La principale source d'introduction des pesticides dans l'environnement est l'agriculture, par une application au champ (cultures céréalières et maraichères, arboriculture, viticulture, etc.), mais aussi par des applications sur les bâtiments en élevage. Il existe aussi des sources urbaines telles que les applications d'herbicides pour les jardins et espaces verts mais aussi pour les infrastructures routières et ferroviaires, et de fongicides pour les façades et toitures.

Les sources de contamination des eaux sont classées entre les pollutions d'origines diffuses s'il s'agit de petites doses répétées régulièrement et sur de grandes surfaces (e.g. lessivage des pesticides appliqués sur les parcelles) et les pollutions d'origine ponctuelle (e.g. vidanges ou nettoyage intempestifs des cuves). Les sources de pollution ponctuelles liées à des déversements non désirables de pesticides par les utilisateurs contribueraient de manière significative aux contaminations des milieux aquatiques (moins de 20%) mais dans la majorité des cas, elles sont minoritaires vis-à-vis des sources de pollutions diffuses. En revanche les sources ponctuelles généreraient de manière brève les pics de contamination les plus élevés (Leu et al 2004). Les principales voies de rejets diffus sont : les déversoirs d'orage des réseaux unitaires, les collecteurs d'eaux pluviales (incluant route et voies ferrées), les eaux de ruissellement des cours de ferme, les drainages, les écoulements de surface des terrains agricoles non imperméabilisés, l'entraînement par le vent (dérive) et les dépôts engendrés par des retombées par voie atmosphériques (Jughans et al., 2014).

1.1.2.2 Rétention des pesticides

La rétention se réfère à la capacité du sol à retenir les pesticides après application et à en limiter le déplacement à l'intérieur ou à l'extérieur de la matrice du sol. Ce phénomène réduit alors temporairement le transfert des produits phytosanitaires vers l'eau et l'air. Pour les molécules non ionisées, la propriété de rétention d'une molécule par le sol est généralement

définie par le coefficient de partage (K_d), et elle augmente avec la teneur du sol en matière organique. Pour les autres molécules, polaires et/ou ionisables, d'autres facteurs tel le pH du sol, interviennent également et rendent la prédiction de la rétention plus complexe. La rétention évolue avec le temps et peut devenir quasi irréversible, pour les pesticides et leurs métabolites non extractibles appelés résidus liés.

1.1.2.3 Dégradation des pesticides

La dégradation est la transformation du pesticide provoquant des modifications de la structure moléculaire avec apparition de métabolites. Ainsi, dès leur application, les pesticides subissent des processus biotiques ou abiotiques qui conduisent à leur dégradation plus ou moins complète. Ces processus se produisent dans le sol, l'eau, les plantes ou l'air. Le principal processus de dégradation biotique des pesticides est assuré par les organismes biologiques de la microflore du sol (bactéries, champignons, algues, levures...), essentiellement dans les premiers centimètres du sol. La principale dégradation d'ordre physique (ou abiotique) est la photodégradation par les rayonnements ultraviolets. La cinétique de dégradation d'une molécule donnée est déterminée en estimant la persistance du produit. Pour un même pesticide, la demie vie de dissipation dans le sol peut varier en fonction du pédoclimat (climat interne du sol) et de l'activité microbiologique du sol.

La rétention et la dégradation sont les deux paramètres qui servent à caractériser les risques de mobilité propre à chaque substance. Ils sont disponibles pour la majorité des substances actives mais très rarement pour leurs métabolites.

1.1.2.4 Mécanismes de transfert

Après application sur les cultures, une part conséquente des pesticides est dispersée de manière non intentionnelle dans les trois compartiments environnementaux que sont le sol, l'eau et l'air (Expertise scientifique collective, 2005). Les mécanismes qui interviennent dans ces phénomènes de dispersion sont gouvernés par de multiples paramètres tels que les propriétés physico-chimiques des substances, leur formulation, leur mode d'application, les caractéristiques du sol (température, pH, richesse en matière organique, etc.) ou encore les conditions météorologiques (Taylor and Spencer, 1990; ORP, 2016).

1.1.2.4.1 Transferts atmosphériques

Il convient de distinguer, la dispersion des pesticides à l'application par les gouttelettes de spray (dérive), de la dispersion atmosphérique par volatilisation après application. A l'échelle locale, la dérive représente de manière générale les pertes de composés pendant l'application particulièrement importantes par pulvérisation. La volatilisation des pesticides peut avoir lieu par transfert depuis un sol, un couvert végétal ou depuis une surface aquatique (Taylor and Spencer, 1990). Ces transferts sont très variables selon la nature physico chimique du composé, les pratiques culturales et les conditions pédoclimatiques locales (température, vent, précipitations, rayonnement solaire *via* la photodégradation, teneur en eau ou en matière organique du sol, etc.) et la nature de la surface pour les applications foliaires (forme, mouillabilité). L'atmosphère constituant une voie majeure pour le transport de ces pesticides dans l'environnement, et les voies de dépôt humides (les pluies, les neiges ou les brouillards)

contribuent indirectement à la contamination des milieux aquatiques (Expertise scientifique collective, 2005).

I.1.2.4.2 Transferts hydriques

Les hydrologues et agronomes reconnaissent un grand nombre de voies d'écoulement de l'eau au sein d'une parcelle illustré sur la Figure 3 contribuant au transfert des pesticides. Ce transfert de pesticides peut s'effectuer sous forme dissoute ou adsorbée sur les matières en suspension (MES). Les proportions relatives des deux fractions dépendent des propriétés des pesticides et de la charge en MES dans l'eau de l'écoulement. Les processus de rétention et de dégradation sont à l'œuvre tout au long du transfert des pesticides dans les deux fractions.

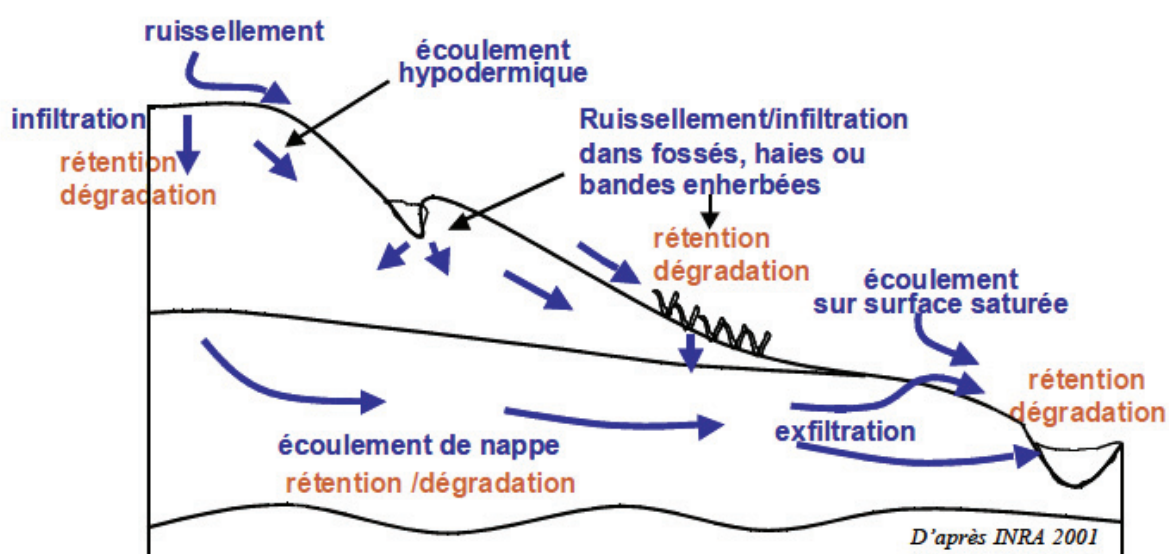


Figure 3 : Multiplicité des processus hydriques et physico-chimiques auxquels les pesticides appliqués sur une parcelle sont soumis avant d'atteindre le cours d'eau (Gouy, 2012).

Concernant les pesticides transitant par le sol et l'eau, trois mécanismes de transfert des pesticides par l'eau hors de la parcelle peuvent être distingués (Himel et al., 1990; Expertise scientifique collective, 2005) :

- Le ruissellement de surface (intensité de pluie supérieure à la capacité d'infiltration du sol ou saturation du sol) qui lave la couche de surface du sol, fortement chargée en matières actives et aboutit aux contaminations de l'eau les plus fortes, pouvant dépasser le mg.L^{-1} et représenter jusqu'à quelques % (voire 10%) des quantités appliquées sur le sol.
- Le drainage artificiel des sols (drains enterrés, alimentés soit par les nappes superficielles se formant lors des épisodes pluvieux, soit par de l'eau de ruissellement captée par les tranchées de drainage) en surface qui est contaminé d'un ordre de grandeur inférieur à celui des eaux de ruissellement.
- Les flux de percolation à travers le sol qui produisent des contaminations faibles en concentration, souvent proches de quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$. Il faut toutefois distinguer l'infiltration profonde caractérisée par un cheminement vertical dans le sol vers les nappes souterraines et les écoulements latéraux, qui sont des déplacements

horizontaux qui se produisent en terrain pentu lorsque des couches de sol imperméables s'opposent à l'infiltration.

A l'échelle du bassin versant, la contamination amplement observée des ressources en eau de surface et souterraine (SoeS, 2015) ne représente qu'une faible part des quantités de pesticides appliquées. Les eaux de ruissellement transférées depuis les parcelles sont contaminées de l'ordre de 1 à quelques % des quantités appliquées, ce qui se traduit en une contamination inférieure à 1 % des quantités de pesticides appliquées sur la totalité du bassin versant (Expertise scientifique collective, 2005).

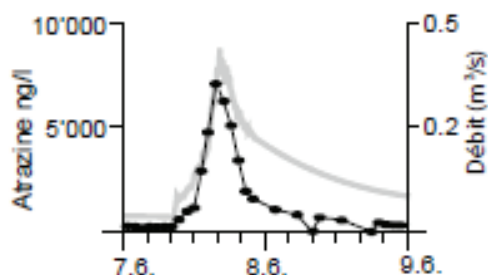
L'importance relative des différentes voies d'écoulement de l'eau et des pesticides varie d'un milieu à l'autre en fonction du régime climatique, des caractéristiques géologiques et pédologiques, des aménagements hydrauliques et paysagers, de l'occupation du sol et la taille du bassin versant. Cette importance varie également d'une période à l'autre en fonction de la distribution et de l'intensité des précipitations (Expertise scientifique collective, 2005).

1.1.2.5 Dynamiques des concentrations en pesticides

La variabilité importante des transferts hydriques au sein d'un bassin versant combinée à chaque contexte agricole conduit à l'observation de dynamiques de concentrations de pesticides très diverses dans les eaux de surface. Les rejets diffus, sources majoritaires de la pollution d'origine agricole, sont très irréguliers et leur dynamique est souvent liée à des événements hydrologiques particuliers, qui induisent de fortes variations de concentrations dans les eaux de surface. Cette forte dynamique s'explique par l'entraînement ponctuel de composés particuliers (par dérive à l'application en cas de vent) ou, plus généralement, par la mobilisation et le transport des pesticides par les pluies/ruissellement.

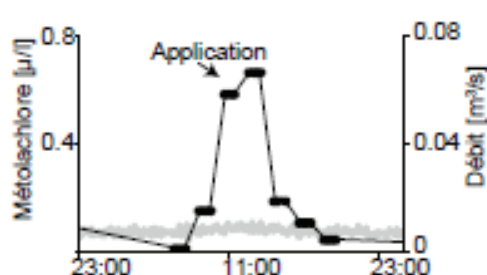
La Figure 4 présente quelques exemples de dynamique de concentrations en pesticides dans des cours d'eau de petite et moyenne importance pour les principales sources de pollution diffuse en agriculture.

(a) Drainage/Ruissellement



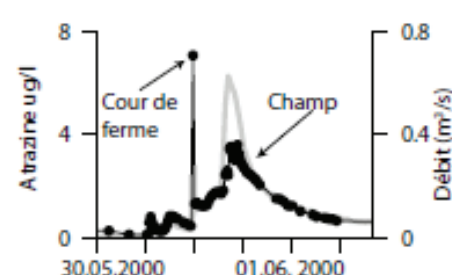
Source: Leu et al. 2004

(b) Dérive par rejet direct



Source: Doppler et al. 2012

(c) Dérive *via* cours de ferme



Source : Leu et al. 2004

Les eaux qui s'écoulent rapidement à la surface sans s'infiltrer dans le sol entraînent les pesticides dans les cours d'eau. Le débit est plus ou moins rapide en fonction des conditions météo précédentes et de l'intensité des précipitations.

Pas de composante hydrologique dans les rejets. Dynamique indépendante du débit.

Les composés entraînés par le vent s'accumulent sur les surfaces imperméabilisées avant d'être emportés par les pluies, d'où un pic de concentration.

Figure 4 : Exemples de dynamique de concentration de pesticides caractéristiques des cours d'eau de petite et moyenne importance selon les principales sources diffuses et ponctuelles en agriculture (Leu et al., 2004; Doppler et al., 2012; Jughans et al., 2014) avec en gris le débit et en noir les concentrations mesurées en pesticides.

L'augmentation de la concentration en atrazine, illustré sur la Figure 4a, est majoritairement corrélé avec des écoulement de surface (principalement après les périodes d'application). Pour les transferts diffus atmosphériques tels que la dérive à l'application, une composante hydrologique n'est pas obligatoire pour entrainer un transfert pour des pesticides volatils comme illustré avec le métochlorure (Figure 4b). Les surfaces imperméabilisées, telles que les cours de ferme, peuvent également jouer le rôle de zone de stockage temporaire de pesticides qui sont ensuite lessivées par les pluies (Figure 4c) (moins fréquent depuis l'application de la directive cadre 2009/128/CE et l'arrêté du 12 septembre 2006 pour le lavage des pulvérisateurs).

A l'exutoire des bassins versants, on observe fréquemment une modification de la dynamique et de l'intensité de contamination des eaux de surface issues des parcelles agricoles. L'hétérogénéité spatiale et temporelle de l'application des produits au sein d'un bassin versant engendre une variabilité de la contamination des eaux. Des exemples avec des herbicides et fongicides ont été reportés par Rabiet et al. (2010) dans un petit bassin versant viticole sur un suivi de mars à septembre (Figure 5). Nous observons des variations de concentrations totales importantes au cours de l'année avec des maximums en mai et sur la période juillet-août. De plus, ces variations sont saisonnières selon l'usage des pesticides avec au mois de mai une majorité d'herbicides et au mois d'août une proportion plus importante de fongicides (Figure 5).

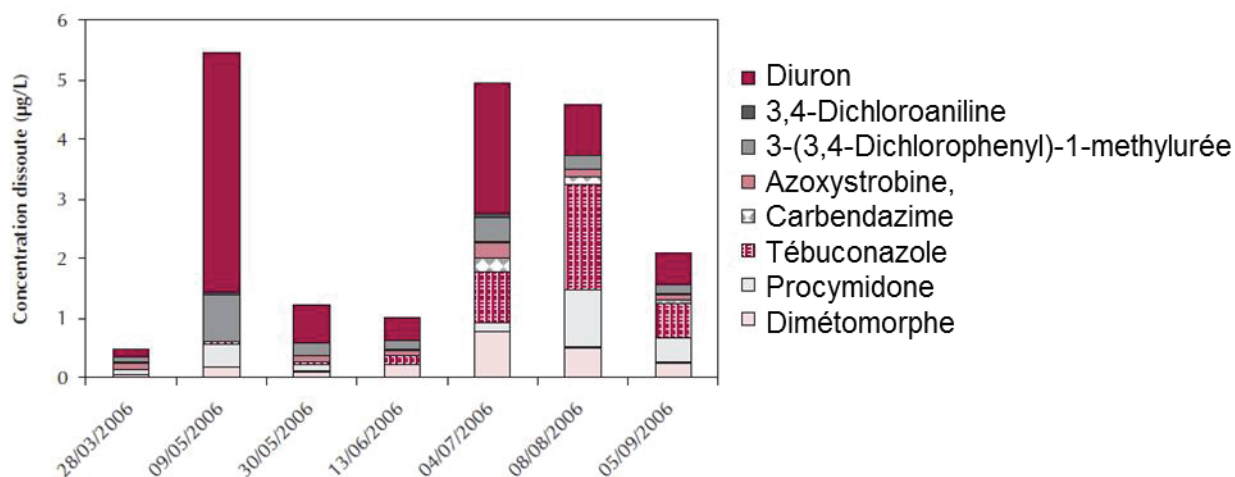


Figure 5 : Concentrations de pesticides mesurées en 2006 dans un petit cours d'eau du bassin versant de l'Ardières (la Morcille) à Saint Ennemond (Rabiet et al., 2008).

La pluviométrie présente également un caractère spatial aléatoire, variable en fonction du type de pluie. Pour les petits et moyens cours d'eau, des liens entre variations des concentrations en pesticides et les épisodes pluvieux (phases de crues et phases de débit de base) ont été mises en évidence par plusieurs auteurs (Expertise scientifique collective, 2005). Sur la Figure 6, représentant les dynamiques de concentration d'atrazine en fonction du débit dans un petit cours d'eau (le Ror), nous constatons une variation importante des concentrations par rapport au régime de base majoritairement en lien avec des événements hydriques (liés à des épisodes pluvieux).

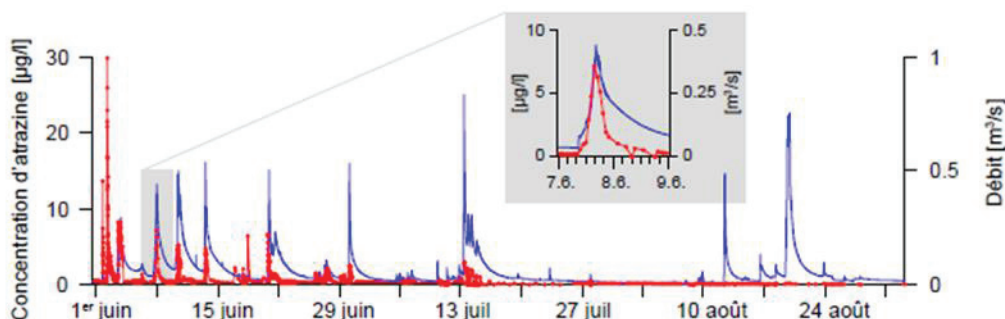


Figure 6 : Concentrations d'atrazine mesurées en 1999 (en rouge) dans un petit cours d'eau du bassin du lac de Greifen (le Ror) (Munz et al., 2013; Jughans et al., 2014) avec en bleu l'évolution du débit du cours d'eau en fonction du temps (exprimé en jours).

Pour les eaux souterraines, la dynamique de transfert des pesticides est fortement influencée par la structure du sol, le contexte climatique, le caractère captif ou non de la nappe et par l'épaisseur de la zone non saturée (Expertise scientifique collective, 2005). De plus la profondeur apparaît comme un paramètre clé de la contamination des nappes et de la production de métabolites de pesticides (Gutierrez and Baran, 2009; Lopez et al., 2015). L'étude des voies de contamination des eaux souterraines (superficielles et profondes) est réalisée généralement par l'étude fine des chroniques de concentrations mesurées dans des piézomètres (Baran et al., 2007; Gouy et al., 2015). Au contraire, les nappes très superficielles, (nappe à surface libre présentant un toit à quelques mètres sous la surface du sol, souvent à forte réactivité aux pluies)

ont une contamination très liée aux applications. La contamination des nappes superficielles est souvent modérée, de 0,1 à 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$, très variable dans le temps et dépendant étroitement des applications et des averses (Expertise scientifique collective, 2005; Baran et al., 2007).

Le suivi des concentrations en pesticides dans les milieux aquatiques est réalisé finement sur une période restreinte dans le cadre d'études visant à comprendre les mécanismes impliqués dans le transfert de pesticides mais il est surtout mis en place à plus long terme dans un cadre réglementaire.

I.1.3 La réglementation dans les eaux

Le suivi de la qualité des milieux aquatiques est une étape essentielle à la fois pour ce qui est de l'évaluation de l'état du milieu, de l'identification des causes de dégradation et aussi pour mesurer l'impact d'actions correctives. Un programme de surveillance des concentrations de pesticides dans les milieux aquatiques a été mis en œuvre pour soutenir la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). Celle-ci a été adoptée le 23 octobre 2000 (2000/60/EU) (CE, 2000) par le parlement européen. Elle a mis en place les bases d'une politique communautaire dans le domaine de l'eau, avec pour objectif de préserver et restaurer l'état des écosystèmes aquatiques. Cette directive, puis ses directives filles ont pour ambition d'imposer une obligation de retour à un « bon état » chimique et écologique des milieux aquatiques (initialement pour 2015 mais avec des dérogations en fonction des substances pour 2021 et 2027) en établissant des normes de qualité environnementale (NQE) dans le domaine de l'eau. En 2016, la proportion de substances avec un usage pesticide, parmi la liste de substances prioritaires à surveiller, est d'environ 60%.

Pour l'application de cette directive, un programme de surveillance a été établi pour permettre la classification de l'état des masses d'eau et suivre l'état chimique et l'état écologique notamment des eaux de surface. Ce programme comprend plusieurs types de contrôles (surveillance, opérationnel, enquête). Le contrôle de surveillance, réalisé au sein du RCS (Réseau de Contrôle et de Surveillance) et mis en place par les Agences de l'Eau est constitué d'environ 1500 sites de prélèvements répartis sur tout le territoire français. Les micropolluants, dont les pesticides, sont suivis 2 années par plan de gestion (de 6 ans) à raison d'une fréquence annuelle minimale de 12 échantillons par année pour les substances prioritaires dans l'eau. Lorsque certains paramètres sont problématiques (vis-à-vis du risque de non atteinte des objectifs), le contrôle opérationnel, réalisé au sein du RCO (Réseau de Contrôle Opérationnel), est mis en place de manière additive à raison de 4 prélèvements par an.

En complément, la directive 98/83/CE (Arrêté du 11 janvier 2007) fixe des valeurs de concentrations limites de pesticides pour les eaux brutes utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine. Pour les eaux brutes, toutes origines confondues, des valeurs de concentrations maximales de 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour chaque pesticide et 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le total des pesticides quantifiés doivent être respectées. Les limites de qualité fixées pour les eaux destinées à la consommation humaine sont de 0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour chaque résidu de pesticide individuel (à l'exception de quatre composés : l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore et l'époxyde d'heptachlore, avec une limite de 0,03 $\mu\text{g.L}^{-1}$) et 0,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le total des pesticides quantifiés (incluant les métabolites).

L'application de la DCE nécessite un réseau de surveillance important avec des techniques analytiques performantes, capables de détecter et de quantifier les substances prioritaires à des concentrations au moins inférieures aux tiers des NQE. Cependant, la représentativité temporelle relativement faible, (faible fréquence d'échantillonnage) ne paraît pas complètement adaptée au vue de la dynamique des concentrations en pesticides observées dans certains milieux. L'étape d'échantillonnage est donc un point essentiel pour garantir la fiabilité et la représentativité des résultats obtenus dans le cadre de ces réseaux de surveillance mais aussi dans le cadre d'études visant à comprendre les dynamiques de transfert des pesticides.

En complément des stratégies d'échantillonnage actives, reconnues au niveau réglementaire, des techniques passives apparaissent comme une alternative grâce à une meilleure représentativité temporelle.

I.1.4 Echantillonnage actif

L'échantillonnage d'eau consiste à isoler les molécules du milieu aquatique, classiquement par un prélèvement d'eau, pour ensuite les quantifier en laboratoire. L'échantillonnage « actif » regroupe les échantillonnages discrets ou continus nécessitant une intervention manuelle (prélèvement manuel) ou un apport d'énergie (préleveur automatique). Il existe différentes méthodes d'échantillonnage qui prennent en compte différemment les variations de contamination observées dans les milieux aquatiques (Figure 1) :

- **échantillonnage ponctuel** : prise d'un échantillon unique prélevé manuellement, à un instant t ;
- **échantillonnage automatisé asservi au temps** : échantillonnage à intervalles de temps fixe ;
- **échantillonnage automatisé asservi au volume passé** : échantillonnage à intervalles qui varient en fonction du volume d'eau transitant dans le cours d'eau ;
- **échantillonnage automatisé asservi au débit** : échantillonnage à intervalles qui varient en fonction du débit du cours d'eau.

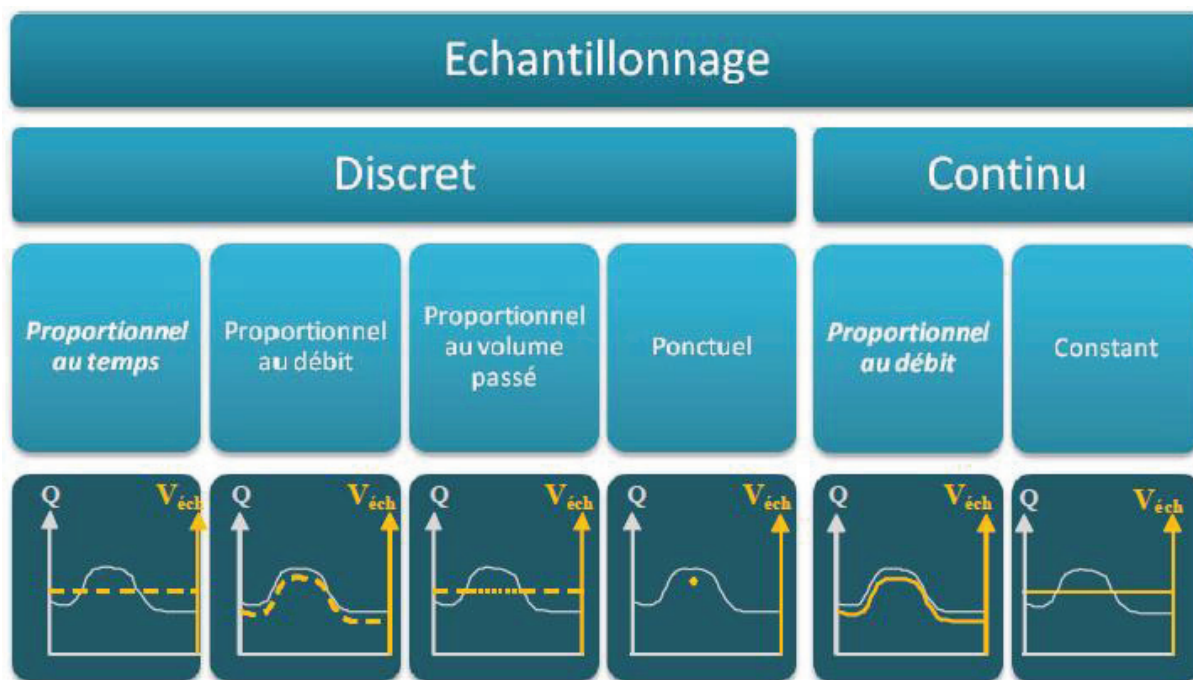


Figure 7 : Visualisation des différents méthodes d'échantillonnage « actifs ». L'axe des abscisses correspond au temps, Q représente le débit du cours d'eau et $V_{éch}$ est le volume échantillonné (adapté Ort et al. (2010) par Mazzella et al. (2011)).

L'échantillonnage ponctuel est réalisé principalement par un agent opérateur qui se déplace sur site pour prélever un volume d'eau défini, ce qui ne nécessite pas d'instrumentation du site de prélèvement. Il s'agit de la technique employée dans le cadre des réseaux de surveillance de la qualité des eaux en France.

Pour les autres stratégies d'échantillonnage, plus complexes à mettre en œuvre, il est indispensable de recourir à un préleveur automatique pour réaliser les prélèvements. A partir de plusieurs échantillons unitaires (quantité d'eau prélevée par un préleveur automatisé, à un instant t), il est possible d'avoir un échantillonnage plus ou moins fin du milieu en fonction des besoins de caractérisation. On choisira alors de combiner ou non, les échantillons unitaires, selon la donnée d'asservissement (temps, volume, débit) :

- **échantillons moyennés** : (ou échantillon composite) mélange de plusieurs échantillons unitaires.
- **échantillons fractionnés** : plusieurs échantillons unitaires prélevés sur le même site, sur un temps limité.

A l'heure actuelle, le prélèvement actif automatisé n'est pas utilisé par les réseaux de surveillance en raison de coûts trop importants mais aussi de contraintes techniques et logistiques (entretien, pannes, stabilité des échantillons, etc.) (Mazzella et al., 2011). Par ailleurs, malgré des efforts croissants du point de vue du nombre de mesures et de la quantité de molécules observées, la problématique de la représentativité de l'échantillonnage ponctuel pratiqué actuellement est régulièrement soulevée. Comme souligné dans les travaux (Ort et al., 2010), l'échantillonnage ponctuel peut se révéler problématique par rapport à l'hétérogénéité spatiale et temporelle des milieux aquatiques. Cette approche est souvent insuffisante pour

appréhender la dynamique de la contamination, notamment dans le cas d'événements fugaces (crues, rejets ponctuels, etc.) dans les petits bassins versants (Liger et al., 2012).

I.1.5 Influence de la stratégie d'échantillonnage

Du fait de la forte variabilité des transferts de pesticides vers les milieux aquatiques, le choix de la stratégie d'échantillonnage est déterminant, en particulier dans les petits cours d'eau plus réactifs (Liger et al., 2012; Jughans et al., 2014). La représentation la plus fidèle de la pollution en pesticides, et en particulier les pics de concentration en pesticides, est obtenue avec un échantillonnage fractionné à pas de temps très court. L'investissement en termes de moyens et de coûts est cependant trop important pour être mené régulièrement.

Des auteurs ont donc comparé les données obtenues avec les différentes stratégies d'échantillonnage à partir d'études détaillées. Par exemple, Jughans et al. (2014) ont calculé des concentrations en atrazine d'échantillons virtuels à partir d'échantillons unitaires (échantillons fractionnés selon le pas de temps de l'étude considérée) de trois cours d'eau (petit, moyen et grand). Les échantillons ponctuels correspondent à un échantillon unitaire arbitrairement relevé le premier lundi de chaque mois à 10h. Les échantillons composites sont des moyennés sur une semaine selon le pas de temps de l'échantillonnage unitaire de chaque étude. Ces données sont représentées sur la Figure 8 en fonction de la date d'échantillonnage avec le débit des cours d'eau. Pour le petit cours d'eau, les valeurs des prélèvements ponctuels sont, en moyenne, inférieurs d'un facteur 2,5 aux échantillons moyennés. Cette différence est comprise entre 1 et 2 pour les cours d'eau moyen pour disparaître complètement dans les grands cours d'eau. La capacité de la stratégie d'échantillonnage ponctuel à mettre en évidence la forte dynamique de la concentration en pesticides dans les petits cours d'eau est très faible.

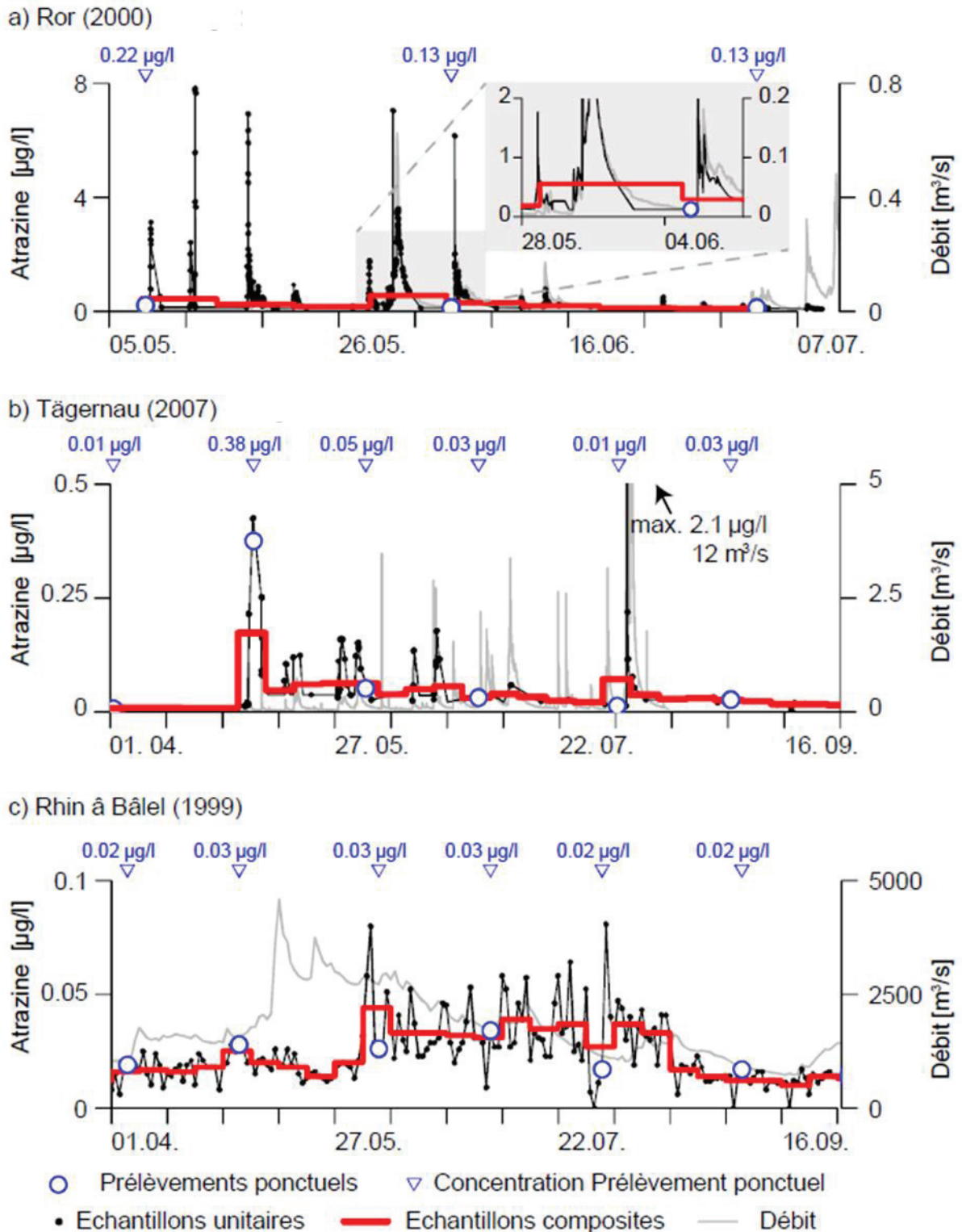


Figure 8 : Concentrations obtenues avec différentes stratégies d'échantillonnage dans a) un petit cours d'eau, b) un cours d'eau moyen et c) un grand cours d'eau. Données extraites de (Leu et al., 2005; Wittmer et al., 2010; Jughans et al., 2014).

Rabiet et al. (2010) et Liger et al. (2012) ont réalisé une comparaison similaire sur un petit cours d'eau d'un bassin viticole (La Morcille, Beaujolais, France) à l'échelle de plusieurs événements pluvieux, avec cette fois des données expérimentales pour tous les types d'échantillons. Pour deux pesticides (diuron et le dimétophose), des surestimations

importantes (jusqu'à un facteur 30) ont été constatées entre échantillons ponctuels et moyennés au temps (pas de temps de 3h30) en période de crues. Ainsi, les auteurs concluent, de façon similaire, que la stratégie d'échantillonnage ponctuel n'est pas adaptée pour les petits cours d'eau (Tableau 1). Il convient donc d'adapter la stratégie d'échantillonnage au milieu à étudier selon les avantages et inconvénient de chaque stratégie (Tableau 1) et les contraintes technico-économiques.

Tableau 1 : Récapitulatif des avantages et inconvénients de différentes stratégies d'échantillonnage actif : ponctuel, moyenné asservi au temps et moyenné asservi au volume (Liger et al., 2012).

Type d'échantillonnage	Avantages	Inconvénients
Ponctuel	- Facile à mettre en œuvre	- Interprétation hasardeuse des résultats en cas de fluctuation des concentrations
Moyenné asservi au temps	- Évaluation de l'exposition - Facile à mettre en œuvre	- Pas d'évaluation des flux - Les crues rapides peuvent ne pas être échantillonnées du tout
Moyenné asservi au volume	- Évaluation des flux - Bonne représentativité des événements hydrologiques	- Pas d'évaluation de l'exposition - Connaître le débit sur le site - Fixer le pas de prélèvement le plus finement possible (volume passé)

Une alternative à l'échantillonnage actif ponctuel, à faible représentativité temporelle, et à l'échantillonnage moyenné, exigeant en termes techniques, réside dans l'échantillonnage passif qui peut fournir une représentativité temporelle nettement améliorée (échantillonnage continu et constant, Figure 7) avec une mise en œuvre simple.

I.2 Echantillonnage passif

I.2.1 Présentation générale

Apparu il y a une trentaine d'année, l'échantillonnage passif est une technique basée sur la diffusion de molécules présentes dans le milieu échantillonné vers une phase réceptrice après passage d'une barrière de diffusion (couche limite d'eau, membrane). Le prélèvement par diffusion se poursuit jusqu'au retrait de l'échantillonneur passif (EP) du milieu d'exposition (Gorecki et al., 1999). Dans les milieux aquatiques, cette technique permet d'échantillonner la fraction de composés proche de la fraction dissoute qui traverse la membrane ou la phase réceptrice (limitation par la taille de leurs pores).

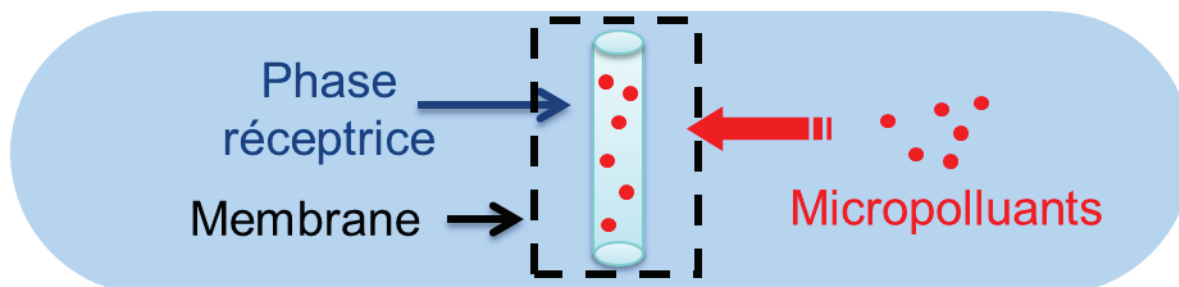


Figure 9 : Principe d'accumulation de micropolluants sur un échantillonneur passif.

Différents EP, avec ou sans membrane, sont actuellement développés, selon les caractéristiques physico-chimiques des composés ciblés. La phase réceptrice adsorbante ou

absorbante (réactifs chimiques, polymères, solides poreux,...) est choisie de façon à présenter une affinité avec les composés recherchés (Figure 9). Une grande variété de composés peut ainsi être échantillonnée (métaux, micropolluants organiques hydrophiles ou hydrophobes).

1.2.2 Principaux échantillonneurs passifs

Les échantillonneurs passifs développés à ce jour présentent une diversité importante en termes de formes, de principe de fonctionnement (régime d'accumulation et utilisation de membranes) et de gamme de polarité des molécules organiques captées. Ce dernier critère est lié principalement à la nature de la phase réceptrice employée. Les phases réceptrices des échantillonneurs passifs développés actuellement et les plus couramment utilisés sont répertoriées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Phases réceptrices et molécules captées par les échantillonneurs passifs les plus couramment utilisés pour les composés organiques.

Echantillonneur Passif	Phase réceptrice	Principales familles de molécules	Gamme de polarité ($\log K_{ow}$)	Membrane (seuil de coupure)	Référence
POCIS	Oasis® HLB	Substances pharmaceutiques et pesticides	0 - 4	PES (0,1 μm)	(Alvarez et al., 2004; Mazzella et al., 2007)
	ISOLUTE® EN+ (polystyrène-divinylbenzène) + Ambersorb 1500 (carbon) en ratio (80/20) dispersé sur S-X3 (Biobeads)	Pesticides	0 - 4	PES (0,1 μm)	(Alvarez et al., 2004)
Chemcatcher	Disque SDB RPS Empore™	Pesticides, substances pharmaceutiques	2 - 4	PES (0,2 μm)	(Kingston et al., 2000)
	Disque C18 Empore™ + n octanol	HAP, PCB	4 - 6	LDPE (10 Å°)	(Vrana et al., 2006b)
MESCO	PDMS	HAP, PCB, OCP	3 - 8	LDPE (10 Å°)	(Vrana et al., 2001)
Membrane PDMS				Aucune	(Rusina et al., 2010b)
SPMD	Trioléine	PCB, HAP, OCP et chlorobenzènes	> 3	LDPE (10 Å°)	(Huckins et al., 1990)
Membrane LDPE	LDPE	HAP, PCB, OCP	> 3	Aucune	(Booij et al., 2002)
Membrane POM	POM	PCB	-	Aucune	(Gschwend et al., 2011)

1.2.3 Principe de fonctionnement

L'échantillonnage passif repose sur le mécanisme de migration des composés depuis le milieu aqueux vers la phase réceptrice. Après diffusion dans l'eau, lorsque les composés arrivent au contact de la phase réceptrice ou d'une membrane, deux mécanismes interviennent : la sorption puis la diffusion.

1.2.3.1 Sorption

La sorption reflète le partage d'un composé entre une phase solide (phase réceptrice, membrane) et une phase liquide dans le cadre de l'échantillonnage passif en milieux aqueux. Les composés sont soustraits d'une phase pour aller vers l'autre grâce à une différence de potentiel chimique. Elle est basée sur des affinités physico-chimiques et met en jeu des équilibres thermodynamiques. Il est essentiel de distinguer deux types de sorption. L'adsorption, c'est-à-dire le partage d'un composé entre la surface d'une phase solide et une phase liquide et l'absorption qui inclut une partition du composé à l'intérieur de la phase solide. Ces deux notions sont souvent confuses, car certains matériaux solides mettent en jeu des phénomènes d'adsorption à l'intérieur de la phase solide car celle-ci possède une porosité interne. L'adsorption d'un composé sur un matériau est donc corrélée à la surface totale de la phase solide connue grâce à sa surface spécifique (surface externe et interne par unité de masse) et à sa masse alors que l'absorption est corrélée au volume de la phase solide.

L'affinité d'un composé pour les phases liquide et solide est caractérisée par un coefficient de partage (K), calculé comme le ratio des concentrations dans chacune des phases à l'équilibre thermodynamique.

Les interactions possibles entre un composé organique et la phase solide peuvent être de plusieurs types. Ce sont principalement des interactions « hydrophobes », des interactions par liaisons hydrogènes et des interactions de Van Der Waals (interaction électrique de faible intensité : Debye, Keesom et London) qui mettent en jeu des énergies de liaison différentes (Lorgeoux, 2008; Fontanille and Gnanou, 2014).

1.2.3.2 Diffusion

La diffusion d'une molécule dans une phase réceptrice correspond à son transport à l'intérieur de la phase solide et à sa vitesse de migration. Ce processus est influencé par les caractéristiques physico-chimiques du composé étudié ainsi que par la nature du matériau (phase réceptrice ou membrane).

Selon le type de sorption, la diffusion dans le matériau suit des mécanismes différents. Dans les matériaux adsorbants, les molécules migrent à l'intérieur des pores (macroporosité puis microporosité) et finissent par se fixer à la surface interne de l'adsorbant par réaction physique ou chimique. Dans les matériaux absorbants, tels que les polymères, les molécules migrent si leur volume est inférieur à celui des volumes libres entre les chaînes polymériques du matériau selon la théorie des volumes libres (Garcia et al., 2006). La diffusion de molécules est ainsi influencée par la taille et la fréquence des espaces vides rencontrés entre les chaînes du polymère.

1.2.3.2.1 Force motrice

La force motrice de ce transport est un gradient de concentration au sein de la phase solide. Selon la première loi de Fick (Éq. 1), le flux (J) d'un composé (z) dans la phase solide (s) est proportionnel au gradient de concentration (C) dans l'épaisseur (x) de la section traversée par le flux. Ce coefficient de proportionnalité est le coefficient de diffusion (D).

$$J_z = -D_{sz} \frac{\partial C_z}{\partial x} \quad \text{Éq. 1}$$

Ce flux peut également être exprimé par un coefficient de transfert de matière dans la phase solide (k_s). Le flux est alors proportionnel au gradient de concentration du composé z aux deux interfaces de la membrane (Éq. 2).

$$J_z = k_s(C_{z1} - C_{z2}) \quad \text{Éq. 2}$$

1.2.3.2.2 Coefficients de transfert

Dans le cas d'un gradient constant à travers la phase solide, le coefficient de transfert k_s est directement lié au coefficient de diffusion dans la phase solide (D_s) et à son épaisseur (δ_s) selon l'Éq. 3.

$$k_s = \frac{D_s}{\delta_s} \quad \text{Éq. 3}$$

Les équations de diffusion d'un composé à travers la phase solide sont également appliquées à la diffusion dans le milieu aqueux. Un modèle de film est alors considéré qui fait intervenir la notion de couche limite de diffusion dans l'eau. La couche limite d'eau, d'épaisseur (δ_w), correspond à un film d'eau « immobile » à l'interface entre la phase solide et le milieu aqueux. L'épaisseur de cette interface dépend de la géométrie de l'EP mais aussi de la turbulence de l'écoulement dans le milieu, elle peut varier de 10 μm à 1 mm (Huckins et al., 2006). L'épaisseur de la couche limite diminue avec l'augmentation de la vitesse de courant (Huckins et al., 2006).

Pour un système composé d'une phase solide immergée en milieu aqueux, on pourra donc exprimer le flux diffusif grâce à un coefficient de transfert de masse global (k_0). L'inverse du coefficient correspond à la somme des résistances de transfert de masse pour chaque compartiment (Lorgeoux, 2008; Morin, 2013), il est défini par l'Éq. 4 :

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_s \times K_{sw}} \quad \text{Éq. 4}$$

avec k_w le coefficient de transfert dans la couche limite d'eau et K_{sw} le coefficient de partage d'un composé entre la phase solide et aqueuse.

Des termes de résistance additionnels peuvent être pris en compte dans l'Éq. 4 pour les géométries d'échantillonneurs complexes comme la présence d'une membrane (k_m) ou d'un biofilm (k_b) limitant la diffusion jusqu'à la phase réceptrice.

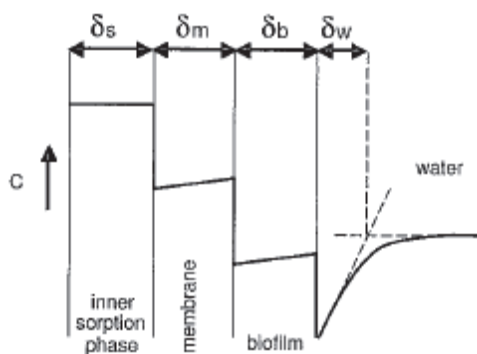


Figure 10 : Distribution des concentrations de l'eau vers l'intérieur du SPMD. Le trait noir en gras indique l'évolution de la concentration dans les différents compartiments avec δ l'épaisseur de chaque couche (Booij et al., 2006).

I.2.3.2.3 Phénomène de contrôle limitant

Selon les valeurs respectives de chacun des termes de la somme, c'est la diffusion dans l'eau ou dans la phase solide qui limite le transfert d'un composé dans l'ensemble du système. Ainsi, pour un EP à phase réceptrice hydrophobe, le transfert de composés organiques hydrophiles est limité par l'hydrophobicité de la phase réceptrice. En revanche, le transfert de composés hydrophobes, rapide à travers le matériau, est fortement affecté par l'épaisseur de la couche limite d'eau.

L'accumulation d'un composé dans un échantillonneur passif sera donc contrôlée par la couche limite d'eau (WBLC : « Water Boundary Layer Control »), par la membrane/phase réceptrice (MC : « Membrane Control ») ou par les deux. Tcaciuc et al. (2015) ont récemment défini le contrôle de l'accumulation par la couche limite d'eau si le critère théorique suivant est respecté :

$$\frac{\delta_w}{D_w} \gg \frac{V_s}{AD_s K_{sw}} \quad \text{Éq. 5}$$

Avec V_s le volume de la phase solide et A l'aire de la phase solide en contact avec l'eau.

Cette équation est cependant difficile à utiliser car elle nécessite de connaître l'épaisseur de la couche limite d'eau δ_w qui n'est pas mesurable expérimentalement. Il existe donc plutôt des relations empiriques pour décrire le changement de régime d'accumulation. Le changement de contrôle est défini en pratique par une valeur seuil de K_{sw} .

I.2.4 **Modèle théorique**

L'évolution de la quantité d'une molécule d'intérêt (un analyte) dans une phase réceptrice est décrite par une cinétique d'échange d'ordre 1 à condition que les échanges soient isotropes, c'est-à-dire que l'élimination de l'analyte doit s'effectuer de manière identique à son accumulation. La sorption d'un analyte est donc supposée proportionnelle à sa concentration dans l'eau alors que sa désorption est proportionnelle à sa concentration dans la phase solide (Éq. 6) :

$$\frac{dC_s}{dt} = k_u C_w - k_e C_s \quad \text{Éq. 6}$$

avec C_s la concentration de l'analyte dans la phase solide, C_w la concentration de l'analyte dans le milieu aqueux, k_u sa constante d'accumulation et k_e sa constante d'élimination. L'Éq. 6 admet que les constantes de vitesse sont indépendantes de la concentration en analytes dans l'eau. La solution générale de l'équation cinétique d'ordre 1 (Éq. 6) en considérant que C_w ne varie pas en fonction du temps, est donnée par l'Éq. 7 :

$$C_s(t) = \frac{m_s(t)}{V_s} = C_0 + (C_w K_{sw} - C_0) \cdot [1 - \exp(-k_e t)] \quad \text{Éq. 7}$$

avec C_0 la concentration en analyte présent dans l'EP avant exposition, m_s la masse de d'analyte accumulé dans la phase réceptrice, V_s le volume de la phase réceptrice et le coefficient de partage entre la phase solide et aqueuse (K_{sw}). Les concentrations sont exprimées en unité de masse ou de volume en fonction du mécanisme principal de sorption (adsorption en masse et absorption en volume). Certains auteurs font ainsi référence à une masse de phase réceptrice et d'autres à un volume.

Le K_{sw} représente le coefficient de partage à l'équilibre (I.2.3.1) de l'analyte entre l'EP et l'eau et il exprimé, soit comme le ratio des concentrations à l'équilibre entre les deux phases, soit comme le ratio des constantes d'accumulation et d'élimination d'un composé :

$$K_{sw} = \frac{C_s(eq)}{C_w(eq)} = \frac{k_u}{k_e} \quad \text{Éq. 8}$$

La constante d'élimination (k_e) dépend des caractéristiques et des propriétés de la phase réceptrice :

$$k_e = \frac{k_0 A}{K_{sw} V_s} = \frac{R_s}{K_{sw} V_s} \quad \text{Éq. 9}$$

avec k_0 le coefficient de transfert de masse global du composé. V_s et A correspondent respectivement au volume et à l'aire de la phase réceptrice. R_s représente le taux d'échantillonnage de l'EP. Ce taux représente le volume d'eau épuré par l'EP par unité de temps pour un composé donné. Pour un EP exempt d'analyte avant exposition, l'Éq. 7 se simplifie ainsi :

$$C_s = C_w K_{sw} (1 - \exp(-k_e t)) \quad \text{Éq. 10}$$

La cinétique d'accumulation d'analytes dans un EP monophasique exposé *in situ* est représentée sur la Figure 11.

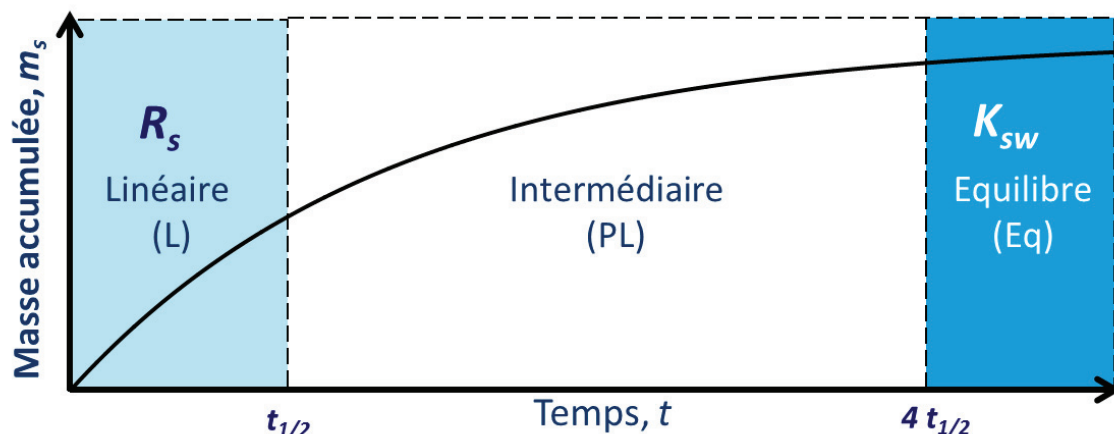


Figure 11 : Représentation schématique des régimes d'accumulation dans un EP (L : linéaire, PL : pseudo-linéaire (ou intermédiaire) et Eq : équilibre).

Le $t_{1/2}$ (j) représente la durée nécessaire pour atteindre la moitié de la concentration à l'équilibre. Il est égal à :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_e} = \frac{\ln 2 \times K_{sw} V_s}{R_s} \quad \text{Éq. 11}$$

Le profil général de sorption est caractérisé par 3 régimes. Une phase d'accumulation linéaire (L) pendant laquelle l'EP est dit « intégratif » puisqu'il prend en compte les variations de concentrations du milieu d'exposition avec une élimination négligeable des analytes déjà accumulés. Pendant cette période, où t est inférieure à $t_{1/2}$, l'Éq. 10 se simplifie :

$$m_s(t) = C_w R_s t \quad \text{Éq. 12}$$

Le second régime, entre $t_{1/2}$ et $4 t_{1/2}$, correspond à une phase intermédiaire, un régime pseudo-linéaire (PL), où l'accumulation n'est plus linéaire et où l'équilibre n'est pas encore atteint. La troisième phase d'accumulation, après $4 t_{1/2}$, se caractérise par l'atteinte de l'état d'équilibre (Eq) entre l'échantillonneur passif et le milieu à échantillonner.

Une calibration de l'EP permet de déterminer le régime d'accumulation par détermination du $t_{1/2}$ (Éq. 11) ainsi que R_s , k_e et K_{sw} si on se rapproche de l'état d'équilibre. Dans cette optique, pendant une calibration, il est indispensable de suivre la quantité d'analytes accumulée au cours du temps et d'assurer la stabilité de leur concentration dans l'eau.

1.2.5 Systèmes de calibration

L'objectif de la calibration au laboratoire est d'établir des cinétiques d'échange des contaminants entre l'eau et l'EP afin de déterminer les constantes cinétiques d'échange R_s , k_e et K_{sw} . Selon les composés ciblés, les taux d'échantillonnage peuvent dépendre des conditions environnementales telles que la température (Booij et al., 2003), 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 EP. Deux types de systèmes d'étalonnage sont utilisés pour établir les cinétiques d'échanges :

- calibration en débit continu ou mode dynamique ;
- calibration en mode statique.

Le but de ces deux systèmes est de maintenir une concentration en micropolluants constante dans l'eau afin de calibrer les EP, mais le principe de maintien diffère selon le système.

Le principe du premier mode de calibration est basé sur un approvisionnement constant en eau fraîchement contaminée dans la cuve d'exposition des EP. La solution contaminée en analytes est pompée vers une enceinte où l'homogénéisation de la phase aqueuse a lieu afin d'obtenir une concentration dans l'eau constante. Le flux d'entrée du compartiment d'exposition des EP (canaux) doit ensuite être régulé afin de contrôler les conditions hydrodynamiques. Ce type de système permet de se rapprocher des conditions hydrodynamiques réelles par simulation d'un courant d'une rivière et de réaliser des calibrations sur de longues périodes avec une concentration stable en pesticides. Cependant ce système nécessite la mise en œuvre d'un volume d'eau et de contaminants importants (en général quelques centaines de litres d'eau). Le réglage des débits de pompage du système est également une étape complexe pour fixer la concentration désirée en contaminants. Ce type de système génère un encombrement spatial important et requiert un système d'évacuation adapté pour l'eau contaminée (Prokes et al., 2010; Vermeirssen et al., 2012).

Le second mode de calibration est le plus utilisé actuellement car il est plus facile à mettre en place. Il consiste à positionner les EP dans un réservoir d'eau agité (table ou mobile d'agitation). La concentration constante en contaminants est assurée, soit par un renouvellement ponctuel mais régulier (quelques heures à une journée) de l'eau du réservoir (Vrana et al., 2005), soit par l'utilisation d'une source de contaminants qui se diffusent continuellement dans le réservoir d'eau (Rusina et al., 2010b). La technique du renouvellement d'eau régulier est contraignante car elle requiert une présence quotidienne et elle consomme beaucoup d'eau et de contaminants. Elle est particulièrement adaptée pour les contaminants hydrophiles stables qui ne s'adsorbent pas sur les parois du système. Pour l'autre méthode employant une source diffuse de contaminants, une modélisation des cinétiques d'échanges est souvent nécessaire pour calculer la quantité de contaminants à introduire dans le système de calibration. Il faut déterminer les concentrations des solutions de dopage et le ratio de source diffuse par rapport au volume d'eau du système. Cette dernière méthode est particulièrement adaptée pour la calibration avec des composés hydrophobes peu solubles dans l'eau car l'adsorption sur le système est compensée par la désorption de la source diffuse.

La nature des matériaux composant le système de calibration est un point crucial de la conception pour limiter la sorption des contaminants dans le système. Parmi les matériaux préconisés, l'acier inoxydable est à privilégier au téflon en raison de son coût (Di Carro et al., 2014).

Des études récentes (Booij and Tuca, 2015; Tcaciuc et al., 2015) ont souligné l'impact du ratio de volume entre l'eau et l'échantillonneur passif sur les cinétiques d'accumulation des composés hydrophobes. Dans le cas de calibrations en mode statique dans de faibles volumes, l'équilibre est atteint plus rapidement car la masse de contaminant transférée d'une phase à

l'autre pour atteindre l'équilibre est faible. De plus, l'équilibre serait atteint plus vite car il résulte simultanément de l'appauvrissement de la phase aqueuse et de l'enrichissement dans la phase réceptrice.

Cette affirmation induit une surestimation des constantes d'élimination k_e par rapport au milieu naturel lorsqu'elles sont calculées avec l'Éq. 9. Les auteurs recommandent donc d'utiliser les équations suivantes (Tableau 3) selon les caractéristiques du système et des composés échantillonnés :

Tableau 3 : Equations des constantes d'élimination k_e , selon les caractéristiques du système de calibration.

Condition d'application	Milieu naturel et calibration statique avec : $V_w \gg K_{sw}V_s$	Calibration statique générale	Calibration statique avec : $V_w \ll K_{sw}V_s$
Equations	$k_e \approx \frac{R_s}{K_{sw}V_s}$ Éq. 9	$k_e = \left(1 + \frac{K_{sw}V_s}{V_w}\right) \frac{R_s}{K_{sw}V_s}$ Éq. 13	$k_e \approx \frac{R_s}{V_w}$ Éq. 14

L'Éq. 13 est applicable dans toutes les conditions alors que les Éq. 9 et Éq. 14 sont des approximations. Une mauvaise estimation des k_e , d'un facteur $\left(1 + \frac{K_{sw}V_s}{V_w}\right)$ est possible si les conditions des approximations ne sont pas respectées. Ce biais est particulièrement important pour les composés hydrophobes avec des membranes polymériques (LDPE, élastomère de silicone) (K_{sw} élevés). Compte tenu de tous ces éléments, le choix des caractéristiques du système d'étalonnage est primordial pour calculer des constantes de calibration tout en maîtrisant facilement les paramètres comme la constance de la concentration, la température ou la vitesse de courant.

1.2.6 Calcul de la concentration dans le milieu d'exposition et de son incertitude

La détermination des paramètres R_s et K_{sw} par calibration permet le calcul de la concentration d'un polluant dans le milieu aquatique. Lorsque le composé est accumulé dans le régime linéaire sur un temps long, sa réponse vis-à-vis de l'outil est qualifiée de lente. L'accumulation en régime linéaire permet l'intégration de pics de contamination puisque le R_s ne varie pas en fonction de la concentration dans le milieu aquatique (Kot et al., 2000; Mazzella et al., 2007). La concentration moyenne sur la durée d'exposition est dénommée « TWAC » pour « Time Weighted Average Concentration » et est donnée par l'Éq. 15 :

$$TWAC = \frac{m_s}{R_s t} \quad \text{Éq. 15}$$

Si le régime d'accumulation de l'analyte sur la période d'exposition des EP est qualifié de pseudo-linéaire, l'échantillonnage devient partiellement intégratif dans le temps puisqu'il y a simultanément une accumulation et une élimination des composés de la phase réceptrice. La concentration calculée n'est pas représentative de toute la période d'échantillonnage au sens strict. La concentration moyenne en composé dans le milieu est alors donnée par l'Éq. 16 :

$$C_w(in\ situ) = \frac{m_s}{V_s K_{sw} \left[1 - \exp\left(-\frac{R_s t}{V_s K_{sw}}\right) \right]} \quad \text{Éq. 16}$$

Enfin, une fois l'équilibre atteint, l'EP ne tient plus compte des événements épisodiques qui ont eu lieu au cours de l'exposition. Il fournit une information ponctuelle et reflète la concentration dans l'eau au moment de son retrait. Dans ce cas, le calcul de concentration se détermine avec l'Éq. 17 :

$$C_w\ eq(in\ situ) = \frac{m_s(eq)}{V_s K_{sw}} \quad \text{Éq. 17}$$

L'évaluation de la concentration pour chacun des trois régimes dans le milieu d'exposition est associée à une incertitude de calcul qui repose sur trois sources d'erreurs :

- la détermination de la masse accumulée (m_s) sur l'EP qui est proche de l'erreur analytique ;
- la mesure des caractéristiques de l'EP à savoir son volume (V_s) (ou sa masse) ;
- la détermination des constantes de calibration R_s et K_{sw} .

L'erreur associée au temps d'exposition (t) peut être considérée comme négligeable car c'est une donnée renseignée de manière précise lors du déploiement et du retrait d'un EP. Ainsi à chaque régime d'accumulation est associée une formule de calcul d'incertitude présentée dans le Tableau 4.

Le calcul de concentration en régime intermédiaire ou pseudo-linéaire est potentiellement associé à une plus forte incertitude car il est dépendant de toutes les sources d'erreurs. En effet, les termes B et C de cette équation (Éq. 19) sont directement proportionnels à la masse de composé accumulée sur l'EP ce qui peut générer des coefficients de variation supérieur à 1000% pour les composés fortement accumulés en régime pseudo-linéaire. De plus, la formule exacte est trop complexe pour être mise en œuvre simplement. Ainsi, une équation de calcul simplifiée est proposée pour le régime pseudo-linéaire (Éq. 20) par analogie avec les équations de calcul des régimes linéaire et équilibre en prenant en compte toutes les sources d'erreurs.

Tableau 4 : Equations de calcul des incertitudes sur la concentration dans l'eau selon le régime d'accumulation de l'échantillonneur passif.

Régime d'accumulation	Equations	
Linéaire	$\frac{\sigma_{TWA}}{C_w(in\ situ)} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{m_s}}{m_s}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{R_s}}{R_s}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_t}{t}\right)^2}$	Éq. 18
Pseudo-linéaire exacte	$\frac{\sigma_{C_w(in\ situ)}}{C_w(in\ situ)} = \sqrt{(a\sigma_{m_s})^2 + (b\sigma_t)^2 + (c\sigma_{R_s})^2 + (d\sigma_{K_{sw}})^2 + (e\sigma_{V_s})^2}$ $a = \frac{1}{V_s K_{sw} \left[1 - \exp\left(-\frac{R_s t}{V_s K_{sw}}\right)\right]}$ $b = \frac{-m_s R_s \exp\left(\frac{R_s t}{V_s K_{sw}}\right)}{V_s^2 K_{sw}^2 \left[\exp\left(\frac{R_s t}{V_s K_{sw}}\right) - 1\right]^2}$ $c = \frac{-m_s t \exp\left(\frac{R_s t}{V_s K_{sw}}\right)}{V_s^2 K_{sw}^2 \left[\exp\left(\frac{R_s t}{V_s K_{sw}}\right) - 1\right]^2}$ $d = \frac{m_s t R_s \exp\left(-\frac{R_s t}{V_s K_{sw}}\right)}{V_s^2 K_{sw}^3 \left[1 - \exp\left(-\frac{R_s t}{V_s K_{sw}}\right)\right]^2} - \frac{m_s}{V_s K_{sw}^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{R_s t}{V_s K_{sw}}\right)\right]}$ $e = \frac{m_s t R_s \exp\left(-\frac{R_s t}{V_s K_{sw}}\right)}{V_s^3 K_{sw}^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{R_s t}{V_s K_{sw}}\right)\right]^2} - \frac{m_s}{V_s^2 K_{sw} \left[1 - \exp\left(-\frac{R_s t}{V_s K_{sw}}\right)\right]}$	Éq. 19
Pseudo-linéaire simplifiée	$\frac{\sigma_{C_w(in\ situ)}}{C_w(in\ situ)} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{m_s}}{m_s}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{R_s}}{R_s}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{K_{sw}}}{K_{sw}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{V_s}}{V_s}\right)^2}$	Éq. 20
Equilibre	$\frac{\sigma_{C_w\ eq(in\ situ)}}{C_w(in\ situ)} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{m_s}}{m_s}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{K_{sw}}}{K_{sw}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{V_s}}{V_s}\right)^2}$	Éq. 21

1.2.7 Influence du format de l'échantillonneur passif

Les cinétiques d'accumulation des EP peuvent être contrôlées en changeant la forme et la taille des échantillonneurs passifs (Belles et al., 2016). Le ratio de l'aire sur le volume de l'EP définit le temps d'atteinte de l'équilibre. Il est illustré sur la Figure 12 : plus ce ratio est petit, plus il va falloir de temps pour atteindre l'équilibre. Les ratios faibles sont privilégiés pour les EP intégratifs alors que les ratios élevés sont préférés pour les EP fonctionnant à l'équilibre.

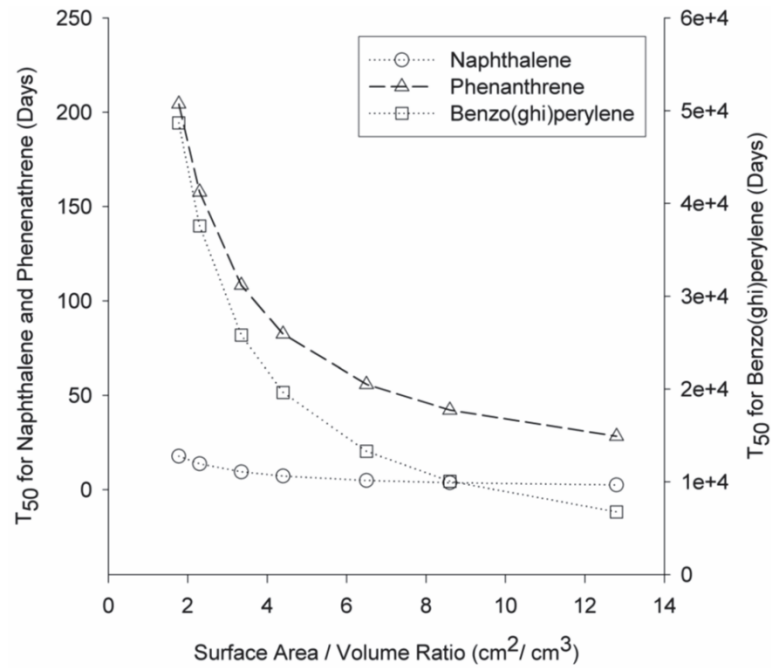


Figure 12 : Relation entre le ratio de l'aire sur le volume et le temps d'atteinte du demi équilibre ($t_{1/2}$ ou t_{50}) pour le naphthalène (○), le phénanthrène (Δ), et le benzo(ghi)perylène (□) dans un EP à base de PDMS (White, 2005).

1.2.8 Prise en compte des facteurs environnementaux dans le calcul de concentration

Les facteurs environnementaux peuvent influencer sur les cinétiques d'accumulation des composés dans un échantillonneur passif. Les trois principaux facteurs sont la température, la vitesse de courant, la salinité (en milieu marin) et le « biofouling » (développement de biofilm et d'algues à la surface des objets immergés).

La vitesse de courant va modifier le coefficient de transfert d'un composé hydrophobe qui est principalement influencé par la diffusion dans l'eau. L'accumulation de ces composés hydrophobes est favorisée à vitesse de courant élevée, lorsque l'épaisseur de la couche limite d'eau est plus faible (Vrana et al., 2006a; Vrana et al., 2007; Assoumani et al., 2014a; Tcaciuc et al., 2015).

Pour des EP exposés sur de longues périodes (> 1 mois), un « biofouling » important peut apparaître en surface de l'EP, ce qui va influencer sur la diffusion des molécules vers la phase réceptrice. Comme une barrière physique supplémentaire est présente, un terme de résistance doit être ajouté à l'Éq. 4 comme illustré dans l'Éq. 22. Les taux d'échantillonnage (R_s) (Éq. 9) sont modifiés au cours de la durée d'exposition avec la croissance du biofilm.

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_{biofilm}K_{biofilmw}} + \frac{1}{k_s \times K_{sw}} \quad \text{Éq. 22}$$

Le biofouling peut également entraîner la biodégradation des composés fixés sur les membranes ou phases réceptrices (Mazzella et al., 2011).

La température est la composante principale de la relation de van't Hoff. Cette équation de thermodynamique relie la variation d'une constante d'équilibre en fonction de la température

d'une réaction chimique (adsorption ou absorption en échantillonnage passif) à l'énergie mise en jeu lors de celle-ci.

Les détails des effets de ces quatre facteurs varient selon le type d'EP (I.2.2). Ils sont reportés plus précisément pour les EP à base d'élastomère de silicone au paragraphe I.4.2.3. Cependant, les différentes méthodes permettant de corriger ou limiter l'influence de la variation de ces paramètres sont communes aux différents EP et sont présentés dans le paragraphe suivant.

I.2.8.1 Approche de correction par « Performance Reference Compound »

L'approche Performance Reference Compound (PRC) (Huckins et al., 2002; Mazzella et al., 2010) est généralement mise en œuvre pour tenter de compenser l'influence des facteurs environnementaux cités ci-dessus sur les cinétiques d'accumulation.

Les conditions environnementales présentes *in situ* peuvent varier au cours du temps et sont parfois difficiles à reproduire en laboratoire pendant une calibration. Ces différences peuvent entraîner une variabilité sur les taux d'échantillonnage déterminés pour un même analyte et engendrent un biais dans les calculs de concentrations moyennes de micropolluants dans l'eau.

Les PRC sont des substances au comportement similaire aux composés cibles. Ce sont généralement des analogues deutérés des polluants recherchés que l'on concentre sur la phase réceptrice des EP avant exposition *in situ*. Ils sont ainsi absents du milieu analysé et n'interfèrent pas analytiquement. L'élimination des PRC doit s'effectuer de manière identique (échange isotrope) à l'accumulation des éléments ciblés sur la phase réceptrice de l'EP (Figure 13).

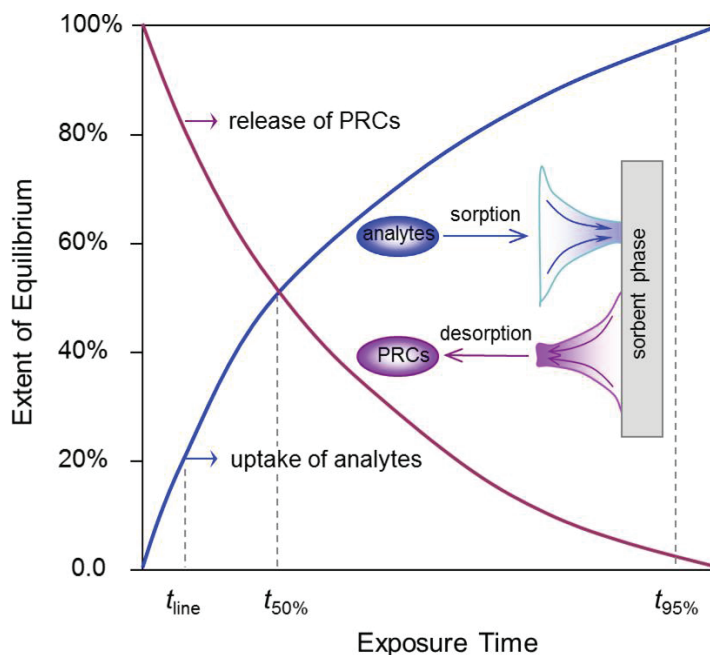


Figure 13 : Accumulation d'un analyte et désorption associée du PRC de la phase réceptrice d'un EP selon un processus de transfert de masse isotrope (Liu et al., 2013).

D'après cette contrainte cinétique d'échange isotrope (Figure 13), la masse de PRC présente sur un EP évolue selon l'Éq. 23 obtenue par simplification de l'Éq. 7.

$$m_{sPRC}(t) = m_0 \exp(-k_{ePRC}t) \quad \text{Éq. 23}$$

La masse initiale de PRC présente sur un EP étant connue (m_0), la constante d'élimination, k_e , peut être déterminée en laboratoire ($k_{e,PRC,cal}$) pendant la phase de calibration et en milieu naturel ($k_{e,PRC,insitu}$) lors du déploiement de l'EP par détermination de la masse de PRC restante (m_{sPRC}). Un facteur d'ajustement EAF (Environmental Adjustment Factor) est ensuite calculé :

$$EAF = \frac{k_{e,PRC,insitu}}{k_{e,PRC,cal}} \quad \text{Éq. 24}$$

Ce facteur permet de corriger le taux d'échantillonnage *in situ* des analytes selon :

$$Rs_{corr} = EAF \times Rs_{cal} \quad \text{Éq. 25}$$

avec Rs_{cal} le taux d'échantillonnage déterminé par calibration en laboratoire et Rs_{corr} le taux d'échantillonnage *in situ* corrigé.

Il est communément admis que 20 à 80 % de la quantité initiale de PRC présente sur un EP doit être désorbée pendant la durée de son exposition afin de permettre une détermination fiable du facteur d'ajustement (Huckins et al., 2002; Mazzella et al., 2010).

Une autre approche PRC de correction des données de calibration a été mise en œuvre sur des membranes en silicone et en LDPE. Celle-ci repose sur l'existence d'une corrélation non linéaire faisant intervenir le Rs entre la fraction retenue en PRC ($f = m_{s,PRC}/m_0$) sur l'EP et les propriétés chimiques d'une famille de molécules telles que la masse molaire, le K_{ow} ou le K_{sw} (Booij and Smedes, 2010). Ainsi l'utilisation de plusieurs PRC aux propriétés chimiques différentes permet de déterminer des Rs_{insitu} par régression non linéaire. Cependant, cette approche de correction est limitée à des composés hydrophobes de familles restreintes (PCB et HAP) dont les propriétés moléculaires sont proches et dont l'accumulation est contrôlée par la couche limite d'eau (WBLC).

1.2.8.2 Calibration *in situ*

La calibration d'EP *in situ* permet, en théorie, de fournir des paramètres Rs et K_{sw} plus justes que ceux déterminés en laboratoire car tous les paramètres environnementaux sont intégrés dans les constantes déterminées (vitesse du courant, température, présence de matière organique naturelle,...). L'utilisation de PRC devient ainsi facultative voire inutile. Cette méthode de calibration doit cependant être mise en place pour chaque campagne de terrain et pour chaque type d'eau rencontré (une calibration par rivière). Les moyens techniques et opérationnels importants à mettre en œuvre rendent cette calibration fastidieuse, ce qui explique sa rareté dans la littérature. De plus, les paramètres de calibration ne peuvent être obtenus que pour des composés présents dans le milieu de calibration et il est souhaitable que la concentration des composés soit stable pendant la période d'exposition. Ce dernier point est particulièrement difficile à respecter dans les petits cours d'eau (Figure 6).

1.2.9 Stratégies d'utilisation des échantillonneurs passifs

Les types d'information délivrés par les EP peuvent être de différentes natures et il convient d'avoir une problématique spécifique identifiée avant de recourir à l'utilisation de tels outils. Dans la littérature, on retrouve beaucoup de références aux termes « qualitatif », « semi-quantitatif » et « quantitatif ». Le premier et le dernier terme sont parfaitement définis mais le terme « semi-quantitatif » est une notion vague qui est employée pour des approches différentes (comparaison spatiale ou temporelle ou quantification non corrigée de l'influence de facteurs environnementaux). De plus ce terme a une connotation négative (« quantification approximative ») qui porte préjudice à l'utilisation des EP notamment dans un cadre réglementaire.

Nous proposons donc de clarifier dans la suite les différentes approches pour l'utilisation des données obtenues avec des EP. Chaque approche nécessite la sélection préalable d'un EP avec une phase réceptrice adaptée à la nature des contaminants recherchés.

1.2.9.1 Approche qualitative

L'utilisateur cherche à identifier la nature de contaminants présents dans le milieu aquatique en indiquant leur présence ou absence par rapport à un critère de détection.

Une identification la plus exhaustive possible des contaminants présents dans le milieu nécessitera la mise en œuvre de plusieurs EP. Une approche analytique ciblée (ou non-ciblée) doit être adaptée aux contaminants recherchés en considérant uniquement l'identification des contaminants. Les critères de détection et en particulier la limite de détection de chaque molécule sont propres à la technique analytique mais aussi à l'EP en considérant la durée d'exposition et les constantes d'accumulation.

1.2.9.2 Approche comparative

Un utilisateur souhaite mettre en évidence une différenciation spatiale ou temporelle de la contamination à une échelle géographique ou temporelle limitée (e.i. un petit bassin versant ou une saison). Cette approche nécessite la détermination au minimum de la quantité de contaminants ciblés accumulés sur la phase réceptrice de l'EP. La comparaison de quantités accumulées, pour une même molécule, entre différents sites ou périodes d'exposition des EP peut ainsi être menée avec des EP de même type et un temps d'exposition identique. Cependant cette approche est restreinte à des milieux aquatiques dont les caractéristiques physico-chimiques restent proches pour limiter l'influence des paramètres environnementaux sur l'accumulation des composés. Il est d'ailleurs suggéré d'enregistrer des métadonnées telles que la température, la vitesse de courant pour vérifier les points précédents. Cette approche comparative ne peut pas être menée avec des molécules différentes car leur affinité par la phase réceptrice est différente.

1.2.9.3 Approche quantitative

L'utilisateur cherche à déterminer la concentration des contaminants présents dans le milieu aquatique sur la période d'exposition de l'EP. Cette approche nécessite l'utilisation de constantes de calibration de l'EP, déterminées expérimentalement ou publiées dans la littérature

pour chaque contaminant, pour calculer la concentration dans le milieu aquatique à partir de quantité de contaminant accumulée par l'EP.

Une approche quantitative précise avec intégration de la variabilité temporelle n'est possible que pour des contaminants dont le régime d'accumulation est qualifié de linéaire ou d'intégratif. Cependant le mode de détermination des données de calibration est très variable dans la littérature pour les différents EP, ce qui conduit à une variabilité d'un facteur 2 dans le calcul de concentration (Poulier et al., 2014). De plus, la prise en compte des facteurs environnementaux par une approche PRC ou autre n'est pas systématique. Nous pouvons ainsi différencier trois niveaux de prise en compte des biais environnementaux qui peuvent générer un biais sur la concentration calculée et n'autorise pas les mêmes comparaisons. Ce classement en niveaux est inspiré de celui utilisé en « Non-target screening » (Schymanski et al., 2015):

- **Niveau 1** : Correction du biais environnemental avec une approche PRC (ou autre calcul qui prend en compte l'influence des conditions environnementales au cours de la période d'exposition) ;
- **Niveau 2** : Correction du biais environnemental global avec des données d'une calibration *in situ* (mais pas de correction spécifique à chaque période d'exposition);
- **Niveau 3** : Pas de correction des facteurs environnementaux mais enregistrement de métadonnées sur chaque période d'exposition telles que la température ou la vitesse de courant pour se placer dans les bonnes conditions d'applicabilité des constantes de calibration de laboratoire utilisées.

Ainsi, plus le niveau est faible, plus le biais sur la concentration calculée en milieu naturel est théoriquement faible. Le changement de niveaux pour l'approche quantitative est généralement croissant en fonction du nombre de travaux et d'années de recherche sur un type d'EP.

L'approche quantitative présente de nombreux avantages. Elle permet une comparaison simple de niveaux de concentration entre contaminants en plus d'une différenciation spatiale ou temporelle de l'évolution des concentrations de contaminants entre sites ou entre périodes. De plus, les concentrations calculées par différents types d'EP et pour différents temps d'exposition peuvent être plus facilement comparées.

1.2.10 Avantages, limites et verrous de l'échantillonnage passif

Les échantillonneurs passifs présentent des avantages conséquents comparativement aux stratégies d'échantillonnage d'eau ponctuelles et moyennées dans le temps mais il existe des limites associées à cette technique. Pour illustrer ce propos, nous nous basons sur les travaux de synthèse effectués par Mazzella et al. (2011) sur les avantages, inconvénients et verrous scientifiques existants pour l'application des EP dans un cadre réglementaire qui sont consignés et réévalués dans le Tableau 5. Nos travaux ont ainsi pour objectif de lever certaines limitations et éclaircir des verrous techniques identifiés.

La spécificité d'un EP par classe de contaminants est grandement déterminée par la nature de la phase réceptrice mais aussi par celle de la membrane. Ainsi pour l'EP Chemcatcher,

plusieurs combinaisons de phases réceptrices et membranes ont été adaptées pour échantillonner une large gamme de micropolluants lors de co-déploiement de plusieurs EP (Charriau et al., 2016). Des versions alternatives du POCIS traditionnel (POCIS-like) sont également étudiées comme l'utilisation d'une membrane en nylon (plus poreuse que le PES) (Belles et al., 2014), l'utilisation de phases SPE « mixed-mode » (Fauvelle et al., 2012) ou d'autres phases réceptrices à base de solide naturel poreux pour coupler l'échantillonnage de métaux et de micropolluants organiques (Ansanay-Alex, 2013). Nous avons préféré une stratégie d'échantillonnage reposant sur le déploiement d'une seule phase réceptrice pour capter une large gamme de pesticides en une seule étape d'échantillonnage. Les étapes de préparation de l'EP et de déploiement sont ainsi grandement simplifiées.

L'acquisition de constantes cinétiques d'accumulation pour une classe de contaminants non étudiée sur un type d'EP est une étape encore nécessaire en l'absence de modèle prédictif à partir de propriétés moléculaires. Dans le cadre du premier objectif de nos travaux, nous avons donc simultanément déterminé des constantes cinétiques d'accumulation de pesticides par un élastomère de silicone et étudié l'influence d'un paramètre environnemental (la vitesse de courant) pour mieux comprendre le mécanisme d'accumulation dans son ensemble. L'approche PRC identifiée comme un verrou technique et scientifique pour les composés polaires, principalement sur le POCIS, a également été étudiée. L'intégration des pics de contaminations de courtes durées par les EP est également un champ de recherche actuel pour mieux comprendre la réactivité des différents formats d'EP avec et sans membrane (Gale, 1998; Shaw and Mueller, 2009; Belles, 2012; Berho and Togola, 2014; Assoumani et al., 2016).

Tableau 5 : Synthèse sur les domaines d'application des échantillonneurs passifs pour les composés organiques, les atouts, les inconvénients et éléments de connaissance encore nécessaires pour une application opérationnelle. Tableau adapté de Mazzella et al. (2011).

Avantages et intérêts connus	Limitations connues	Verrous techniques et scientifiques
<p>Fraction échantillonnée et domaines d'application</p> <p>Combinaison de l'étape d'échantillonnage et de pré-concentration <i>in situ</i> des contaminants (sélectivité de la membrane)</p>	<p>-1 EP par classe de contaminants (organiques hydrophobes, organiques polaires)</p> <p>-Echantillonnage plus ou moins partiel de la fraction dissoute</p>	<p>-Peu d'EP disponible pour les composés organiques ionisables qui sont encore en développement (pesticides anioniques, certaines substances pharmaceutiques et détergents, etc.)</p>
<p>Aspects métrologiques et méthodologies</p> <p>Echantillonnage quantitatif intégratif dans le temps (7 à 30 jours)</p> <p>Intégration des variations de concentration</p> <p>Abaissement des limites de quantification (LQ)</p> <p>Répétabilité a priori comparable à celles des techniques classiques d'extraction</p> <p>Surcoût acceptable par rapport à prélèvement ponctuel mensuel pour une fréquence d'échantillonnage comparable</p> <p>Conservation/stabilité des analytes piégés</p> <p>Réduction très importante des volumes d'échantillon (facilité de transport, stockage et diminution importante des coûts d'expédition)</p>	<p>-Acquisition de données de calibration nécessaire et complexe à mettre en œuvre</p> <p>-Variabilité des données de calibration</p> <p>-Influence des conditions environnementales (vitesse du courant, biofouling, température)</p> <p>-Mise en place d'une correction PRC pour les EP d'hydrophobes</p> <p>-Temps de latence pour les EP avec membrane</p> <p>-Incertitude plus importante que des ponctuels en lien avec l'intégration temporelle et le calcul de concentration</p> <p>-Quelques effets matriciels</p> <p>-Vol et vandalisme</p> <p>-Précautions lors du déploiement (positionnement, blanc terrain)</p>	<p>-Prédiction de données de calibration à partir de propriétés moléculaires par modélisation des mécanismes de sorption</p> <p>-Définition de données de calibration de référence et d'un protocole de calibration standardisé</p> <p>-Co-déploiement de capteurs pour mesurer la vitesse de courant pour les EP d'hydrophiles (approche PRC non validée) ?</p> <p>-Echantillonnage des pics de contamination très brefs (quelques heures) ?</p> <p>-Renseigner l'incertitude avec le résultat</p> <p>-Besoin de contrôles qualité analytiques</p> <p>- Non disponibilité commerciale de certains EP à base de polymères (LDPE, élastomères de silicones)</p>

I.3 Sélection d'une phase réceptrice pour l'échantillonnage passif de pesticides

La sélection d'une phase réceptrice doit répondre non seulement aux objectifs de cette thèse, mais aussi, aux contraintes propres aux phases réceptrices de manière générale.

I.3.1 Critères de sélection d'une phase réceptrice pour l'échantillonnage passif

L'échantillonnage passif de contaminants *in situ* impose de nombreuses contraintes pour le choix des matériaux qui composent l'échantillonneur passif et son design (membrane, gel diffusif ou exposition directe). Le choix le plus déterminant est celui de la phase réceptrice de l'échantillonneur et de son affinité vis-à-vis des composés ciblés ; mais chaque matériau utilisé dans le design de l'ensemble de l'outil doit être réfléchi. Les aspects importants à prendre en compte sont les suivants (Rusina et al., 2007; Lorgeoux, 2008) :

- la capacité de sorption de la phase réceptrice pour des composés ciblés (affinité hydrophile et hydrophobe, capacité d'accumulation) ;
- la résistance dans le milieu (courant, débris, ...) si la phase réceptrice n'est pas protégée par une membrane ou un gel diffusif ;
- la compatibilité avec la totalité du protocole analytique (nettoyage, dopage, méthode extraction des analytes).

A ces contraintes d'ordre mécanistiques, la prise en compte d'aspects d'ordre pratiques et théoriques a récemment été recommandée par Miège et al. (2015). Il serait préférable d'utiliser des échantillonneurs passifs monophasiques dont il est plus simple de modéliser les mécanismes d'accumulation. Par exemple, pour l'échantillonnage passif de composés hydrophobes, les EP à base de LDPE ou PDMS sont ainsi préférés au SPMD (Tableau 2). La complexité des EP devrait également être réduite au strict minimum avec l'abandon de certains designs comme les membranes qui compliquent la compréhension des mécanismes d'accumulation.

Concernant le choix de la phase réceptrice, les phases d'extraction solides répondent à l'ensemble des critères évoqués précédemment en comparaison des phases liquides (solvants) qui sont plus complexes à mettre en œuvre au sein d'un échantillonneur passif (immobilisation entre des membranes).

Considérant l'ensemble de ces contraintes, nous avons réalisé une étude bibliographique des phases d'extraction solides utilisées dans le domaine analytique et dans l'échantillonnage passif comme une première approche pour sélectionner des phases réceptrices qui pourraient présenter un intérêt pour les pesticides.

Une deuxième sélection par approche expérimentale permettra dans un second temps de confirmer et d'affiner les résultats de cette première étude pour juger de la réelle efficacité des phases sélectionnées comme phase réceptrice (Cf. Chapitre II).

I.3.2 Les phases actuelles pour l'échantillonnage de composés organiques

I.3.2.1 Phases d'extraction solides utilisées en préparation d'échantillons aqueux

Les techniques analytiques pour quantifier les composés organiques dans les matrices liquides à un niveau de traces passent par une étape de pré-concentration d'échantillon. Initialement réalisées par extraction liquide-liquide, la pré-concentration des composés d'intérêt se fait aujourd'hui de manière répandue par des techniques d'extraction liquide-solide moins consommatrices en temps et en solvant telles que l'extraction sur phase solide (SPE). La recherche de la miniaturisation de ces techniques a conduit au développement de la micro extraction sur phase solide (SPME), de l'extraction par sorption sur barreau agité (SBSE) et d'autres techniques analogues (Gilart et al., 2014).

L'adaptation des principales phases d'extraction disponibles de chaque technique sera discutée pour une application en tant que phase réceptrice en échantillonnage passif. Le concept de chaque technique d'extraction est rappelé succinctement en Annexe 1.

I.3.2.1.1 Les phases de SPE

En SPE, la phase adsorbante, sous forme de poudre est compactée dans une cartouche en plastique entre deux frittés. Les deux principales familles d'adsorbants employées en SPE sont les silices et les polymères poreux (Humbert, 2010).

Les silices ont été les premières phases utilisées en SPE de manière analogue aux phases stationnaires de colonnes chromatographiques. Elles sont stables à un pH compris entre 2 et 7,5 et présentent un caractère sélectif fonction de la nature des groupements greffés à sa surface (C₁₈, C₈, phényle, CH, CN ou NH₂).

L'autre principale famille, à savoir les polymères, est très stable chimiquement, utilisable pour un pH compris entre 1 et 14. Les premières phases étaient des polymères macroporeux avec une surface spécifique d'environ 800 m².g⁻¹, de type polystyrène-divinylbenzène (PS-DVB). Les interactions de ce polymère hydrophobe avec les analytes sont principalement de type π - π avec les groupes benzéniques et des forces de Van der Waals. L'apparition de polymères à fort niveau de réticulation (« hypercrosslinked ») a permis d'augmenter la surface spécifique (2000 m².g⁻¹) générant ainsi plus d'interactions avec les analytes à extraire. De plus, des groupements hydrophiles ont pu être insérés dans ces phases en utilisant des monomères hydrophiles (copolymères) ou une modification chimique du squelette polymérique (par greffage d'une fonction chimique) (Fontanals et al., 2010). Voici quelques exemples de groupements polaires insérés dans ces phases : hydroxyle, carboxyle, pyrrolidone, amide, méthacrylate,... La sorption des composés sur ces phases repose principalement sur trois mécanismes de rétention : les interactions π - π avec les groupes benzéniques, dipôle-dipôle entre liaisons hydrogènes et les interactions hydrophobes.

Les phases « mixed mode » combinent une base de silice alkylée ou un squelette polymérique à un groupement ionique qui va permettre une double interaction : échange d'ions et hydrophobe. Les composés d'intérêt doivent posséder une fonction acide ou basique pour être retenus sur le greffage échange d'ions qui est spécifique aux acides ou bases fortes ou faibles en fonction du pK_a de la phase (Figure 14). Les extractions en SPE sur ce type de phases

nécessitent souvent l'ajustement du pH de la phase aqueuse en fonction du pKa des molécules à pré-concentrer.

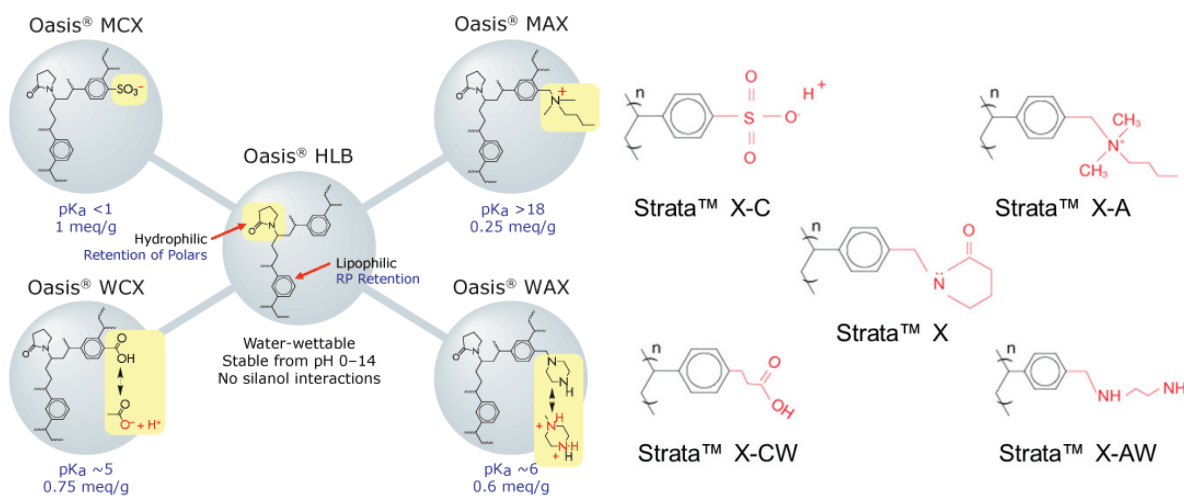


Figure 14 : Différentes structures chimiques des phases de SPE « mixed mode » de la gamme Oasis® (Waters) à gauche et de Strata™ X (Phenomenex) à droite (Lestremau, 2013).

Un troisième type de phase adsorbante à base de carbone, tel que le carbone graphite poreux (PGC) et le charbon actif (ACB), a fait son apparition plus récemment (Fontanals et al., 2010). Ces phases hydrophobes ont une sélectivité pour des composés aromatiques aussi bien polaires qu'apolaires en raison de leur structure particulière (structure lamellaire et/ou poreuse). Cependant, l'éluion avec des solvants organiques sur ces adsorbants est parfois impossible à cause d'une adsorption irréversible de certains composés.

Pour finir, il existe des phases plus sélectives, telles que les MIP (Molecularly Imprinted Polymers), qui ont une affinité particulière pour un composé ou un groupe structurale de molécules. Cette sélectivité est déterminée au cours du protocole de synthèse des MIP avec une molécule modèle qui va créer des sites d'interaction spécifiques. Ce type de phase est adapté à l'extraction de molécules ciblées dans une matrice complexe (alimentaires, biologiques et environnementales) et est utilisé depuis quelques années dans les techniques SPE renommée « MISPE » (Molecularly Imprinted Solid-Phase Extraction) (Zarejousheghani et al., 2015).

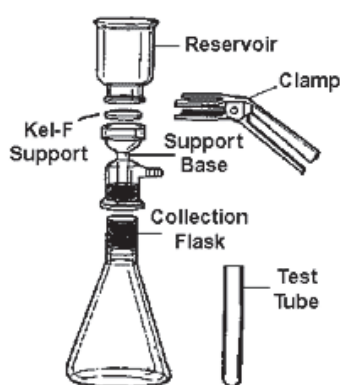
Ainsi les adsorbants employés pour la rétention des composés sont à choisir en fonction de leur polarité et de leur charge (neutre, acide, basique) :

- **hydrophiles** : gels de silice (Si-OH), silices greffées (CN ou NH₂), oxydes d'aluminium, aminopropyl, MgSiO₃ (Florisil®),... ;
- **hydrophobes** : silices greffées (C₁₈, C₈ ou phényle), PS-DVB, PGC, ACB, ... ;
- **hydrophiles-hydrophobes**: PVP-DVB (Oasis® HLB), DVB modifié pyrrolidone (Strata™-X), PGC, ACB, DVB modifié hydroxyle (Isolute ENV+, Bond Elute), ...
- **composés ioniques** : groupement amine tertiaire (Oasis® MAX, Starta™-X-A), groupement sulfonate (Oasis® MCX, Starta™-X-C), groupement carboxylates

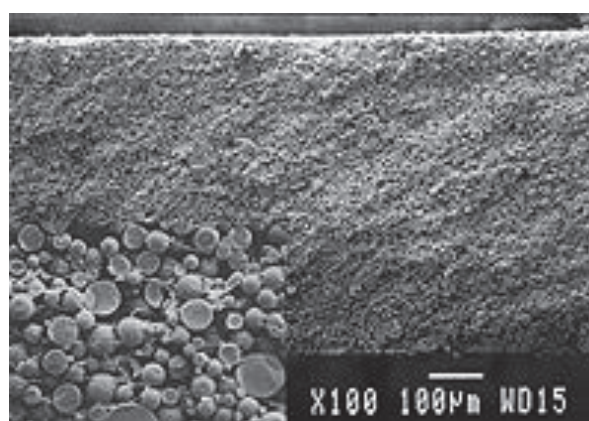
(Oasis® WCX, Starta™-X-CW) et groupement éthylènediamine (Oasis® WAX, Starta™-X-AW), ...

Dans un rapport sur l'analyse des composés polaires, Lestremau (2013) a recensé quelques applications d'analyse multi-résidus avec des composés très polaires à apolaires dont des pesticides. La stratégie qui semble se dégager pour extraire une large gamme de composés est une combinaison de SPE en série sur des supports de type Oasis® HLB et des adsorbants ioniques (Lestremau, 2013). Nurmi and Pellinen (2011) ont ainsi optimisé la pré-concentration de 84 pesticides et composés pharmaceutiques après des tests individuels des performances de plusieurs cartouches (Strata™-X, Oasis® HLB, Strata™-X-C, Oasis® MCX). Pour une analyse multi-résidus de composés très polaires comprenant des pesticides, des résidus médicamenteux et leurs produits de dégradation associés, Huntscha et al. (2012) ont employé une cartouche SPE online constitué d'un mélange de quatre phases : 10 mg de Oasis® HLB et 10 mg d'un mélange composé de Strata™-X-AW, Strata™-X-CW et Isolute ENV+ dans un ratio 1/1/1/5. Cette approche innovante a permis la pré-concentration de composés neutres et ioniques ($\log D_{ow}$ (pH = 7) de -4,2 à 4,2) et leur quantification à un niveau inférieur à 10 ng.L⁻¹ dans des échantillons aqueux avec un pH ajusté à 7.

Les phases adsorbantes de SPE sont également proposées sous format de disques SPE (0,5 mm d'épaisseur) de manière à traiter un volume plus large d'échantillon en évitant le colmatage dues aux particules en suspension ou autres composants de la matrice (Berrueta et al., 1995). L'extraction des composés est réalisée sur un système de filtration d'échantillon en faisant percoler un volume d'eau sur le disque SPE puis les analytes sont désorbés après séchage du disque dans un solvant organique. Les particules de l'adsorbent sont comprimées et immobilisées dans un réseau PTFE (ou de micro-fibres de verres) contenant environ 90 % de sorbent en poids (Disques SPE Empore™, 3M™). Les phases adsorbantes disponibles sont similaires à celle de la SPE classique (silice greffée C₈ et C₁₈, poly(styrène divinylbenzène) avec ou sans greffon sulfonique) mais certaines sont incompatibles avec le protocole de fabrication breveté (Poole, 2003).



(a)

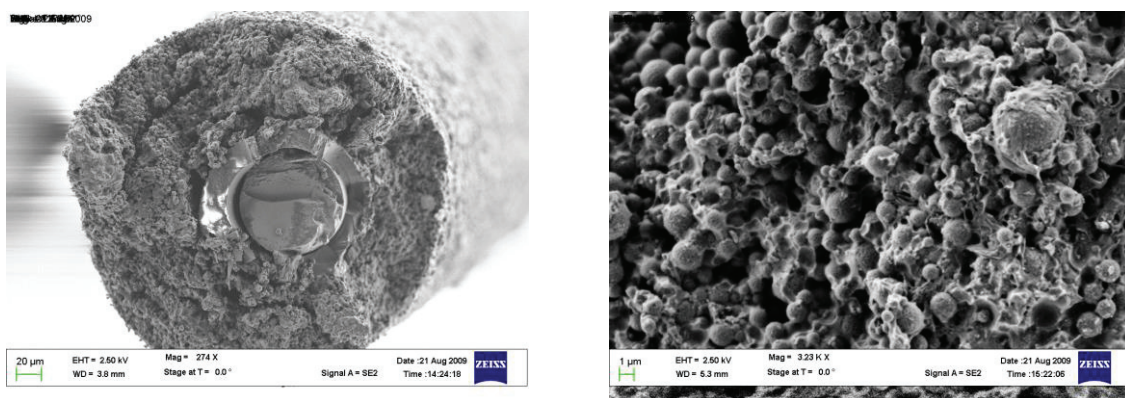


(b)

Figure 15 : a) Principe et montage d'utilisation des disques Empore™ b) Image au MEB de disques Empore™ à base poly(styrène-divinylbenzène) (x 100) (3M™).

I.3.2.1.2 Les revêtements de fibres SPME

Les petites fibres de silice utilisées en SPME sont enrobées d'un adsorbant de type polymérique. Deux types de polymères sont disponibles sous forme monophasiques : le polydiméthylsiloxane (PDMS) de nature hydrophobe et le polyacrylate (PA) de nature plus hydrophile. Pour élargir la gamme d'extraction de molécules, des fibres mixtes composées de deux types de phases dont le DVB et le Carboxen® (CAR, hydrophobes) et le Carbowax® (CW) à base de PEG (hydrophile) ont été synthétisés (Pawliszyn, 1997). En effet, l'utilisation individuelle de chaque polymère présente des inconvénients. Par exemple, les fibres de CW et de PA sont sensibles à l'oxydation pour des températures supérieures à 220°C. Le CW a tendance à gonfler et se dissoudre dans la phase aqueuse et le dépôt d'un film d'épaisseur supérieur à 30 µm sur la fibre de silice est complexe (Wercinski, 1999). Le DVB sous forme de particules solides poreuses a besoin d'être associé à une autre phase pour être fixé sur la fibre de silice. L'association de PDMS avec des particules de l'ordre de 2 à 5 µm de DVB et de CAR conduit à la formation d'une phase mixte de particules en suspension dans le PDMS (Figure 16). Seul des films fins d'une centaine de microns sont synthétisés.



(a)

(b)

Figure 16 : Analyses en MEB de a) tranche d'une fibre PDMS/DVB avec au centre le cœur de silice fondue entouré par une couche de Stableflex™ recouvert d'une suspension de particules de DVB (3-5 µm) dans du PDMS (x 274), b) revêtement d'une fibre CW/PDMS avec des particules de CW- de 3-5 µm (x 3230), fournies par Prof. Dan Armstrong, U. Texas Arlington pour Sigma-Aldrich.

Ces phases mixtes sont choisies en fonction du gain obtenu par la combinaison de polarité pour une gamme de molécules et la compatibilité avec le protocole analytique (PDMS/DVB, CW/DVB, PDMS/CAR, PDMS/CAR/DVB). Par exemple la combinaison PDMS/CAR ou PDMS/DVB permet d'extraire des analytes de plus petite taille en comparaison du PDMS seul et sur une plus large gamme de polarité (Wercinski, 1999).

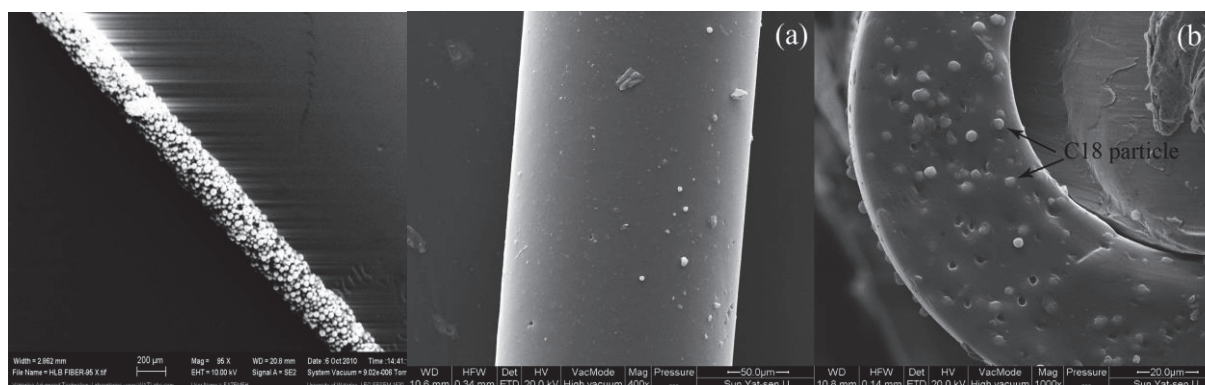
Pour illustrer l'impact de la nature de la phase sur la sorption, une étude de Dugay et al. (1998) a comparé les performances de sorption de quatre fibres (100 µm PDMS, 65 µm PDMS/DVB, 65 µm CW/DVB et 85 µm PA) pour 12 pesticides de familles chimiques diverses ($1,42 < \log K_{ow} < 3,84$) dans des échantillons d'eau. Suite à une étude cinétique, le coefficient de partage des analytes entre la fibre et la phase aqueuse pour chaque nature de fibre a été calculé. Ils ont ainsi mis en évidence de grandes différences de sorption des composés entre les

revêtements et ont pu les classer par performance PDMS/DVB > CW/DVB > PA > PDMS. Le revêtement PDMS/DVB, en comparaison du PDMS, a des coefficients de partage de 1,5 à 62 fois plus importants avec une différence accrue pour les pesticides les plus polaires. Des conclusions similaires ont été obtenues par Beaumont and Lestremau (2011) sur le choix de fibre SPME pour l'analyse de 26 pesticides en GC-MS/MS. Cette comparaison souligne l'intérêt du couplage de ces deux polymères pour élargir la gamme de composés captés avec des fibres SPME.

Une des dernières avancées sur la techniques SPME est l'ajout d'une surcouche en PDMS (Sylgard®184) sur les fibres mixtes commerciales de PDMS/DVB (Souza Silva, 2015) de manière à protéger les particules de DVB, à limiter la sorption des interférents dans les matrices complexes et à augmenter le nombre de réutilisations des fibres SPME (réduction du coût analytique). L'ajout d'une couche de PDMS ralentit la cinétique d'accumulation des composés les plus polaires et augmente la capacité de sorption pour les plus apolaires (Souza Silva, 2015).

De nouvelles phases de SPME sont en perpétuel développement (Spietelun et al., 2010) et nous retiendrons seulement quelques études qui ont une approche innovante de combinaison de phases. Kermani et al. (2013) ont proposé l'application de la phase SPE à base de DVB-PVP (Oasis® HLB, 30 µm) sur un support SPME en utilisant du PDMS comme agent de fixation des particules (Figure 17a). Bien que les particules de PVP-DVB soient exposées directement dans l'échantillon (phase apparente à l'extérieur de la fibre), les rendements d'extraction de 7 composés polaires de la famille des haloacétonitriles, halocétone et la chlopicrin ($0,20 > \log K_{ow} > 2,09$) dans des échantillons aqueux se sont révélés équivalents aux fibres commerciales PDMS/DVB et PDMS/CAR/DVB avec une affinité particulière pour les composés polaires bromés. La désorption thermique de la fibre SPME peut être opérée à 250 °C après une étape de conditionnement préalable de 30 min à la même température.

De manière antagoniste, Li et al. (2015) ont préparé un matériau composite homogène à base de PDMS (Sylgard®184) et de particules de silices greffées C₁₈ (3,5 µm), de nature hydrophobe, pour l'extraction de 6 pesticides organochlorés (Figure 17bc). Les rendements d'extraction obtenus en comparaison de fibres commerciales (PDMS, PA, PDMS/DVB) sont supérieurs d'un facteur 8. De plus, cette phase est stable thermiquement jusqu'à 310° après une étape de conditionnement d'une heure à haute température.



(a)

(b)

(c)

Figure 17 : Images MEB de a) une fibre PDMS/ PVP-DVB (x95) (Kermani et al., 2013) et une fibre composite C18/PDMS (b) en surface (x 400) et (c) sur la tranche (x 1000) (Li et al., 2015).

I.3.2.1.3 Les revêtements de SBSE

Le dispositif SBSE est commercialisé par la société Gerstel sous le nom de Twister®. Un barreau SBSE est composé d'un aimant enfermé dans une cellule en verre, recouverte d'un film de polydiméthylsiloxane (PDMS) d'épaisseur variable. Dans sa version initiale, ce mode d'extraction simple a principalement été employé pour des composés à caractère plutôt hydrophobe ($\log K_{ow} > 3-4$) en raison de la nature hydrophobe du revêtement de PDMS.

Pour élargir la gamme de composés, Gerstel a développé en 2013 deux nouvelles phases pour les composés plus polaires à base de PA et de PEG (Acrylate Twister® et EG/Silicone Twister®). Cependant ces deux nouvelles phases doivent être stabilisées par un support métallique pour être fixées sur le barreau magnétique et éviter leur détérioration lors de l'agitation à cause de propriétés mécaniques moins favorables que le PDMS qui est élastique (Gilart et al., 2014). La stabilisation de la phase n'est pas totale puisque après 25 cycles d'utilisation des signes de craquement des revêtements apparaissent sur l'Acrylate Twister® et l'EG/Silicone Twister® (Figure 18). L'Acrylate Twister® n'a d'ailleurs pas été commercialisé par Gerstel après des tests en laboratoire (Sgorbini et al., 2012; Gilart et al., 2013b; Tanwar et al., 2015).

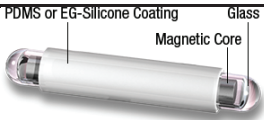

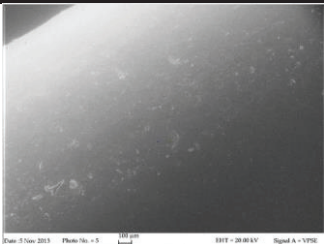
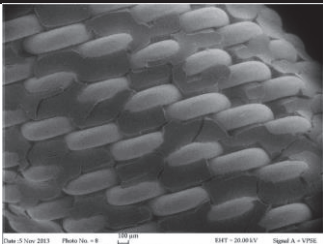
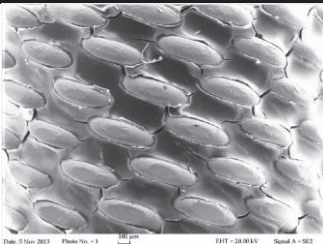
Nom	PDMS Twister®	EG/Silicone Twister®	Acrylate Twister®
Vue macroscopique			Non disponible
Surface des barreaux au MEB après 25 cycles d'utilisation			

Figure 18 : Vue macroscopique (Gerstel) et images MEB de la surface des Twister® après 25 cycles d'utilisation (Tanwar et al., 2015).

La demande forte d'une phase d'extraction pour les composés plus polaires en SBSE a poussé de nombreux auteurs au développement de revêtements « faits maison » pour la technique SBSE. Le nombre importants de travaux sur le sujet a conduit à l'apparition d'une multitude de phase absorbante ou adsorbante en employant de nouveaux polymères et matériaux seuls ou en mélanges pour des applications dans le domaine de l'analyse environnementale, alimentaire ou biologique (Gilart et al., 2014). Des méthodes de fixations de la phase sur un barreau en verre ont ainsi émergé (technologie sol-gel, matériaux monolithiques attachés physiquement ou chimiquement) pour obtenir, avec plus au moins de succès, la formation d'une couche de phase d'épaisseur variable et stable mécaniquement. En effet pour la mise en œuvre en SBSE, des facteurs tels que la stabilité mécanique, thermique et chimique du revêtement et son épaisseur doivent être pris en considération pour la sélection d'une phase de sorption.

Un tableau synthétique des nouveaux revêtements polaires issus de l'étude de Gilart et al. (2014) complété avec les polarités des molécules testées et les rendements d'extractions obtenus est disponible en Annexe 2 en incluant les phases commerciales et quelques études supplémentaires. Une analyse de la nature de ces nouveaux revêtements met en évidence que lorsqu'ils contiennent des monomères avec des motifs styrène ou divinylbenzène (interactions π - π) ou de la famille des pyroles (ou azoles) (interactions hydrogènes) la capacité de rétention vis-à-vis des composés polaires ($\log K_{ow} < 3$) est améliorée. Pour les composés plus hydrophobes ($\log K_{ow} > 3$), les combinaisons de matériaux contenant du PDMS sont nombreuses et semblent les plus efficaces.

L'approche de Barletta et al. (2011) par formation d'un revêtement composite homogène de PDMS (Sylgard®184) et de particules de charbon actif (ACB) sur un barreau en verre semble prometteuse pour l'incorporation d'une phase plus polaire tout en conservant les propriétés mécaniques du PDMS. Ce type de préparation (PDMS/ACB) est analogue à l'approche utilisée en SPME pour former des revêtements mixtes polymère/particules (Cf. §I.3.2.1.2). Dans ces travaux, l'auteur a incorporé jusqu'à 18% en masse de charbon actif dans un élastomère de silicone tout en conservant une bonne stabilité mécanique de l'ensemble. En revanche, les performances d'extraction de pesticides dans une matrice de jus de canne à sucre se sont révélées faibles.

I.3.2.1.4 Autres sorbents de pré-concentration d'échantillons aqueux

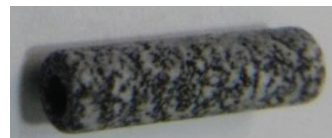
Les matériaux monolithiques commercialisés sous le nom de MonoTrap™ par GLSciences sont constitués de silice monolithique poreuse (ODS, octadécylsilane) sous forme d'un cylindre avec un puits au centre (Figure 19). La technique d'extraction employant ce matériau a été nommée « Monolithic Material Sorption Extraction » (MMSE).



MonoTrap™ RSC18
(Octadécyl C 18)



MonoTrap™ RGC18
(Octadécyl C 18 + Carbone
graphite)



MonoTrap™ RGPS
(PDMS + Carbone graphite)

Figure 19 : Photographie de produits de la gamme MonoTrap™ de GL Science.

Cette phase ODS (octadécylsilane) met en jeu, contrairement au PDMS, un phénomène d'adsorption et développe une surface spécifique de $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. L'échantillonnage est effectué en mode HSSE (Head Space Sorptive Extraction) et la désorption liquide ou thermique est permise pour l'analyse des composés d'intérêt. Cette phase a principalement été développée pour la concentration des senteurs, arômes et parfums et elle peut être appliquée plus largement pour l'analyse des composés volatils et semi-volatils pour diverses applications. Des phases mixtes à base de ODS/PGC, ODS/ACB et PDMS/PGC sont également commercialisées. Le principal défaut de ces matériaux monolithiques est la fragilité engendrée par la structure poreuse (cède sous la pression d'un doigt).

I.3.2.1.5 Synthèse et discussion par rapport à leur utilisation en échantillonnage passif

Au terme de ce recensement de phases de pré-concentration utilisées en analyse, nous avons discuté dans le Tableau 6 de leur mise en application en échantillonnage passif selon les critères de sélection énoncés au §I.3.1. Les trois critères évalués sont les propriétés de sorption, la résistance en milieu naturel pour une exposition sans membrane et la compatibilité avec des protocoles analytiques de désorption des analytes.

Tableau 6 : Présentation de l'application des phases de pré-concentration pour l'échantillonnage passif de pesticides selon des critères de résistance du matériau et de sorption/désorption.

Technique	Nature de phase	Sorption	Résistance	Désorption
SPE	Silices greffées, polymères poreux	Différentes sélectivités disponibles et possibilité de faire un mélange de phases	Besoin d'une membrane pour stabiliser mécaniquement la phase sous forme de poudre	Désorption liquide dans une cartouche de SPE
	« Mixed mode »	Besoin d'un ajustement du pH de l'échantillon pour activer la sorption Adsorption forte difficilement réversible pour l'analyse Sélectivité mal définie		
	PGC, ACB	Trop sélectif		
	MIP			
Disques SPE	Idem à SPE	Différentes sélectivités disponibles	Stabilisation mécanique des polymères poreux	Désorption liquide
SPME	PDMS, PA, DVB, CAR, CW	Différentes sélectivités disponibles	Résistance mécanique dans le milieu naturel mais format en film fin pas adapté Revêtement de faible épaisseur (< 100µm) qui peut être fragile en milieu naturel Erosion possible si particules fixées uniquement en surface	Désorption thermique et liquide
	PDMS/DVB, CW/DVB, PDMS/CAR, PDMS/CAR/DVB, PDMS/ PVP-DVB, C18/PDMS	Couplage de différentes sélectivités qui permet d'élargir la gamme de composés captés		Désorption thermique et liquide
SBSE	PDMS	Sorption de composés plutôt hydrophobes	Résistance mécanique dans le milieu naturel	Désorption thermique et liquide
	PDMS/PA, PDMS/PEG	Couplage de différentes sélectivités qui permet d'élargir la gamme de composés captés	Besoin d'une grille en métal pour stabiliser la phase	Désorption thermique et liquide
	PDMS/ACB	Sorption de composés plutôt hydrophobes	Bonne stabilité	Désorption thermique et liquide
	Nouveaux revêtements plus polaire	Couplage de différentes sélectivités qui permet d'élargir la gamme de composés captés	Difficile à évaluer mais beaucoup de nouvelles phases sont synthétisées en couche très mince	Désorption thermique et/ou liquide
MMSE	ODS/PGC, ODS/ACB, PDMS/PGC	Sorption de composés plutôt hydrophobes	Fragile (cassant) lors de la manipulation	Désorption thermique et liquide

I.3.2.2 Principales phases réceptrices utilisées en échantillonnage passif

Les techniques dédiées à la pré-concentration d'échantillons pour l'analyse en laboratoire ont été détournées et adaptées pour l'échantillonnage passif. Ainsi la phase réceptrice du POCIS est une phase utilisée en SPE (Oasis® HLB), les disques Empore™ sont utilisés dans le Chemcatcher (Charriau et al., 2016) et les Twister® de la technique SBSE ont été employées dans le MESCO (Paschke et al., 2006) et la « Passive SBSE » (Assoumani et al., 2013a). Les phases réceptrices des échantillonneurs passifs sont donc soumises aux mêmes contraintes que les phases de pré-concentration analytiques concernant la polarité des molécules extraites. Pour plus de lisibilité, la gamme de polarité des principales familles de micropolluants organiques et la gamme d'application de chaque échantillonneur passif du Tableau 2 sont illustrées sur la Figure 20.

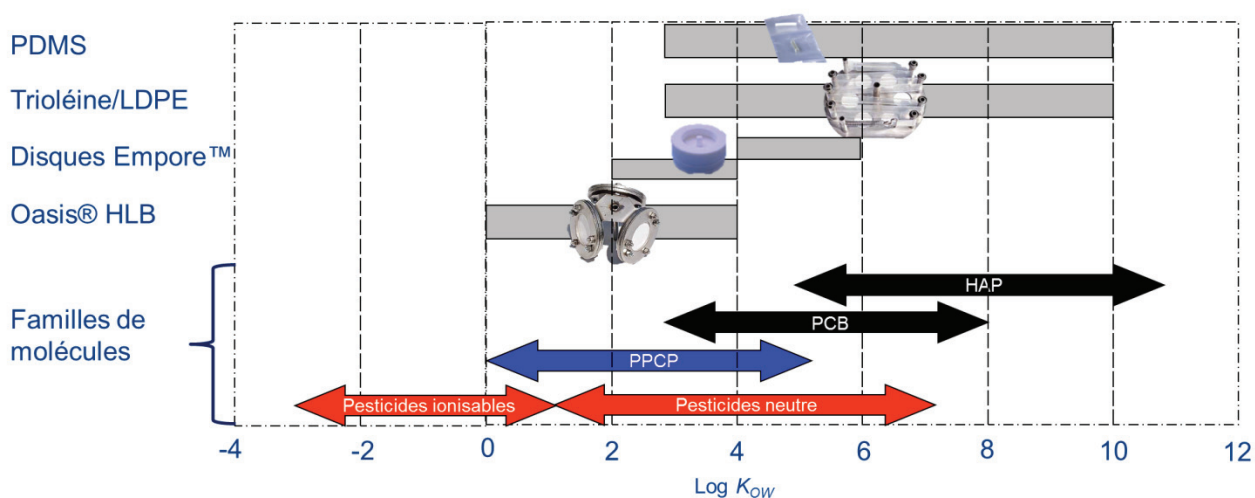


Figure 20 : Gamme de polarités des principales familles de micropolluants organiques et gamme d'application des principales phases réceptrices (adapté de Vrana et al. (2005)).

Cette vue d'ensemble des EP développés jusqu'à aujourd'hui permet de se rendre compte que les pesticides neutres ($0 < \log K_{ow} < 5-6$) ne peuvent être captés par un seul et même échantillonneur passif. Il est donc nécessaire de développer une phase réceptrice peu spécifique en termes de polarité pour pouvoir tous les accumuler.

Les matériaux polymériques de type « plastique », tels que le LDPE, furent premièrement utilisés comme membrane dans le SPMD pour protéger et maintenir la phase réceptrice liquide (trioléine). En effet, les matériaux plastiques sont résistants aux conditions d'exposition en milieu aquatique. L'utilisation de polymères en tant que phase réceptrice s'est ensuite démocratisée à partir de 2000 (Vrana et al., 2005) pour offrir une alternative au SPMD qui nécessite de faire une extraction par dialyse avec un volume important de solvant pour récupérer les analytes captés par la trioléine. Les phases réceptrices polymériques telles que le PDMS et le LDPE, de nature hydrophobe, permettent d'extraire la gamme des composés hydrophobes (HAP, PCB et OCP) dans une configuration minimaliste (matériau monophasique sans membrane) (Figure 20). Il est possible d'adapter ces échantillonneurs passifs monophasiques à des contraintes techniques spécifiques en faisant varier leur forme (I.2.7).

La popularité des matériaux polymériques (PDMS et LDPE) ont poussé certains auteurs (Blanco-Zubiaguirre et al., 2014) à étudier les propriétés de sorption d'autres matériaux polymériques à bas coût tels le polypropylène, le polytéréphtalate d'éthylène, le Raffia et le polyethersulfone (PES).

Sur la base de propriétés thermodynamiques (paramètre de solubilité de Hansen), Hastie et al. (2013) ont différencié les gammes de molécules échantillonnées par 12 polymères (acétate-butyrates de cellulose, polyamide nylon 6,6, polycarbonate, polychlorure de vinyle (PVC), polytéréphtalate d'éthylène (PET), polyéthylène basse densité (LDPE), polytétrafluoroéthylène (PTFE), polyimide, polyoxyméthylène (POM), polypropylène, polystyrène (PS), polydiméthylsiloxane (PDMS)). De plus, des tests d'extraction en laboratoire sur 54 molécules ont permis de différencier ces polymères selon la taille de la gamme de molécules captée en association avec les paramètres de solubilité de Hansen (liaison hydrogènes, force d'interaction dipolaire intermoléculaires et force de dispersion). Ils ont ainsi remarqué que le PDMS et le CAB pouvaient accumuler plus de composés de propriétés différentes que les autres polymères. Une exposition de feuilles de polymères dans l'eau près d'une station d'épuration pendant 3 mois a confirmé les résultats obtenus théoriquement et en laboratoire. L'analyse des extraits de polymères (extraction pendant une semaine dans le méthanol) en GC/MS et LC-ToF/MS a révélé un nombre de composés (pics chromatographiques non identifiés) bien plus important sur le PDMS que sur tous les autres types de polymères (au moins 4 fois plus en LC et 3 fois plus en GC).

Il ressort de ces études que le PDMS, sous forme d'élastomère, est le polymère de type « plastique » qui peut accumuler la plus large gamme de molécules en lien avec les propriétés spécifiques de son réseau polymérique. Les quantités de composés hydrophiles accumulées sont cependant très faibles à cause de sa nature hydrophobe. Les autres polymères sont plutôt utilisés pour des applications spécifiques et en association pour capter une large gamme de classes de polluants. Ce constat est validé par l'étude récente de Ahrens et al. (2015), démontrant la capacité d'un élastomère de silicone à accumuler des pesticides avec une large gamme de polarité ($0,7 < \log K_{ow} < 7$) comprenant des pesticides hydrophiles (Figure 21). Cette gamme de pesticides accumulés sur les EP est différente des gammes d'application recommandées par Vrana et al. (2005) (Figure 20) car les régimes d'accumulation des molécules hors domaine d'application ne sont pas compatibles avec le temps d'exposition permettant un échantillonnage intégratif dans le temps avec un facteur de pré-concentration intéressant.

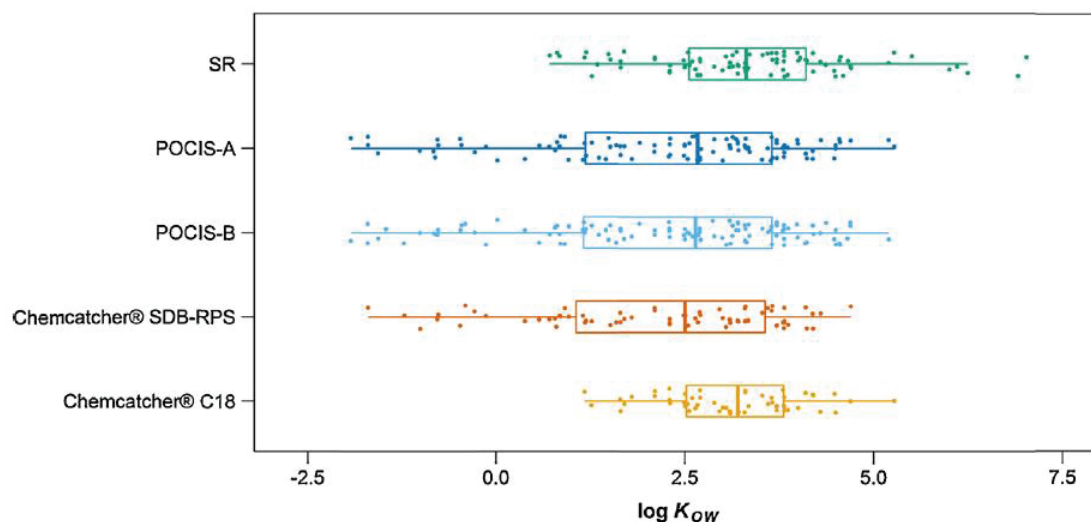


Figure 21 : Boîte à moustache pour les pesticides accumulés individuellement par un élastomère de silicone ($n = 86$), POCIS-A (Oasis® HLB) ($n = 106$), POCIS-B (ISOLUTE® EN+ + Ambersorb 1500 +S-X3 bio-beads) ($n = 110$), Chemcatcher®SDB-RPS ($n = 65$), et Chemcatcher®C18($n = 54$) en fonction de leur log de K_{ow} (Ahrens et al., 2015).

Les autres phases polymériques et co-polymériques (non plastiques) mises en œuvre en échantillonnage passif pour le POCIS et le Chemcatcher sont directement issues des techniques analytiques. Ce sont principalement des phases sous formes de particules fines poreuses avec une affinité spécifique pour les composés hydrophiles (Oasis® HLB et disques Empore™ SDB RPS) (Figure 20) car ce type d'interaction n'est pas possible avec les autres polymères « plastiques ». Ces phases réceptrices ne sont pas très adaptées à une mise en œuvre directe dans le milieu aquatique et requièrent donc l'ajout d'une membrane ou d'une couche de gel pour d'une part protéger les phases réceptrices mais aussi diminuer les vitesses d'accumulation. En effet, les phases utilisées en analyse doivent accumuler le plus rapidement possible les analytes dans un souci d'optimisation du temps, or pour l'échantillonnage passif intégratif la cinétique d'accumulation doit être plus lente en fonction de la durée d'exposition choisie.

Pour la gamme des pesticides ionisables (Figure 20), aucun échantillonneur passif n'est utilisé de manière courante. Des développements de phase réceptrice sont en cours (Chen et al., 2013; Fauvelle et al., 2014; Fauvelle et al., 2015) mais il reste quelques difficultés techniques au niveau de l'analyse et de la compétition avec les espèces inorganiques présentes dans le milieu naturel.

I.3.3 Conclusion sur la sélection de matériaux à étudier pour les pesticides

Cette vue d'ensemble des techniques utilisées pour l'extraction sur phase solide des composés neutres hydrophiles à hydrophobes permet de comprendre la complexité de la problématique d'extraction des composés organiques dans les matrices aqueuses. Pour extraire les pesticides des échantillons aqueux, il est obligatoire de combiner plusieurs techniques de pré-concentration ou des phases différentes au vu de la gamme de polarité très étendue des molécules recherchées.

Pour les composés hydrophobes dont les pesticides organochlorés et organophosphorés, la phase majoritairement utilisée est le PDMS (SBSE et SPME). Sous forme d'élastomère, le

PDMS, combine des propriétés mécaniques excellentes pour l'échantillonnage passif, une grande résistance thermique (désorption thermique ; TD) et une résistance chimique aux solvants (désorption liquide, LD) (Tableau 7). De plus malgré son hydrophobicité, sa structure élastomérique lui permet de capter des composés moyennement polaires.

Tableau 7 : Propriétés des élastomères de silicone favorables à l'échantillonnage passif.

Propriétés	Applicabilité dans l'échantillonnage passif
Stabilité thermique (-80°C à +300 °C)	Résistant à une désorption thermique (TD) à haute température pour analyse en TD-GC-MS/MS
Stabilité chimique	Résistance aux solvants de désorption liquide (LD) pour analyse en LD-UHPLC-MS/MS
Innocuité	Complètement neutre pour les utilisateurs
Elasticité	Résistant aux chocs et à la déformation
Hydrophobicité	Absorption des composés moyennement polaires à hydrophobes
Stable dans le temps	Pas de détérioration dans l'eau ou l'air

Pour les composés hydrophiles, les phases copolymériques poreuses hydrophiles et hydrophobes (Oasis® HLB et Strata™-X) ou « mixed mode » utilisées en SPE se sont imposées dans les méthodes d'analyses multi-résidus de pesticides. Elles sont compatibles avec de nombreux solvants et dans une large gamme de pH pour la récupération des analytes. Cependant, leur mise en œuvre dans un échantillonneur passif (POCIS) requiert l'emploi d'une membrane qui complexifie les cinétiques d'échange (Belles, 2012; Morin, 2013) (Tableau 6). La stabilisation des phases SPE sous forme de disques permet de pallier à ce problème. Cependant le procédé de fabrication est breveté et ne semble pas évident à reproduire en combinant plusieurs phases pour avoir une sélectivité plus large.

Les nouvelles phases composites qui combinent les propriétés de rétention de plusieurs phases telles que les revêtements mixtes PDMS/DVB, CW/DVB, PDMS/CAR, PDMS/CAR/DVB en SPME et les nombreuses combinaisons de phases en SBSE apparaissent comme matures pour être utilisées en échantillonnage passif (Tableau 6). Elles permettent d'élargir la gamme de composés captés et sont compatibles avec des protocoles de désorption thermique et liquide. La principale incertitude sur l'application de ce type de phase semble être la formulation du matériau et sa mise en forme (revêtement de faible épaisseur (< 100µm)). Des travaux réalisés dans l'équipe LAMA d'Irstea antérieurement à cette thèse (Cole, 2012; Chamblas, 2013) ont tenté d'introduire des composés hydrophiles en faible proportion tels que du PEG dans un élastomère de silicone mais une mauvaise polymérisation des élastomères de silicone avait été observée. Cette approche nécessite donc un compromis entre les propriétés mécaniques de l'ensemble du matériau composite et les capacités de rétention individuelles des matériaux.

A partir de cette conclusion, nous avons essayé de développer un matériau composite à base de PDMS et de phases de SPE pour répondre au second objectif de ces travaux de thèse.

La section suivante développera les mécanismes de synthèse et les propriétés de la famille des silicones et plus particulièrement des élastomères dont le PDMS. La compréhension de cette étape est essentielle pour le développement d'un matériau composite. Dans le cadre du

premier objectif, de remplacement de la « Passive SBSE », les utilisations actuelles du PDMS comme phase réceptrice seront recensées pour choisir un élastomère de silicone. L'impact des facteurs environnementaux sur l'accumulation des composés sera également détaillé pour les EP à base de PDMS.

I.4 Les silicones

Les silicones (ou polysiloxanes) sont des polymères caractérisés par la présence d'une liaison Si – C et Si – O, ce qui leur confère leur caractère semi-organique. L'équilibre minéral-organique peut être ajusté par greffage de groupements organiques contenant du carbone qui vont changer la structure de base de la silice vers celle d'un polymère dont la nature varie : huiles, gommes, pâtes, graisses, élastomères et résines. Ces polysiloxanes de natures différentes partagent malgré tous des propriétés communes.

Les propriétés physico-chimiques exactes des silicones diffèrent selon la nature du silicone (huiles, gommes, pâtes, graisses, élastomères et résines) mais les silicones partagent un ensemble de propriétés communes (Pouchol et al., 1995; Biron, 2007) relatives à leur structure chimique.

Les liaisons chimiques dans les silicones sont caractérisées par une distance interatomique élevée (Si-O-Si), une forte énergie de liaison (Si-O : 439 kJ/mol et Si-C : 312 kJ/mol) et l'absence de constituants sur l'atome d'oxygène. L'enchaînement de liaisons Si-O conduit aux propriétés principales suivantes :

- une stabilité chimique et tenue au vieillissement naturel ;
- une stabilité thermique (de – 80 à + 300 °C) ;
- une bonne tenue au feu sans dégagement de fumées toxiques ;
- une isolation électrique ;
- des propriétés modulables d'anti-adhérence ou d'adhésion ;
- très grande innocuité ;
- des propriétés lubrifiantes et adoucissantes.

Le type de motifs siloxaniques présent dans le polymère va influencer la nature du polymère formé (Pouchol et al., 1995). La chimie des silicones distingue quatre types de motifs siloxaniques :

- les motifs monofonctionnels, représentés par le symbole M agissent comme limiteurs dans les chaînes linéaires ou comme groupements fonctionnels dans les résines ;
- les motifs difonctionnels, de symbole D, constituent le squelette des chaînes linéaires de masse moléculaire assez élevée ou des composés cycliques ;
- les motifs trifonctionnels, de symbole T, permettent d'obtenir des réseaux tridimensionnels ;

- les motifs tétrafonctionnels, de symbole Q, conduisent à des produits tridimensionnels dont la structure est analogue à celle des silicates.

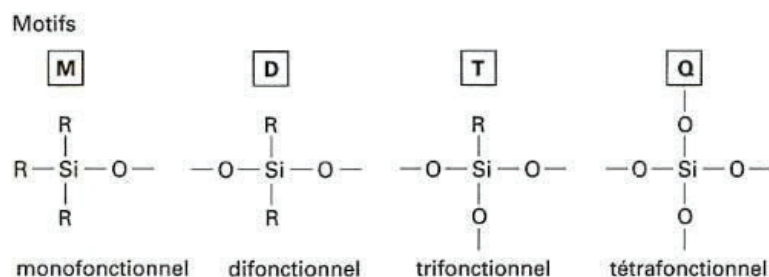


Figure 22 : Formules chimiques des différents motifs siloxaniques (Pouchol et al., 1995).

Les silicones formés avec des unités M ou D sont sous formes d'huiles ou de gommages/élastomères, tandis que les polymères formés avec de unités T et Q sont des résines.

La nature des groupements latéraux R et R' portés sur la chaîne siloxanique peut être très variée (Nguyen, 2005). On distingue les groupements non fonctionnels tels que les groupements alkyles et aryles (méthyle, éthyle, phényle,...) des groupements fonctionnels, de type Si-X où X est le groupement fonctionnel (par exemple Si-H, Si-OH, Si-CH=CH₂, Si-Cl, Si-OR, Si-NR₂...) ou de type Si-R-X, où R est un groupement alkyle et X un groupement fonctionnel (par exemple Si-R-OH, Si-R-SH, Si-RCO₂H...).

I.4.1 Les élastomères de silicones

Les propriétés générales des silicones sont applicables aux silicones sous formes d'élastomères ou de gommages. Les élastomères sont des polymères élastiques qui ont la capacité de revenir plus ou moins à leur état initial après une déformation. Comme démontré au paragraphe I.3.3, cette forme de silicone présente de nombreux avantages pour l'échantillonnage passif.

Les élastomères de silicone sont majoritairement composés de polydiméthylsiloxane (PDMS), ce qui explique que l'abréviation PDMS soit souvent utilisée pour désigner les élastomères de silicone. Cet amalgame est trompeur sur la composition des élastomères de silicone qui ne sont pas préparés uniquement à partir de PDMS.

Les élastomères de silicone sont obtenus par une combinaison de différents constituants assemblés par diverses réactions chimiques. Cet ensemble de paramètres, caractéristique de chaque élastomère de silicone, est défini par sa formulation.

1.4.1.1 Influence des groupements latéraux non fonctionnels sur les propriétés des élastomères de silicone

Les groupements latéraux non fonctionnels les plus utilisés pour la formation d'élastomères de silicone commerciaux sont les groupements méthyle, vinyle, phényle et trifluoropropyl (White et al., 2009). Le groupement méthyle est toujours majoritaire dans la formation des élastomères de silicones et les autres groupements sont ajoutés en faible proportion pour modifier des propriétés mécaniques (Tableau 8).

La stabilité thermo-oxydative du squelette polysiloxane dépend de la nature du groupement R hydrocarboné fixé sur l'atome de silicium (Nguyen, 2005). Par exemple, le

remplacement des groupes méthyle par des groupes phényle de l'ordre de 3 à 4% sur la chaîne polysiloxanique a pour effet d'augmenter la stabilité thermique, la solubilité dans les milieux organiques et enfin la compatibilité avec les composés organiques. Ils peuvent être introduits en plus grande proportions mais ils réduisent les propriétés mécaniques de l'élastomère.

Tableau 8 : Effets des groupements latéraux et nomenclatures des élastomères de silicones (White et al., 2009).

Groupes latéraux (R)	Propriétés conférées	Classification (ASTM D1418)	Proportion de substitution des groupes méthyles
CH ₃ (Méthyle)	Propriétés de base	MQ	0%
CH=CH ₂ (Vinyle)	Contrôle de la structure du réseau, dureté du matériau	VMQ	Moins de 1 mol%
C ₆ H ₅ (Phényle)	Résistance à des températures extrêmes et aux radiations	PVMQ	5-10%
CH-CH ₂ - CF ₃ (Fluor)	Résistance aux solvants et aux huiles	FVMQ	-

Commercialement, les groupes latéraux sont combinés dans un même élastomère de silicone pour améliorer plusieurs caractéristiques. Le Classement ASTM D1418 (Tableau 8) indique les groupements présents dans les élastomères de silicone (M : méthyl ; V : Vinyle ; P : phényle ; F : fluor).

1.4.1.2 Réaction de polymérisation du réseau de l'élastomère (réticulation) et groupements fonctionnels

Les élastomères de silicones sont préparés à partir d'huiles ou de gommes comportant à la place du bloqueur M (Figure 22) des extrémités de chaînes réactives (Figure 23).

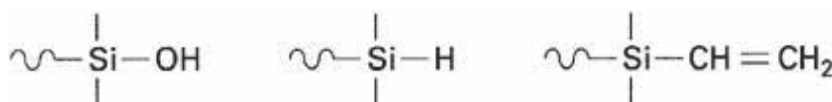


Figure 23 : Groupements réactifs pour la formation d'élastomère de silicone (Pouchol et al., 1995).

Ces chaînes sont associées entre elles, avec l'aide éventuelle de catalyseurs métalliques pour former des réseaux tridimensionnels comme ceux formés lors de la vulcanisation des caoutchoucs, ce qui conduit à la formation d'un élastomère de silicone. Il existe différentes réactions de polymérisation (ou réticulation) pour associer entre elles les chaînes de siloxanes :

- réticulation par hydrosilylation (détaillée dans le paragraphe suivant) ;
- réticulation par condensation en présence d'eau ;
- réticulation à chaud en présence de peroxydes organiques selon un mécanisme radicalaire ;
- réticulation par réaction d'un hydrogénosilane sur un silanol.

Chacune d'entre elles conduit à une morphologie spécifique d'élastomère de silicone.

1.4.1.3 Formulation des élastomères de silicone

Les élastomères de silicone compacts peuvent être formulés à partir de plusieurs composants. Il est possible de modifier les propriétés mécaniques et chimiques des silicones en changeant les caractéristiques de ces composants (Paquien, 2003; Nguyen, 2005). Le détail de la formulation d'un élastomère de silicone par hydrosilylation est présenté et discuté dans la section suivante pour illustrer la complexité et le caractère unique de chaque élastomère de silicone. Les autres types de réactions utilisent les mêmes constituants.

1.4.1.3.1 Composants d'un élastomère de silicone

Les composants principaux impliqués dans la formulation d'un élastomère de silicone sont les suivants :

- une base (Si-CH=CH₂) sous forme d'huile de PDMS ;
- un réticulant (Si-H) sous forme d'huile de PDMS ;
- un catalyseur (Pt) ;
- une charge minérale (particules fines).

Les groupements fonctionnels (Si-CH=CH₂) et (Si-H) des chaînes de PDMS et le catalyseur au platine (Pt) sont spécifiques à la réaction d'hydrosilylation. Un exemple détaillé de préparation d'un élastomère de PDMS avec le kit Sylgard®184 de Dow Corning (Dow Corning, 2008; Ortiz-Acosta and Densmore, 2011), selon cette réaction est disponible en Annexe 3. Pour d'autres réactions de réticulation, la base et le réticulant peuvent être une même huile de silicone. Un retardateur de réticulation peut également être ajouté dans la formulation pour des raisons d'ordre pratique.

1.4.1.3.2 La base et le réticulant

La réaction principale de formation du réseau de l'élastomère a lieu par réaction entre la base (Si-CH=CH₂) et le réticulant (Si-H). Ces deux composants sont sous formes d'huiles à viscosité variable. La réticulation est principalement influencée par la nature des huiles réactives (groupements, poids moléculaires) et la stoechiométrie de la réaction.

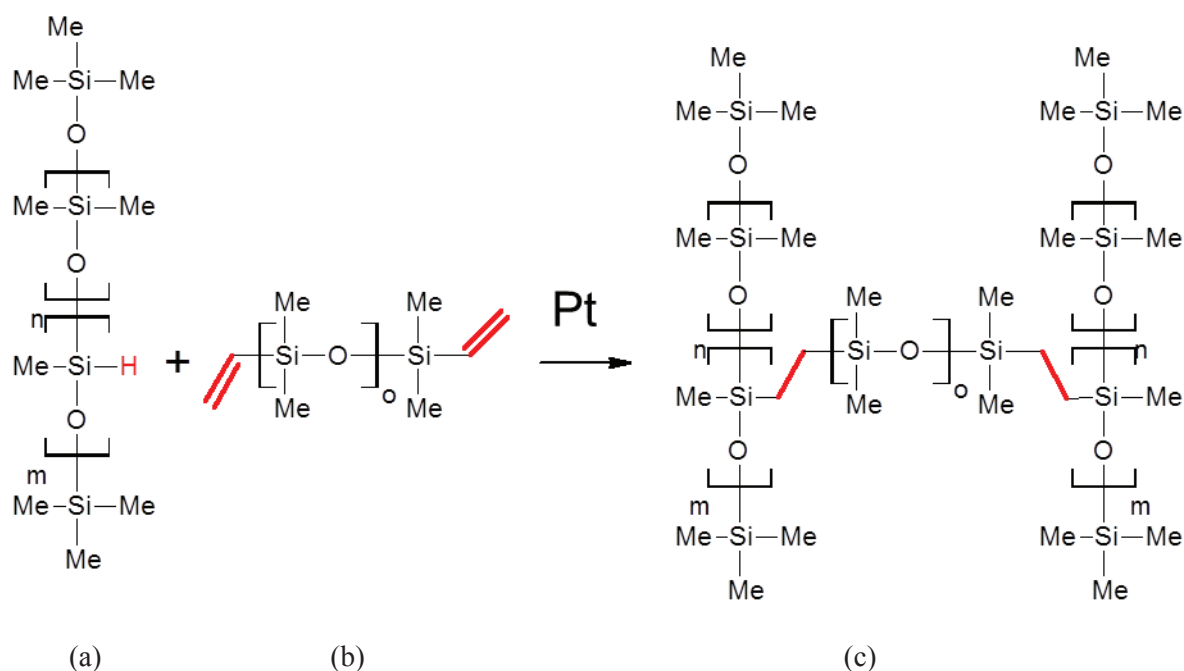


Figure 24 : Réaction principale de la formation d'un élastomère de PDMS (c) par réaction d'hydrosilylation catalysée au platine (Pt) entre la base (a) et le réticulant (b).

Une stœchiométrie de 1,8 Si-H / Si-CH=CH₂ en prenant en compte les fonctions vinyloxy de la silice (s'il y en a), est préférable pour compenser les groupements Si-H consommés dans des réactions secondaires (réaction avec le retardateur, ou réaction mineure avec les groupements silanols) et pour assurer une réticulation complète (Arangurent et al., 1990). La gélification du mélange semble intervenir à un ratio compris entre 0,27 et 0,45. Dans les systèmes renforcés avec de la silice la stœchiométrie peut varier de 1,3 à 4,5. Pour les produits commerciaux, un ratio réticulant/base est recommandé par le fabricant en fonction des propriétés mécaniques voulues.

Plus le poids moléculaire de la base est faible, meilleures seront les propriétés mécaniques du polymère une fois réticulé (Arangurent et al., 1990). Le polymère sera toutefois plus cassant (moins élastique) qu'avec des chaînes plus longues. Ce paramètre influe beaucoup sur le degré de réticulation (i.e. densité de liaison entre la base et le réticulant) du polymère qui est le phénomène majeur qui contrôle les propriétés mécaniques finales du matériau.

I.4.1.3.3 Catalyseurs

Les catalyseurs employés sont différents selon le type de réaction de réticulation (I.4.1.2). Ce sont principalement des espèces métalliques (Sn, Pt) qui sont dispersées en très faible proportion dans le réticulant (Annexe 3). Ces catalyseurs peuvent être inhibés par la présence de réactifs compétiteurs ou empoisonnés. Ainsi, pour la réaction d'hydrosilylation, le catalyseur au Pt (catalyseur de Karstedt) (Stein et al., 1991), les poisons ou les inhibiteurs sont les composés contenant du soufre ou des groupements amines, les phosphines, les hydrocarbures insaturés et les composés organométalliques (Ortiz-Acosta and Densmore, 2011).

I.4.1.3.4 Charges minérales

Les élastomères de silicones renforcés sont des matériaux composites, i.e. constitués de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles de natures différentes mais ayant une forte capacité d'adhésion. Tous les élastomères de silicones ne contiennent pas de charge minérale mais les silicones non renforcés ont des propriétés mécaniques très faibles et s'effondrent sous la pression d'un doigt. Une charge minérale comme des oxydes métalliques (ZnO, TiO₂, oxydes de fer...), du noir de carbone ou des silices modifient la dureté et l'élasticité des élastomères.

La principale charge de renforcement utilisée est la silice préparée par pyrohydrolyse (ou silice pyrogénée). L'addition de silice dans l'élastomère améliore ses propriétés mécaniques et élastiques (la fracture du matériau se produit à une élongation plus importante). Elle est introduite dans des proportions de 10 à 40% en poids pour moduler les propriétés de l'élastomère.

Les propriétés physiques des silices dépendent essentiellement de leur procédé d'élaboration. Les caractéristiques physiques déterminantes sont en particulier la nature des particules, la surface spécifique, la taille des particules primaires et des agrégats, ainsi que la porosité.

On peut distinguer deux types de silice de pyrohydrolyse :

- la silice non modifiée en surface (de nature hydrophile)
- la silice modifiée en surface (de nature hydrophobe)

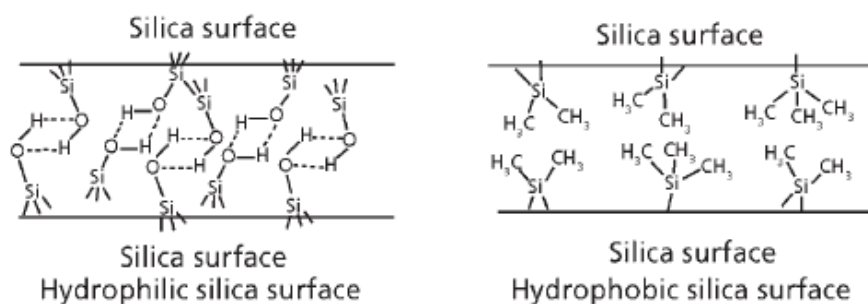


Figure 25 : Vue schématique de la surface des silices hydrophiles (à gauche) et hydrophobes (à droite) (White et al., 2009).

La silice peut être modifiée par réaction avec l'hexamethyldisilazane (HDMS) pour greffer des groupements tri-méthyle (Si-O-(CH₃)₃). Des fonctions vinyloxy peuvent également être ajoutées en surface de la silice pour réagir avec le réticulant (Annexe 3) et augmenter le degré de réticulation du polymère.

On peut distinguer trois échelles de structure dans les silices au niveau particulaire. Les particules primaires, dont la taille varie de 3 à 500 nm de diamètre, qui n'existent pas en pratique à l'échelle individuelle car aussitôt formées pendant le procédé de fabrication, elles s'agrègent sous l'effet de forces colloïdales, pour donner naissance à une structure secondaire de particules : les agrégats. Dans certaines conditions ces agrégats peuvent à leur tour se lier pour former une structure tertiaire constituée d'agglomérats, dont la taille peut atteindre plusieurs

dizaines de microns. La taille des particules primaires, ainsi que la densité et le degré d'agrégation et d'agglomération détermine la porosité et la surface spécifique des silices. L'agglomération des silices de pyrohydrolyse sous forme de chaînes conduit à une structure non poreuse (Figure 26).

Lorsque des charges de silice sont incorporées au PDMS, un mélange de silice en suspension au sein d'une matrice PDMS est obtenu. Les propriétés rhéologiques du PDMS changent complètement lors de l'ajout des charges de silice, de par les fortes interactions entre les chaînes PDMS et la silice qui modifient fortement la dynamique de celles-ci (Figure 26).

Au niveau atomique (Figure 26), il est admis que ces deux constituants interagissent par liaison hydrogène entre les silanols de surface de la silice et les atomes d'oxygène de la chaîne PDMS (pour la silice hydrophile)(Paquien, 2003). La liaison Si-O dans la chaîne PDMS est légèrement polaire et, compte tenu du caractère électronégatif de l'oxygène, il est ainsi considéré que la chaîne PDMS possède un caractère induit « amphipathique » (*i.e.* hydrophile ou hydrophobe). Des interactions dipôle - dipôle entre le squelette polarisable des chaînes PDMS et la surface sont créés.

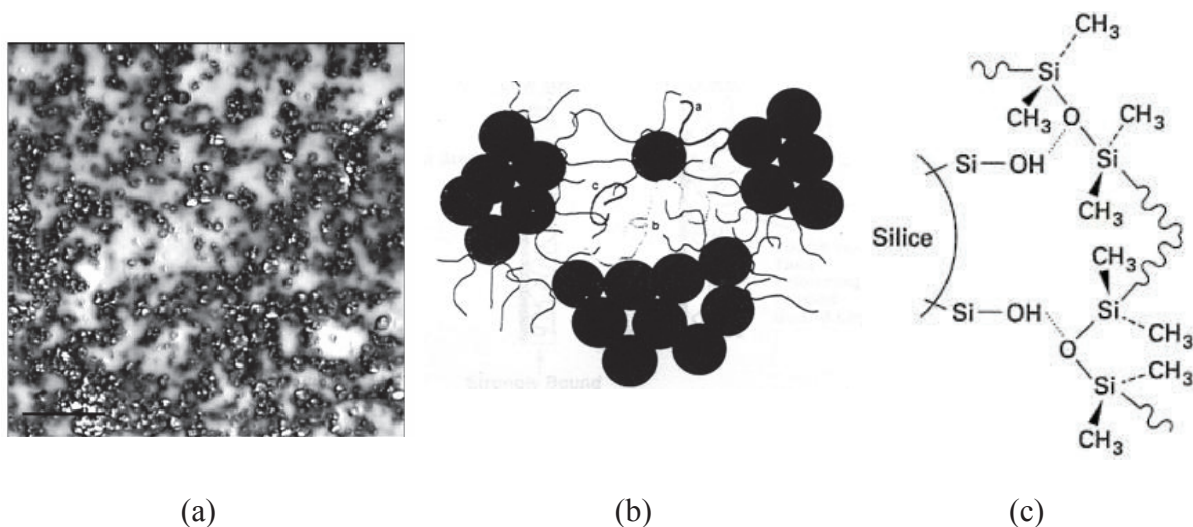


Figure 26 : (a) Dispersion d'une suspension PDMS/silice hydrophile (grains noirs) (20%) observée par MET (X 2500) (Clément et al., 2001) et schématisation des interactions réseau de PDMS et silice (b) au niveau particulaire (rond = silice, trait = chaîne de PDMS) (Arangurent et al., 1990) et (c) atomique (Pouchol et al., 1995).

La silice non modifiée classique (Si-OH) confère une plus grande rigidité mécanique car elle permet plus d'interactions avec la chaîne PDMS, ce qui peut rendre l'élastomère un peu cassant. Les silices modifiées avec un fort taux de fonctions vinyloxy présentent des propriétés mécaniques similaires mais sont plus élastiques (Arangurent et al., 1990).

Au niveau particulaire, au-delà d'un seuil de percolation (environ 10% du volume de silice pour l'élastomère silicone), le réseau de silice peut être formé d'agrégats connectés les uns aux autres pour former un réseau de nano - particules de silice qui est interconnecté avec les chaînes de PDMS réticulées (Figure 26b). Les interactions PDMS-Silice, qui conduisent à l'agglomération des suspensions et au renforcement du réseau polymérique, définissent la morphologie finale des matériaux et ainsi leurs propriétés rhéologiques.

Au niveau microscopique, ce réseau de silice se présente toujours comme un ensemble de clusters interconnectés formant un réseau fractal. Dans le cas où le taux de silice atteint 40%, la taille des agrégats est de l'ordre de 80 nm et la distance moyenne entre deux agrégats est environ 220 nm.

1.4.1.4 Présence et dynamique des oligomères dans l'élastomère de silicone

Comme dans tout polymère, en raison du fait que la réticulation s'opère de manière aléatoire dans les élastomères silicones, il est possible que des petites chaînes PDMS comportant des dizaines, voire des centaines de liaisons $\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$ réticulent sur elles-mêmes pour former des PDMS cycliques au lieu de réticuler avec d'autres chaînes dans le réseau. Ce type de réaction génère des résidus au sein du réseau de réticulation, incluant les petites chaînes PDMS linéaires ou cycliques non réactives qui sont appelées oligomères.



Figure 27 : Schéma de piégeages des oligomères cycliques pendant la formation du réseau (Mark, 1989).

Ces oligomères cycliques ou linéaires, qui ont une grande mobilité, circulent facilement à travers les chaînes de grand poids moléculaire (Mark, 1989). Certains oligomères cycliques peuvent cependant être piégés dans le réseau (Figure 27). La présence d'oligomères de type PDMS cyclique (200-1500 Da) et PDMS linéaire (500-1500 Da) a pu être mise en évidence dans des implants mammaires en PDMS réticulés au Pt par (Lykissa et al., 1997).

Ce paragraphe a permis de souligner les propriétés des élastomères de silicone mais aussi de mettre en évidence la complexité de la formulation des élastomères de silicone et la diversité des matériaux qui peut en découler. Dans le prochain paragraphe, nous avons recensé les études concernant l'application spécifique des élastomères de silicone pour l'échantillonnage passif et nous discutons des points clés de leur utilisation.

1.4.2 Echantillonnage passif avec des élastomères de silicone

Les caractéristiques des élastomères de silicone favorables à l'échantillonnage passif, du déploiement à son analyse, ont été discutées plus en détail au §I.3.3. Leur mise en œuvre en tant qu'échantillonneurs passifs et les facteurs influents sur l'accumulation de composés sont discutés plus en détails dans cette section.

1.4.2.1 Compatibilité avec les protocoles analytiques

Les caractéristiques des élastomères de silicones doivent répondre à plusieurs contraintes pour permettre une récupération des analytes après exposition *in situ*. Il existe principalement deux techniques de désorption des analytes : chimique et thermique. La technique chimique de désorption liquide (LD) consiste à utiliser des solvants organiques, qui sont largement utilisés pour récupérer les analytes après pré-concentration sur une phase solide dans les méthodes analytiques (SPE et SBSE). Il convient donc d'avoir une phase solide qui n'est pas dégradée par les solvants et qui permet de récupérer simplement un extrait contenant les analytes. La méthode thermique est une thermo-désorption (TD) sous flux de gaz inerte dans un four à haute température pour extraire les analytes et les analyser en GC. La stabilité thermique à basse température (congélateur) est également un paramètre crucial pour la conservation des analytes.

1.4.2.1.1 Résistance aux solvants

Les solvants organiques peuvent être absorbés par diffusion dans les élastomères de silicone entraînant un gonflement (augmentation de volume) du matériau. Ce phénomène est préjudiciable pour la récupération du solvant contenant les analytes.

Des tests de gonflement aux solvants ont été effectués sur des élastomères de silicones MQ et PMVQ (Rusina et al., 2007; Lorgeoux, 2008). Ils ont mis en évidence que le solvant le plus inerte pour les silicones est le méthanol (2,4 à 3% de gonflement). D'autres solvants comme l'hexane, le dichlorométhane ou l'acétate d'éthyle entraînent un gonflement de l'ordre de 122% à 250%. L'acétone offre un compromis avec des prises de volumes de 26 à 77% par rapport à l'état initial. Lee et al. (2003) ont également mesuré l'élongation pour du PDMS de Sylgard ®184 en calculant un ratio $S=D/D_0$ sur des échantillons en forme d'hexagone de diamètre D. Il a ainsi testé l'élongation engendrée par plusieurs solvants organiques. Il a obtenu le classement suivant : hexane (1,35) > acétate d'éthyle (1,18) > acétone (1,06) > acétonitrile (1,01) = méthanol (1,02). Le gonflement est un phénomène temporaire (jusqu'à évaporation du solvant) et réversible (pas de modification de la structure du matériau) (Lee et al., 2003; Rusina et al., 2007). Cette propriété de gonflement a été utilisée pour élargir la gamme de polarité des composés accumulés sur des barreaux SBSE en les laissant s'imprégner de solvant avant de réaliser une extraction (Ochiai et al., 2016).

En conclusion, il faut noter que le méthanol et l'acétonitrile sont les solvants les plus attractifs pour la désorption de composés d'intérêts en raison du faible gonflement du PDMS qu'ils engendrent. Le solvant est récupéré facilement pour la suite du protocole analytique et n'est pas imprégné dans le PDMS.

I.4.2.1.2 Stabilité thermique

Les élastomères de silicone peuvent opérer dans une gamme de température très large, ils sont stables pour des températures allant de -80°C à $+205-300^{\circ}\text{C}$. Cependant cette gamme de température est approximative car il ne suffit pas de considérer une température maximale d'exposition de l'élastomère de silicone mais plutôt un couple température-durée d'exposition. La température limite d'utilisation augmente si l'on raccourcit la durée d'exposition à cette température, et inversement. De plus la température maximale d'exposition va dépendre de la formulation spécifique à chaque élastomère de silicone (I.4.1.1). A titre d'exemple, la durée d'utilisation continue recommandée d'un élastomère de silicone peut aller de 15 000 heures à 148°C à 15-30 min à 371°C (Rhein, 1983).

A haute température et en présence d'oxygène, une possible dégradation oxydative provoque des réarrangements structurels qui forment des composés volatils de faibles poids moléculaires (Rhein, 1983; Hall and Patel, 2006). Ces composés sont formés par coupures des liaisons Si-C ou dépolymérisation (coupure des liaisons Si-O) provoquant une diminution de la longueur des chaînes. Ces composés de faibles poids moléculaires sont principalement des espèces cycliques composés de 4 à 18 répétitions des unités PDMS, des acides carboxyliques et des phthalates utilisés comme plastifiant dans la formulation des élastomères (Hall and Patel, 2006). Ce type de résidus peut être néfaste pour l'analyse en GC (van Pinxteren et al., 2010) et générer des interférences avec d'autres composés sur les chromatogrammes. Il convient donc de faire attention au choix de la température et à la durée pour la mise en place d'une analyse en TD-GC et de travailler de préférence avec un gaz inerte.

La résistance aux très basses températures autorise des cycles de congélation-décongélation qui n'affectent pas la structure des élastomères de silicone. Ainsi un stockage au congélateur à -20°C des échantillonneurs passifs à base d'élastomère de silicone est possible pour s'assurer de la conservation des analytes avant analyse.

I.4.2.1.3 Présence d'interférents analytiques : prétraitements adaptés

Les résidus ou oligomères présents dans l'élastomère de silicone peuvent générer des interférents analytiques, en particulier dans le cas d'une analyse par thermo-désorption à haute température. Un protocole de prétraitement des élastomères de silicone est donc nécessaire pour les éliminer.

L'extraction des oligomères présents au cœur des élastomères de silicone n'est pas aisée et aucune méthode normalisée n'existe à ce jour à cause de la diversité des formulations de silicones. Il existe une approche chimique et une approche thermique de manière analogue à la désorption des analytes.

La technique qui semble la plus abordable, est l'extraction des oligomères par solvant, notamment en utilisant ceux qui font gonfler les élastomères de silicone pour faciliter le mouvement des oligomères dans la matrice du polymère et leur élimination vers la phase organique. Cependant, l'utilisation d'un solvant organique unique ne fait pas consensus au sein de la communauté scientifique et particulièrement pour l'utilisation en échantillonnage passif. White (2005) a employé le dichlorométhane pour sa capacité à déstructurer le réseau de PDMS.

Mazan et al. (1995) ont étudié les mouvements des oligomères au sein du silicone en employant de l'hexane pour augmenter le volume du PDMS. Lorgeoux (2008) a lavé du PDMS avec un mélange de deux solvants hydrophobes, l'acétate d'éthyle et l'heptane (50/50 ; v/v). D'autres auteurs ont préféré un mélange de solvants de deux polarités différentes, le dichlorométhane et le méthanol (50/50 ; v/v) avec l'utilisation d'ultrasons pendant l'étape de lavage qui permet également d'assurer une pénétration du solvant au cœur de l'élastomère (Paschke et al., 2006; Assoumani et al., 2013b). Dans le cadre d'une utilisation des élastomères de silicone en tant que prothèses mammaires (Lykissa et al., 1997) ont choisi un mélange d'acétate d'éthyle et de méthanol (66/33 ; v/v).

Ainsi pour différents élastomères de silicone, Rusina et al. (2007) ont extrait les oligomères de feuilles de silicones dans un grand volume d'acétate d'éthyle pendant 3 jours avec une agitation magnétique suivi d'un séchage en étuve. Puis une deuxième extraction plus poussée par extraction de Soxhlet (solvant chauffé à reflux) a été menée dans les mêmes conditions. L'évaluation de la perte de masse après chacune des étapes a démontré qu'environ 80% des oligomères étaient extraits lors de la première étape, ce qui correspond à une perte de masse allant de 2 à 3% selon la formulation de l'élastomère de silicone.

L'extraction des oligomères avec des solvants organiques hydrophobes qui font gonfler le PDMS (I.4.2.1.1) est simple à mettre en œuvre pour l'extraction de la majorité des oligomères. L'utilisation d'un solvant polaire lors de cette étape de lavage, permet d'éliminer d'autres types de contaminants qui pourraient être néfastes pour la suite du protocole analytique. Il est également important de s'assurer de l'élimination du solvant avant d'utiliser les élastomères de silicone pour l'échantillonnage passif. Une simple étape de lavages successifs dans de l'eau (Lorgeoux, 2008) puis de séchage en étuve à faible température (Rusina et al., 2007) sont suffisantes.

L'autre technique d'élimination des résidus et de décontamination des élastomères de silicone est celle recommandée par le fournisseur Gerstel pour les Twister® utilisés en SBSE. Les barreaux sont chauffés à 300°C pendant 1 heure dans un thermodésorbiteur sous un flux d'azote continu pour éviter la thermo-oxydation de l'élastomère de silicone. Les oligomères sont des composés de faible poids moléculaire volatils qui sont entraînés par le flux de gaz. Cette technique est préférée au lavage par solvant qui détache l'élastomère de silicone de son barreau aimanté par gonflement. La principale contrainte de cette méthode est la nécessité de requérir à un équipement spécifique qui, de plus, ne peut pas être appliqué à un élastomère de silicone sous diverses formes (format proche de celui d'un SBSE requis : 5 x 20 mm).

Le traitement thermique à haute température sous courant d'azote ou l'extraction Soxhlet peuvent être pertinents en tant que seconde étape d'élimination des résidus (après une première étape de lavage au solvant). La quasi-totalité des oligomères est ainsi éliminée après ces deux étapes.

1.4.2.2 Applications actuelles des échantillonneurs passifs à base d'élastomère de silicone

Les élastomères de PDMS sont principalement utilisés comme phase réceptrice pour l'accumulation de composés hydrophobes (HAP, PCB et OCP). Il existe plusieurs échantillonneurs passifs qui utilisent le PDMS avec des mises en forme variées et la formulation

de PDMS utilisée n'est pas unique. Ainsi il existe une diversité de données de calibration (K_{sw} et R_s) sur les composés hydrophobes mais très peu d'auteurs ont étudiés la sorption des composés hydrophiles et en particulier des pesticides. L'effet de certains facteurs environnementaux a été étudié en laboratoire et une procédure de correction des données de calibration par PRC pour les HAP et les PCB a été mise en place.

I.4.2.2.1 Formulations de silicone disponibles

Les principales caractéristiques telles que la nature de l'élastomère, la forme, les dimensions et les analytes étudiés avec des échantillonneurs passifs à base de PDMS sont regroupés dans le **Tableau 9**.

Les premières utilisations du PDMS comme échantillonneur passif intégratif ont été faites à partir de silicone disponible commercialement dans le domaine de l'analyse en laboratoire (SBSE, Twister®). Ce produit, relativement onéreux, est vendu sous la forme d'un barreau aimanté recouvert d'un film de PDMS d'épaisseur variable. Comme le PDMS est l'élément essentiel de la phase réceptrice, les recherches se sont rapidement dirigés vers d'autres élastomères de silicone destinés à d'autres usages qui ont un coût bien moindre. Ainsi diverses formulations d'élastomère de silicone ont été employées pour l'échantillonnage passif par les différents auteurs. Cette diversité de matériaux a entraîné une diversité de données de calibration qui ne sont pas forcément comparables ou applicables d'une étude à l'autre.

Quelques études (Rusina et al., 2007; ter Laak et al., 2008; Smedes et al., 2009) ont comparé les différences de coefficients de partage ou de coefficients de diffusion entre plusieurs types d'élastomère de silicones. Rusina et al. (2007) ont montré que des différences de K_{sw} d'environ 0,4 unité de log pour quatre HAP pouvait exister. Ils ont noté que la présence de groupes fluor sur le silicone (FVMQ) entraîne une diminution des K_{sw} . Sur d'autres molécules hydrophobes (PCB et PBDE), ter Laak et al. (2008) ont relevé une différence entre le PDMS utilisé pour les fibres SPE et les feuilles de PDMS de l'ordre de $0,21 \pm 0,08$ unités de log sur le K_{sw} à l'avantage des feuilles de silicones. De manière analogue, Smedes et al. (2009) ont mis en évidence des écarts constants entre différents élastomères de silicones encore plus importants, de 0,16 to 0,58 unité de log de K_{sw} , pour des HAP et des PCB.

Tableau 9 : Principales caractéristiques des différents échantillonneurs passifs à base de PDMS existants.

Nom	Elastomère de silicone (Fabricant)	Forme	Dimensions	Analytes	Membrane	Remarques	Référence
MESCO I	Twister® (Gerstel) puis Silopren (GoodFellow®)	Barreau aimanté recouvert de PDMS	L : 15 mm e : 0,5 mm L : 10 mm d : 2 mm	HAP, PCB, OCP	Sac de dialyse en cellulose régénérée	Eau distillée dans le sac	(Vrana et al., 2001) (Vrana et al., 2006b)
MESCO II	Silopren (GoodFellow®)	Tige cylindrique	L : 10 mm d : 2 mm	HAP, PCB, OCP	Sac de LDPE (e : 100µm)	Air dans le sac	(Paschke et al., 2006)
Passive SBSE	Twister® (Gerstel)	Barreau aimanté recouvert de PDMS	L : 20 mm Film : 1 mm L : 10 mm e : 0,5 mm	Pesticides HAP, PCB, OCP	/		(Assoumani et al., 2013a; Assoumani et al., 2014a) (Vrana et al., 2016)
Feuille de PDMS	Altessil™ (Altec Products)	Feuille de faible épaisseur	Dimension variable selon les études	HAP, PCB Pesticides			(Rusina et al., 2010b; Smedes et al., 2010) (Ahrens et al., 2015)
Disques de PDMS	PDMS vierge (Diversified Silicone Products Inc.)	Disques	d : 40 mm h : 16 mm	PCB, OCP HAP	/	Fixé sur la nageoire de poissons	(Heltsley, 2004) (White, 2005)
Tige de PDMS	Sylgard 184® (Dow Corning)	Parallélépipède rectangle	L : 20 mm l : 3 mm h : 3 mm	Pesticides	/		(Assoumani et al., 2013b)

L : longueur, l : largeur, h : hauteur, d : diamètre, e : épaisseur de film

Ces études sur l'impact de la formulation des silicones sur la sorption des molécules n'ont été réalisées que pour des molécules hydrophobes avec un $\log K_{ow} < 3-4$ qui ont une forte affinité pour les élastomères de silicone. L'impact sur des composés plus hydrophiles avec des propriétés physico-chimiques très variables comme les pesticides peut être plus important et n'a pas été étudié. Par exemple, une étude d'accumulation de pesticides sur les élastomères de silicone Twister® et Sylgard® 184 (Assoumani et al., 2013b), pour la détermination de données de calibration, a mis en évidence des différences (facteur > 2) sur ces données entre les deux élastomères de silicones pour certaines molécules. Pour l'extraction de 11 pesticides ($1,43 < \log K_{ow} < 6$) en SPME, Souza Silva (2015) a remarqué une sorption moins importante pour un PDMS de haut poids moléculaire, très réticulé (catalyse au peroxyde) comparé au PDMS Sylgard® 184 (I.4.1.2).

Ces différences sont complexes à interpréter car les composants de la formulation des silicones sont souvent inconnus, mais plusieurs hypothèses ont été formulées. Les PDMS de haut poids moléculaires, très réticulés, sont moins perméables (peu de volumes libres). La diffusion de molécules dans ce type de PDMS est donc limitée (Souza Silva, 2015). L'ajout de charges de silice dans les élastomères de PDMS ; qui conduit à un niveau de réticulation plus faible des chaînes de PDMS ; augmenterait la taille des volumes libres dans le matériau et donc la diffusion des molécules (Merkel et al., 2003; Harley et al., 2012). La sorption de molécules sur les charges de silice est également envisagée (Souza Silva, 2015) en fonction de la nature hydrophile ou hydrophobe de celle-ci (Figure 25) mais aucune expérimentation n'a confirmé cette hypothèse.

En conclusion, il apparaît comme primordial d'évaluer l'impact de la formulation des élastomères de silicone sur la sorption des molécules d'intérêt pour pouvoir appliquer des données de calibration d'autres études.

I.4.2.2.2 Format de l'échantillonneur passif

Les phases réceptrices à base de PDMS ont été utilisées dans deux configurations : exposition directe ou avec une membrane de protection (**Tableau 9**). L'exposition directe de PDMS est possible sous différentes formes qui vont moduler les cinétiques d'accumulation en fonction du volume de la phase réceptrice et de son aire (I.2.7). Cet aspect a été étudié pour les élastomères de silicone par Belles et al. (2016) qui confirment que les données de calibration peuvent être recalculées à partir du modèle théorique pour un changement de format de l'EP.

D'autres aspects pratiques entrent en considération pour le choix du format, comme la compatibilité avec un protocole analytique (format proche de la SBSE pour de la TD-GC), l'insertion dans des milieux à échantillonner spécifique (piézomètre) et d'autres applications plus originales comme la fixation sur un poisson.

Pour les élastomères de silicone, l'utilisation d'une membrane ne paraît pas pertinente pour la protection de la phase réceptrice car celle-ci est déjà résistante à toute agression du milieu extérieur. Deux versions de l'échantillonneur passif MESCO (I.2.2) ont utilisé des membranes en cellulose régénérée puis LDPE pour ralentir la cinétique d'accumulation des composés hydrophobes et limiter l'impact de la vitesse de courant sur l'accumulation des composés hydrophobes. Néanmoins, une approche de correction des données de calibration par

PRC permet de s'affranchir de l'utilisation d'une membrane pour les composés hydrophobes, ce qui simplifie les modèles d'accumulation dans l'échantillonneur passif.

I.4.2.2.3 Paramètres d'EP spécifiques aux élastomères de silicones : K_{sw} , R_s et D_s

Les données de calibration disponibles dans la littérature pour des élastomères de silicone exposés directement dans le milieu naturel (sans membrane) concernent majoritairement des composés hydrophobes. Les données d'intérêt pour l'échantillonnage passif sont principalement les K_{sw} , les taux d'échantillonnages (R_s) et dans une moindre mesure les coefficients de diffusion des composés dans l'élastomère de silicone (D_s). Un recensement de ces trois types de données a été effectué dans le cadre de ces travaux de thèse. Ces données peuvent être partagées sur demande, sous forme d'un fichier Excel, et n'ont pas été intégrées dans le manuscrit pour des raisons pratiques et de droits de diffusion.

Les K_{sw} disponibles ont été principalement déterminés en laboratoire par des études de cinétiques d'accumulation en batch jusqu'à l'atteinte d'un équilibre entre un élastomère de silicone et de l'eau pour une concentration donnée. En revanche peu d'étude (Chao et al., 2010) ont déterminé les K_{sw} par isotherme de sorption comme cela est fait pour les adsorbants de type charbons actifs en raison du nombre d'expérimentation plus important. Une relation permet de déterminer le K_{sw} à partir de plusieurs équilibres à des niveaux de concentration différents entre le matériau et l'eau. Cette relation doit théoriquement être linéaire pour valider les principales hypothèses cinétiques de l'échantillonnage passif (Cf. §I.2.4: cinétique d'accumulation d'ordre 1, donc le K_{sw} est indépendant de la concentration dans le milieu d'accumulation).

Pour des composés très hydrophobes, une méthode alternative dites « méthode du co-solvant » (Smedes et al., 2009) permet d'obtenir des K_{sw} plus précis car les composés hydrophobes qui sont très peu solubles dans l'eau s'absorbent facilement sur les systèmes expérimentaux.

Comme souligné dans le paragraphe (I.4.2.2.1), il est important de connaître la nature de l'élastomère de silicone qui a été utilisé pour obtenir le coefficient de partage afin de pouvoir la réappliquer ou non pour d'autres élastomères. Ainsi une nouvelle technique d'équilibre simultané de deux polymères dans l'eau permet de déduire les coefficients de partage d'un nouveau polymère à partir de celui connu pour un polymère de référence (Gilbert et al., 2016; Vrana et al., 2016). Cependant, il faut être prudent car certaines données ont été déterminées sur des fibres SPME qui ne sont recouvertes que d'un film de PDMS qui est souvent différent des élastomères de silicone formulés pour d'autres usages (ter Laak et al., 2008).

Les K_{sw} peuvent être déduits de différents modèles théoriques. Les plus simples sont des relations linéaires entre le K_{sw} et le K_{ow} qui sont mises en évidence par différents auteurs. Ces régressions sont plus précises pour des molécules aux propriétés physico-chimiques restreintes, voire de même famille chimiques (HAP, PCB, chlorophénols, ..). Des modèles de prédiction plus complexe ont été développés pour la SPME (Sprunger et al., 2007; Difilippo and Eganhouse, 2010), tels que les modèles LSER (multiparameter Linear Solvation Energy Relationships) qui utilisent des paramètres de solvation du modèle d'Abraham. Malheureusement ces paramètres ne sont pas disponibles dans la littérature pour l'ensemble des

molécules et en particulier pour les pesticides (Tulp et al., 2008). Ces paramètres sont principalement recensés sur le site de l'université de Helmholtz (UFZ).

Les taux d'échantillonnages (R_s) sont disponibles pour un nombre encore plus restreint de molécules et quasi exclusivement pour des molécules hydrophobes : HAP, PCB et OCP avec un $\log K_{ow} > 3$. Les taux d'échantillonnage disponibles dans la littérature doivent être pris avec précaution pour être réadaptés, car pour un même composé des variations sont courantes (Poulier et al., 2014). De nombreux paramètres peuvent influencer tels que la nature du silicone, les dimensions de l'EP (aire, volume) et les caractéristiques du système de calibration : la température, la salinité, la vitesse de courant et la constance de la concentration en composés dans le système. Les R_s peuvent également être prédits pour des composés dont l'accumulation est contrôlée par la membrane (Rusina et al., 2010b) à partir du coefficient de diffusion (D_s) dans l'élastomère de silicone.

Les coefficients de diffusion sont des données complexes à obtenir et seulement quelques études recensent des données pour quelques familles de molécules (HAP, PCB et PBDE) (Rusina et al., 2010a; Narvaez Valderrama et al., 2016) et pour des contaminants émergents (parfums, filtres UV, perturbateurs endocriniens, retardateurs de flammes) (Pintado-Herrera et al., 2016). Les coefficients de diffusion d'une molécule dans le PDMS sont plus faibles que leurs coefficients de diffusion dans l'eau d'un facteur 5-6. Il est également important de noter que le PDMS a une faible sélectivité par la diffusion. Les différences de perméabilité à travers le PDMS sont principalement gouvernées par leur coefficient de partage et non par la diffusivité dans le polymère (Pawliszyn, 2012; Souza Silva, 2015).

1.4.2.3 Impact des facteurs environnementaux étudiés

1.4.2.3.1 Vitesse de courant et contrôle de l'accumulation

Pour les élastomères de silicone, la vitesse de courant aux abords de l'EP influence l'accumulation de composés hydrophobes qui est dépendante de l'épaisseur de la couche limite d'eau (I.2.3.2.3). La zone de changement de contrôle de l'accumulation intervient pour des composés avec un $\log K_{ow}$ dans la zone 3,5-5 (Allan et al., 2010a) pour la plupart des phases réceptrices et est dépendante de la vitesse de courant.

L'Éq. 4 de calcul du coefficient de transfert de masse global (k_o) peut être réécrite par combinaison de l'Éq. 3 et l'Éq. 9 en considérant que l'épaisseur de la couche limite d'eau est proportionnelle (facteur F) au coefficient de diffusion d'un composé dans l'eau (Greenwood et al., 2007) :

$$R_s = \frac{A}{\frac{1}{FD_w^{2/3}} + \frac{\delta_s}{D_s K_{sw}}} \quad \text{Éq. 26}$$

Ce phénomène a été étudié par Rusina et al. (2010b) qui a réalisé deux calibrations d'EP sous formes de feuilles de silicones à deux vitesses de courant (0,14 et 9 cm.s⁻¹) pour des HAP et des PCB. Pour ces composés hydrophobes, le contrôle de l'accumulation par la couche limite (WBL) a pu être modélisé selon l'Éq. 26 mais la zone intermédiaire de changement de régime d'accumulation n'a pu être observée expérimentalement.

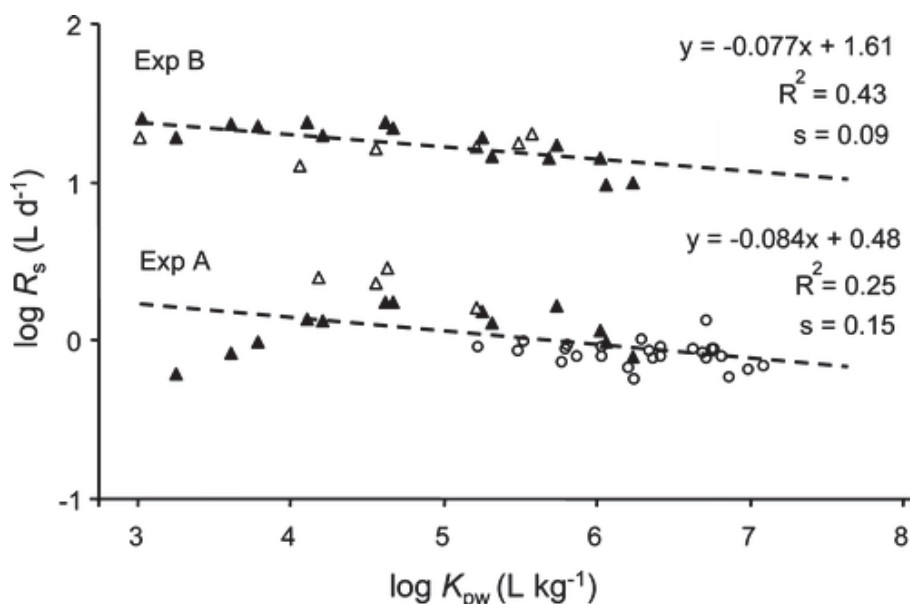


Figure 28 : Log R_s normalisé pour 100 cm^2 en fonction de $\log K_{sw}$ expérimentaux lors de deux calibrations A ($0,19 \text{ cm.s}^{-1}$) et B (9 cm.s^{-1}) pour les HAP (\blacktriangle), HAP deutérés utilisés comme PRC (\triangle) et PCB (\circ) (Rusina et al., 2010b).

Cette modélisation sur une famille précise de composés a permis de développer un modèle plus empirique pour la prédiction des R_s à partir du poids moléculaire (M) de ces composés et d'un facteur (B) relatif aux conditions d'exposition Éq. 27 dont la vitesse de courant. Le facteur B est déterminé expérimentalement à partir de l'approche PRC pour chaque échantillonneur passif. Le paramètre D_s est estimé à partir d'une relation empirique en fonction de M propre à chaque famille de composé ($\log D_{s \text{ HAP}} = -0,0072 M - 8,90$ et $\log D_{s \text{ PCB}} = -0,0022 M - 9,77$) (Rusina et al., 2010a).

$$R_s = \frac{A}{\frac{1}{BM^{-0,47}} + \frac{\delta_s}{D_s K_{sw}}} \quad \text{Éq. 27}$$

Plus récemment, Vrana et al. (2016) ont reproduit expérimentalement ces résultats pour une seule condition de turbulence pour des HAP, PCB et quelques pesticides organochlorés de type HCH (Hexachlorocyclohexane). Ils ont tout d'abord mesuré des R_s moins importants pour les HCH étudiés en comparaison des HAP et PCB et en particulier pour ceux avec un $\log K_{sw} < 3,5$, ce résultat indiquerait un contrôle membranaire de l'accumulation pour ces composés. Ils ont également remarqué une déviation importante entre les données expérimentales et la relation empirique Éq. 27 pour les HCH à cause d'une approximation des D_s avec une relation propre aux PCB.

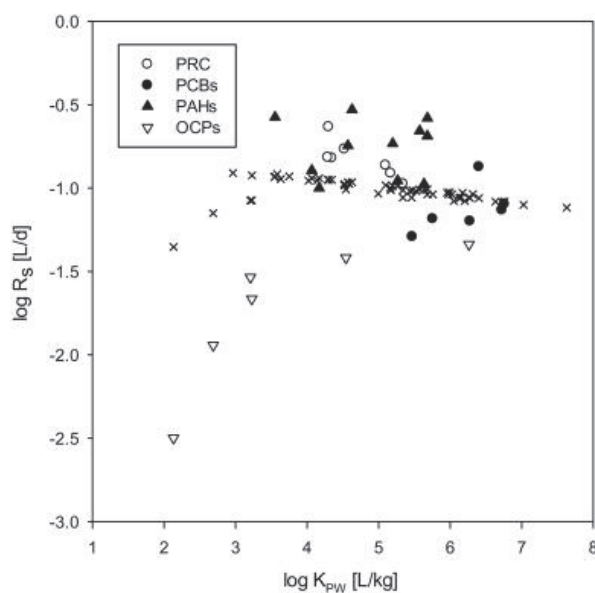


Figure 29 : Log R_s en fonction du log K_{sw} dans une expérimentation de calibration pour des HAP, PCB et OCP. L'équation du modèle empirique Éq. 27 est représentée par des étoiles (Vrana et al., 2016).

Ce résultat souligne l'importance de déterminer des coefficients de diffusion pour chaque composé étudié de manière à pouvoir prédire le phénomène contrôlant l'accumulation. Et ainsi pouvoir prédire les R_s en fonction de la vitesse de courant grâce à une approche PRC.

L'impact direct de la vitesse de courant sur l'accumulation de PCB et la dissipation de PRC dans les élastomères de silicone ont été étudiés par Estoppey et al. (2014) dans une étude *in situ*. La relation obtenue entre la quantité accumulée sur l'EP (C_s) et la vitesse de courant (v) est de type non linéaire Éq. 28 avec des constantes d'ajustement (a , b , c) propres à chaque composé (Vermeirssen et al., 2008; Estoppey et al., 2014).

$$C_s = a(1 - e^{bv^c}) \quad \text{Éq. 28}$$

L'influence de la taille de la couche limite est particulièrement importante pour les régimes de courant quasi-statique. En utilisant un système de canal sur une rivière permettant de modifier la vitesse de courant, ils ont montré que pour une augmentation de la vitesse de courant de 1,6 à 37,7 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, le gain sur l'accumulation pouvait varier d'un facteur 1,9 et 3 selon le PCB. Dans une seconde étude *in situ* (avec des PCB), une approximation linéaire est même suggérée entre le R_s (basée sur la dissipation de PRC) et la vitesse de courant pour les vitesses de courant supérieures à 10 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Estoppey et al., 2016). Ainsi, cette étude souligne l'importance de la correction de la vitesse de courant pour pouvoir comparer des résultats entre sites d'exposition qui présentent des conditions hydrodynamiques différentes.

I.4.2.3.2 Température et salinité

L'influence de la température et de la salinité sur les coefficients de partage entre un élastomère de silicone et l'eau a été étudié par Jonker et al. (2015) pour des HAP et PCB. Les K_{sw} ont été déterminés à quatre niveaux de températures de 4, 12, 20 et 30°C et trois niveaux différents de salinité (0 ; 0,18 et 36 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) représentant les eaux de rivière, les eaux saumâtres et l'eau de mer. Ainsi, il a été mis en évidence qu'une augmentation de la température en accord

avec la loi de Van't Hoff, induisait une diminution des K_{sw} . L'effet inverse est plutôt observé pour la salinité puisque qu'une augmentation de celle-ci induit une augmentation des K_{sw} avec un facteur moyen relativement faible de 0,0033. Au contraire de la salinité, l'effet induit par la température sur les K_{sw} semble être dépendant de la famille de composés et plus particulièrement de l'hydrophobicité de la molécule. Un facteur de dépendance à la température α doit être calculé séparément pour les HAP et les PCB ($\alpha_{HAP} = -0,0072 \log K_{ow} + 0,026$ et $\alpha_{PCB} = -0,0078 \log K_{ow} + 0,039$). Ainsi pour les HAP et PCB, il est possible de recalculer un coefficient de partage à partir de l'Éq. 29 et des données de K_{sw} de référence acquises généralement à 20°C pour une salinité nulle.

$$\log K_{sw}(T, S) = \log K_{sw}(20, 0) + \alpha(T - 20) + 0,0033 S \quad \text{Éq. 29}$$

L'effet de ces deux paramètres n'a pas été étudié sur d'autres familles de composés et ils sont donc souvent négligés, de plus leur impact sur les R_s n'a pas été évalué pour les élastomères de silicones. La correction par PRC doit normalement intégrer l'influence de ces paramètres sur l'accumulation.

I.4.2.3.3 Biofouling

Le biofouling, s'il est important, est connu pour modifier les cinétiques d'accumulation des analytes (Cf. §I.2.8). Son influence sur les élastomères de silicone a été peu étudiée et seulement en milieu marin. Une étude menée sur la formation de biofilm sur différents polymères en milieu marin a montré que la formation de celui-ci sur les élastomères de silicone était moindre que pour les autres polymères (Lakshmi et al., 2012). Cette propriété semble liée à la plus faible énergie de surface de ce polymère.

Le meilleur moyen de limiter l'impact du biofouling est d'exposer l'EP sur des temps courts. Des auteurs ont aussi utilisé des agents anti-biofouling imprégnés sur les EP (notamment à base de cuivre) pour limiter le développement de ces biofilms (Heltsley, 2004). Il semblerait que ces agents n'aient pas d'effet significatif sur le taux d'accumulation des composés (Booij et al., 2006).

En conclusion, les élastomères de silicones ont été majoritairement étudiés pour leurs propriétés de sorption pour les molécules hydrophobes mais beaucoup moins pour les composés hydrophiles et particulièrement pour la classe des pesticides. La vitesse de courant apparaît comme le facteur environnemental le plus influent sur l'accumulation des composés hydrophobes car elle modifie le mécanisme de diffusion limitant l'accumulation (WBLC ou MC). L'impact de la formulation des élastomères de silicone sur l'accumulation des pesticides semble pertinent à étudier au vu de la complexité de la formulation de ce matériau composite.

Chapitre II. Choix méthodologiques

II.1 Pesticides étudiés

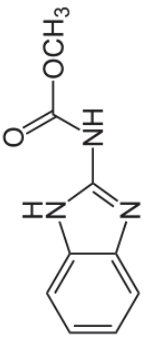
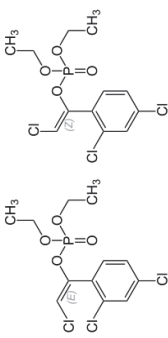
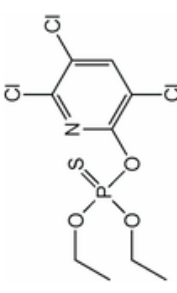
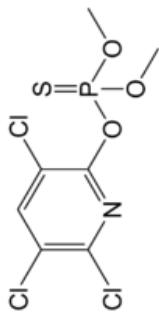
Nous avons ciblé une liste de 28 pesticides répondant à plusieurs critères d'ordre scientifique et pratique qui sont détaillés ci-après. La liste des 28 pesticides sélectionnés est présentée dans le Tableau 10 avec leur principales propriétés et leurs usages en France. Le critère le plus important était de choisir des pesticides avec des propriétés chimiques diverses dans une large gamme de polarité ($\log K_{ow}$ de 0-1 à 5-6). Ceci a conduit à la sélection de pesticides appartenant à des classes différentes en termes d'usage et de famille chimique.

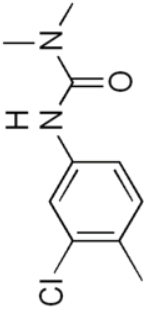
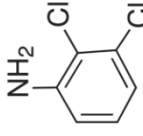
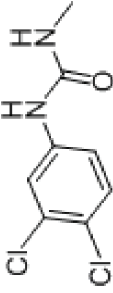
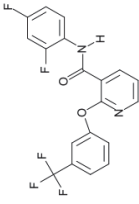
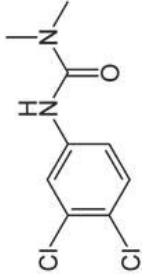
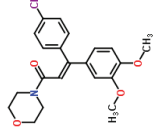
Une grande partie des molécules choisies étaient déjà intégrées dans une méthode d'analyse multi-résidus du LAMA (Irstea) avec une étape de pré-concentration par SBSE et récupération des analytes par désorption liquide (SBSE-LD-UHPLC-MS/MS) (Margoum et al., 2013). Cet argument a eu un poids important dans le choix des pesticides étudiés, puis dans le développement d'un protocole analytique adapté aux échantillonneurs passifs développés (Cf. II.3). La boscalide (BOS), l'imidaclopride (IMD) et le norflurazon-desméthyl (NFZD) ont été ajoutés à la liste d'étude lors de la deuxième année de ces travaux de thèse (en 2015).

Dans un objectif de test d'opérationnalité, les EP ont été testées *in situ* après des tests en laboratoire. Les pesticides sélectionnés devaient donc avoir été détectés dans l'eau sur les sites étudiés (Cf. §II.6) ou avoir été utilisés dans les bassins versants. Les bassins versants sélectionnés sont dominés par une activité d'élevage ou des cultures de type grandes cultures (céréales, maïs, betteraves et oléagineux) ou viticoles. On retrouve donc principalement 7 fongicides et 6 insecticides à usage viticole et pour le traitement des bâtiments d'élevage et 15 herbicides de grandes cultures. Certaines molécules sélectionnées sont des métabolites de pesticides interdits d'usage mais encore détectés telles que le 3,4-dichloroaniline (DCA), le 3-(3,4-dichlorophényl)-1-méthylurée (DCPMU) et le norflurazon-desméthyl (NFZD).

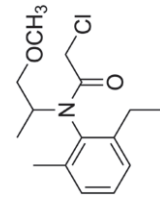
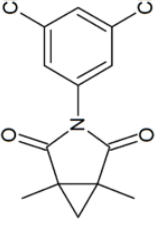
Tableau 10 : Liste des 28 pesticides étudiés avec leurs principales propriétés et usages jusqu'en 2016 (usages principaux surligné en couleur).

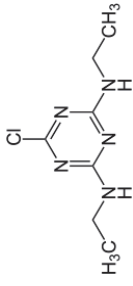
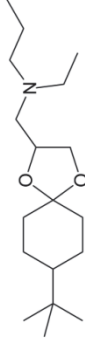
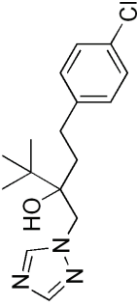
Molécules abréviations (N° CAS ¹)	Formules développées	Classification par usage ¹ (Famille chimique ¹)	Log K_{ow} ¹	K_{oc} ¹ (mL.g ⁻¹) (mobilité)	Solubilité eau 20°C ¹ (mg.L ⁻¹)	Volume ⁺ (Å ³)	Temps ½ vie dans l'eau ¹ (j)	Culture / Usage ²	Date de début d'usage en France ²	Date de fin d'usage en France ²
Acétochlore ATC (34256-82-1)		Herbicide (Amide)	4,14	156 (modérée)	282	255,5	stable	Maïs	2000	2013
Atrazine ATZ (1912-24-9)		Herbicide (Triazine)	2,70	100 (modérée)	35	190,9	86	Cultures légumières Cultures tropicales Fruits à pépins Maïs	1963 1975 1961 1961	2003 1990 2000 2003
Azoxystrobine AZS (131860-33-8)		Fongicide (Strobiline)	2,50	482 (modérée)	6,7	347,4	stable	Oléagineux Protéagineux Traitement de semences	2010 1998 2003	2016 2016 2016 2016
Boscalid BOS (188425-85-6)		Fongicide (Carboxamide)	2,96	772* (légère)	4,6	277,3	200	Viticulture Céréales Cultures diverses Cultures légumières Fruits à noyaux Fruits à pépins Oléagineux Petits fruits	1998 2007 2011 2006 2011 2011 2006 2011	2016 2016 2016 2016 2016 2016 2016 2016

Carbendazime CBZ (10605-21-7)		Fongicide (Benzimidazole)	1,50	225 (modérée)	8	161,3	350	Autres fruits	1997	2008
								Betterave	1974	2009
Chlorfenvinphos CFV (470-90-6)		Insecticide (Organo-phosphoré)	3,80	680 (légère)	145	272,7	125	Céréales	1973	2009
								Cultures diverses	1986	2007
Chlorpiryphos-éthyl CPE (2921-88-2)		Insecticide (Organo-phosphoré)	4,70	8151 (non mobile)	1,05	252,2	25	Cultures légumières	2012	2016
								Cultures légumières	2012	2016
Chlorpiryphos-méthyl CPM (5598-13-0)		Insecticide (Organo-phosphoré)	4,00	4645 (non mobile)	2,74	218,3	21	Fruits à noyaux	1991	2016
								Fruits à pépins	1985	2016
								Mais	1974	2001
								Oléagineux	2011	2016
								Pomme de terre	1997	2016
								Traitement de semences	2001	2016
								Traitement de sols	1973	2016
								Viticulture	1981	2016
								Betterave	1991	2000
								Céréales	2013	2016
								Cultures diverses	2013	2016
								Cultures légumières	1982	2016
								Denrées entreposées	1975	2016
								Localux de stockage	1985	2016
								Oléagineux	2013	2016
								Pomme de terre	2013	2016
								Traitements généraux	1983	1988
								Viticulture	1989	2016

Chlortoluron CTU (15545-48-9)		Herbicide (Urée substituée)	2,50	205 (modérée)	74	190,0	stable	Céréales	1970	2016
3,4-dichloroaniline DCA (95-76-1)		Herbicide métabolite (Aniline)	2,69	485* (modérée)	580	120,9	0,25 (photolyse)	-	-	-
3-(3,4-dichlorophényl)-1 méthylurée DCPMU (3567-62-2)		Herbicide métabolite (Urée substituée)	2,31 ⁺	928 (légère)	490	169,1	-	-	-	-
Diflufénicanil DFF (83164-33-4)		Herbicide (Amide)	4,20	3186 (légère)	0,05	300,5	stable	Céréales	1988	2016
Diuron DIU (330-54-1)		Herbicide (Urée substituée)	2,87	1067 (légère)	35,6	186,7	stable	Cultures diverses	1995	2016
Diméthomorphe DMM (110488-70-5)		Fongicide (Morpholine)	2,68	348 (modérée)	28,95	342,2	70	Cultures diverses	1994	2016
								Cultures diverses	1998	2016
								Cultures ornementales	1995	2016
								Agrumes	1990	2003
								Autres fruits	1985	2003
								Cultures diverses	1970	2003
								Cultures légumières	1961	2003
								Cultures ornementales	1991	2004
								Cultures tropicales	1973	2008
								Fruits à noyaux	1987	2003
								Fruits à pépins	1963	2008
								Oléagineux	1973	1997
								Protéagineux	1966	2008
								Viticulture	1961	2008
								Cultures diverses	2007	2016
								Cultures légumières	2012	2016
								Cultures ornementales	2004	2016
								Pomme de terre	1997	2016
								Traitement de sols	2007	2016
								Viticulture	1994	2016

Flufénoxuron FFX (101463-69-8)		Insecticide (Urée substituée)	5,11	157643 (non mobile)	0,0043	354,1	267	Fruits à pépins Viticulture	1991	2011
Flazasulfuron FLZ (104040-78-0)		Herbicide (Urée substituée)	-0,06	46 (mobile)	2100	302,2	11	Agrumes Autres fruits Viticulture	2006 2005 2000	2016 2016 2016
Flumioxazine FMX (103361-09-7)		Herbicide (Amide)	2,55	889 (légère)	1,79	292,7	1	Fruits à pépins Viticulture	2012 1999	2016 2016
Fénitrothion FNT (122-14-5)		Insecticide (Organo-phosphoré)	3,32	322 (modérée)	19	220,8	183	Autres fruits Bâtiments d'élevage Cultures diverses Cultures forestières Cultures légumières Cultures ornementales Fruits à noyaux Fruits à pépins Maïs Pomme de terre Protéagineux	1987 1975 1987 1987 1968 1968 1966 1964 1970 1987 1982 2008 2008	2008 2008 1993 1992 2008 2008 2008 2008 1991 2008 2008
Imidaclopride IMD (138261-41-3)		Insecticide (Néonicotinoïde)	0,57	225* (modérée)	610	199,2	stable	Viticulture Bâtiments d'élevage Cultures forestières Cultures ornementales Fruits à noyaux Fruits à pépins Loeaux de stockage Traitement de semences Traitement de sols	1968 2005 2013 1997 1995 1996 2005 1992 2014	2008 2016 2016 2016 2016 2006 2016 2016 2016
Isoproturon IPU (34123-59-6)		Herbicide (Urée substituée)	2,50	122 (modérée)	70,2	210,2	1560	Céréales Cultures diverses	1974 1994	2016 [†] 2016 [†]

Linuron LINU (330-55-2)		Herbicide (Urée substituée)	3,00	620 (légère)	63,8	195,7	1460	Céréales 1970 2008 Cultures diverses 1981 2016 Cultures légumières 1963 2016 Fruits à noyaux 1975 1985 Fruits à pépins 1975 1998 Maïs 1966 2002 Oléagineux 1970 2016 Pomme de terre 1968 2016 Protéagineux 1975 2008 Viticulture 1975 1998
Métolachlore/ S-Métolachlore MTC (51218-45-2)		Herbicide (Amide)	3,40	200 (modérée)	530	272,9	stable	Cultures légumières 1993 2002 Maïs 1975 2003 Oléagineux 1987 2003 Bébérais 1994 2016 Cultures légumières 2003 2016 Cultures tropicales 2005 2016 Maïs 2003 2016 Oléagineux 2003 2016
Norflurazon NFZ (27314-13-2)		Herbicide (Pyridazinone)	2,45	700 (légère)	34	266,6	-	Cultures ornementales 1995 1998 Fruits à noyaux 1995 2003 Fruits à pépins 1995 2003 Traitements généraux 1996 1998
Norflurazon- desméthyl NFZD (23576-24-1)		Herbicide métabolite (Pyridazinone)	1,98 ⁺	-	478,6	-	-	- 1988 2003
Procymidone PCM (32809-16-8)		Fongicide (Imide)	3,30	378 (modérée)	2,46	222,3	25	Autres fruits 1994 2007 Cultures légumières 1981 2008 Fruits à noyaux 1987 2008 Oléagineux 1984 2007 Petits fruits 1994 2007 Protéagineux 1986 2007 Traitement de semences 1987 2007 Traitement de sols 1993 2007 Viticulture 1979 2007

Simazine SMZ (122-34-9)		Herbicide (Triazine)	2,30	130 (modérée)	5	173,9	96	Agrumes	1990	2003
								Autres fruits	1990	2003
								Cultures diverses	1990	2003
								Cultures forestières	1966	1998
								Cultures légumières	1964	2003
								Cultures ornementales	1964	2001
								Cultures tropicales	1980	1990
								Fruits à noyaux	1970	2003
								Fruits à pépins	1964	2003
								Maïs	1961	1998
Petits fruits	1987	2003								
Viticulture	1964	2003								
Spiroxamine SPX (118134-30-8)		Fongicide (Morpholine)	5,51 ⁺	2415 (légère)	405	326,9	stable	Céréales	2000	2016
								Cultures diverses	2011	2016
								Viticulture	2000	2016
Tébuconazole TBZ (107534-96-3)		Fongicide (Triazole)	3,70	769 (légère)	36	287,9	stable	Céréales	1989	2016
								Cultures diverses	2011	2016
								Cultures diverses	2003	2016
								Cultures légumières	1991	2016
								Cultures légumières	2003	2016
								Cultures ornementales	1998	2016
								Fruits à noyaux	1996	2016
								Fruits à pépins	1996	2016
								Oléagineux	2001	2016
								Oléagineux	1991	2016
Protéagineux	1998	2016								
Traitement de semences	1995	2016								
Viticulture	1994	2016								

Sources :

¹ University of Herfordshire, Pesticide Properties DataBase (PPDB)

² Compilation des Index ACTA (Matphyto)

⁺ Calculé avec ChemAxon (Chemicalize)

* K_{foc} renseigné car pas de valeur de K_{oc} de référence disponible (isotherme de sorption non linéaire)

[†] Retrait de l'autorisation de mise sur le marché au 30/09/2016 et utilisation possible jusqu'au 30/09/2017

II.2 Développement d'échantillonneurs passifs

Les objectifs de cette thèse étaient de développer deux échantillonneurs passifs. Le premier, à base d'élastomère de silicone, destiné au remplacement de la « Passive SBSE » est dénommé « Tige de Silicone » (TS) dans les paragraphes suivants. Le second échantillonneur passif, permettant de capter une large gamme de pesticides neutres notamment plus polaires est nommée « Tige de Silicone Polaire » (TSP). La pré-sélection de matériaux, qui a été réalisée en vue du développement puis de la validation de ces deux échantillonneurs passifs, est discutée dans les paragraphes ci- après. Les détails des travaux de développement de ces deux EP (TS et TSP) sont explicités dans le Chapitre III.

II.2.1 Elastomères de silicone

La diversité des formulations d'élastomères de silicone disponibles, liée à la complexité de leur formulation, a été démontrée dans le chapitre I.4. Dans l'objectif de remplacer la « Passive SBSE », nous avons sélectionné plusieurs élastomères de silicones dont nous avons étudié au préalable les propriétés de sorption. Le choix de silicones disponibles commercialement s'est imposé pour obtenir un échantillonneur passif viable dans un futur proche et transférable. De plus, la qualité et la répétabilité des produits sont ainsi mieux maîtrisées. Sept élastomères de silicone d'usages et de formulations différents ont été achetés auprès de plusieurs fournisseurs dans des formats équivalents en termes d'épaisseur (Tableau 11). Les élastomères de silicone sont le plus souvent formulés pour un usage spécifique dans un domaine d'application autre que la chimie analytique, qui ne requiert donc pas les mêmes caractéristiques. Seul le « TW » (Twister®) est utilisé en chimie analytique ; nous l'avons étudié comme matériau de référence.

Les 7 élastomères choisis ont été obtenus soit sous forme brute, polymérisée par le fabricant, soit sous forme de kit à formulation simple, polymérisé en laboratoire en suivant les recommandations du constructeur. Les réactions de polymérisation des élastomères de silicone en kit sont connues, alors que celles utilisées par les fabricants sont peu communiquées. La formulation exacte de chaque élastomère de silicone étudié reste donc inconnue, à l'exception du « SY » dont la formulation a été étudiée précisément par d'autres auteurs (Ortiz-Acosta and Densmore, 2011) et qui est disponible en Annexe 3. Des premiers tests de sorption de pesticides sur ce polymère (Assoumani et al., 2013b) avaient montré des propriétés de sorption plus faibles que pour le « TW » pour des composés moyennement polaires.

Tableau 11 : Elastomères de silicone (abrégé SR) sélectionnés pour l'étude de leur propriété de sorption de pesticides(traduit de (Martin et al., 2016b)).

Matériau (Abréviation)	Fournisseur (Pays)	Domaine d'utilisation	Formulation du fournisseur	à	Forme (épaisseur ou taille)	Réaction de polymérisation (renforçant)
Sylgard®184 (SY)	Dow Corning (USA)	Electronique	Kit de SR polymériser (2 composants)		Plaque (3 mm)	Hydrosilylation (silice modifiée vinyle)
X-34-4184 (UV)	Shin Etsu (Japon)	Industrie	Kit de SR polymériser (2 composants)		Plaque (3 mm)	Hydrosilylation (NS)
SILBIONE®MED ADH 4300 RTV (SB)	Bluestar Silicones (USA)	Médicale	Kit de SR polymériser (1 composant)		Plaque (3 mm)	Condensation (silice amorphe et/ou traitée)
Twister® (TW)	Gerstel (Allemagne)	Analytique	SR polymérisé		Barreau d'agitation (20 × 1 mm)	NS (NS)
Altessil® (AL)	Altec (UK)	Laboratoire	SR polymérisé		Plaque (3 mm)	Peroxyde (renforçant minéral)
Silastic/Silopren (SL)	Goodfellow (UK)	Industrie	SR polymérisé		Fil/tige (3 mm)	NS (contient de la craie)
SIL-TEC® (ST)	Technical Products (USA)	Médicale	SR polymérisé		Plaque (3 mm)	Hydrosilylation (silice)

NS : Non spécifié

Les autres élastomères de silicone les plus étudiés dans la littérature pour la sorption de composés sont le « AL » et le « SL » (**Tableau 9**), avec principalement des déterminations de constantes de partage pour des composés hydrophobes comme les PCB et les HAP (Smedes et al., 2009) et quelques pesticides organochlorés (van Pinxteren et al., 2010). Les polymères « UV » et « SB » ont été choisis en raison de leurs réactions de réticulation très spécifiques par hydrosilylation sous exposition à un rayonnement UV et par condensation (I.4.1.2). Le produit « ST », utilisé dans le domaine médical pour des prothèses, contient moins de résidus pour respecter des normes médicales. Cette propriété pourrait avoir un impact sur la sorption de composés, elle est donc intéressante à étudier.

Les élastomères de silicone existent sous diverses formes commerciales (plaques, fils, tiges,...). Dans un souci d'uniformité et de comparaison entre les différents matériaux étudiés, des formats proches de la techniques SBSE (cylindre creux) ont été utilisés (parallélépipède rectangle et cylindre).

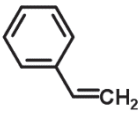
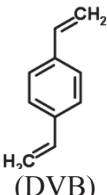
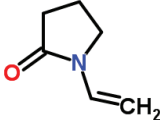
II.2.2 Technique d'extraction des oligomères du silicone

D'après les recherches bibliographiques effectuées (Cf. §I.4.2.1.3), la technique d'extraction de résidus d'oligomères qui offre un bon compromis entre simplicité et efficacité, est une étape de rinçage grâce à deux solvants de polarité complémentaire (méthanol et dichlorométhane), en employant des ultrasons suivis d'une étape de chauffage (250°C à 300°C) sous courant d'azote. Il faut néanmoins s'assurer que les propriétés de l'élastomère de silicone ne soient pas modifiées par ces étapes.

II.2.3 Phases SPE

Dans le 0, nous avons retenu l'association d'un élastomère de silicone et d'une phase SPE comme prometteuse pour le développement de la phase réceptrice de la TSP. Parmi la grande diversité de phases SPE, nous avons retenu cinq phases de natures différentes (Tableau 12). Pour remplir l'objectif d'un échantillonnage de molécules plus hydrophiles, des phases SPE comportant des groupements chimiques de nature hydrophile ont été privilégiées, mais la présence d'un groupement hydrophobe semble également importante (Cf. §I.3.3).

Tableau 12 : Caractéristiques physico-chimiques des 5 phases adsorbantes de SPE choisies.

Abréviation	PGC	ABN	PVP-DVB	MAX	MCX	
Nom commercial	HyperSep Hypercarb™	Evolute® ABN	Oasis® HLB	Oasis® MAX	Oasis® MCX	
Abréviation chimique	PGC	ROH-PS-DVB	PVP-DVB	PVP-DVB - R ₃ N ⁺	PVP-DVB - SO ₃ ⁻	
Groupes apolaires	Carbone graphite poreux (PGC)	 (PS) and DVB	 (DVB)	DVB	DVB	
Groupes polaires	-	R-OH	 (VP)	VP and R ₃ N ⁺	VP and SO ₃ ⁻	
Diamètre moyen des particules ^a (µm)	(30-40)	45	51,1 (50-65)	28,0 (25-35)	30,5 (25-35)	52,6 (50-65)
Surface spécifique ^a (m ² g ⁻¹)	133	524	812	804	802	801

^a Informations délivrées par les fournisseurs

DVB : divinylbenzène, PS : polystyrène, PVP : polyvinylpyrrolidone, R-OH : alcool aliphatique, R₃N⁺ : amine tertiaire, SO₃⁻ : sulfonate, et VP : vinylpyrrolidone

Par exemple, la phase ABN contient des groupements hydroxyles (hydrophiles) et divinylbenzène (DVB) (moyennement hydrophobes). De manière analogue, la phase PVP-DVB est un copolymère à base de DVB et de vinylpyrrolidone (VP) qui privilégie les interactions avec les composés hydrophiles (Cf. §I.3.2.1.1). De la même gamme de produits que le PVP-DVB, les polymères MAX et MCX sont des polymères « mixed mode », qui portent un groupement échangeur d'ions : une amine tertiaire et un sulfonate, respectivement (Figure 14).

Une phase non polymérique à base de carbone graphite poreux a également été choisie pour ses propriétés spécifiques de sorption vis à vis de composés de différentes natures (I.3.2.1.1) et afin de reproduire les travaux de Barletta et al. (2011). Les phases adsorbantes

SPE à base de silice (greffée ou non), n'ont pas été retenues car ces matériaux entrent déjà dans la composition des élastomères de silicone (Cf. §I.4.1.3.1).

Les principales caractéristiques de ces phases communiquées par les fabricants sont la granulométrie et la surface spécifique (Tableau 12). La granulométrie des phases testées est en générale définie par le fabricant pour une application spécifique en cartouche SPE. Seule la phase PVP-DVB, disponible en plusieurs tailles de particules, a permis d'étudier l'impact de ce paramètre. La surface spécifique des matériaux, liée à la porosité interne, ne dépend pas de la taille des particules de la phase (Tableau 12).

II.2.4 Format des échantillonneurs passifs

La présence d'une membrane ou d'un gel diffusif autour d'une phase réceptrice permet de ralentir la cinétique d'accumulation des composés dans les échantillonneurs passifs. Cette approche est utilisée pour augmenter les durées d'exposition des EP dans un régime dit intégratif. Le principal revers de cette approche est la perte de réactivité face à un changement rapide de concentration dans le milieu aquatique. Ce phénomène est connu sous le nom de « lag effect » pour l'échantillonneur passif POCIS (Belles, 2012).

Dans le cadre de nos applications, la réponse de l'EP à des variations de concentration importante sur des périodes de temps relativement courtes (quelques heures à quelques jours) est un point essentiel. L'utilisation de membrane ou de gel diffusif n'est donc pas conseillée.

Lorsque les échantillonneurs passifs sont constitués d'une seule phase, c'est le ratio aire (A) sur volume (V) qui est le paramètre, non intrinsèque au matériau, qui détermine la cinétique d'accumulation des composés (Cf. §I.2.7). Les EP avec un faible ratio A/V sont préférés pour obtenir un régime intégratif plus long. Ce coefficient peut être calculé simplement pour des formes géométriques courantes telles qu'une sphère, un cube, un parallélépipède rectangle, une feuille ou un cylindre. Ces dimensions doivent également être adaptées à un protocole de récupération des analytes après exposition des échantillonneurs passifs.

Dans le cadre de ces travaux, nous avons utilisé un format en cylindre (3 x 20 mm) ou parallélépipède rectangle (3 x 3 x 20 mm) avec un faible ratio A/V de 1,43 équivalent pour les deux formes. Ces deux formats sont compatibles avec un protocole de désorption liquide, nécessitant peu de solvant organique dans un insert cylindrique de dimension 5 x 30 mm (Margoum et al., 2013) ou un protocole de désorption thermique dans un tube cylindrique de thermo désorption (5 x 85 mm) (Assoumani et al., 2014b). Ces formats sont proches de celui de la technique SBSE pour conserver des protocoles analytiques compatibles et facilement transférables à d'autres utilisateurs déjà équipés avec du matériel adapté.

II.2.5 Protocole de comparaison de matériaux

La comparaison des propriétés de sorption entre matériaux en laboratoire nécessite de se placer dans des conditions expérimentales identiques. Au vu des formats sélectionnés pour les EP, nous avons choisi d'effectuer la comparaison en mode « batch » dans un faible volume d'eau d'Evian® (50 mL) contaminée en pesticides proche du protocole analytique utilisé en SBSE (Margoum et al., 2013). L'utilisation d'un faible volume d'eau (et par conséquent d'un faible ratio de volume matériau/eau) permet d'obtenir une extraction rapide des pesticides de la phase aqueuse.

Nous avons choisi le rendement d'extraction à un temps donné comme critère de comparaison entre matériaux car c'est le paramètre simple à calculer et compris par toute la communauté scientifique. Les calculs de coefficients de partage ou de coefficients de diffusion sont, respectivement, plus complexes à comparer entre matériaux (différents types de sorption) et à déterminer expérimentalement (superposition de fines couches de matériaux).

II.2.6 Système d'exposition

Le format des échantillonneurs passifs choisi, et en particulier leur petite taille, a nécessité d'adapter le système d'exposition pour faciliter leur manipulation. En effet, il est difficile de les fixer sur un support usuel et le contact direct du manipulateur avec la phase réceptrice est à éviter, même en portant des gants. Ainsi, pour simplifier leur manipulation, les TS et TSP ont été insérées dans des systèmes d'exposition miniaturisés spécifiques à ces outils. Deux systèmes d'exposition ont été étudiés lors d'une expérimentation *in situ* : un ballotin à grillage (deux épaisseurs de mailles recouvertes de plastique) et un ressort (métallique) (Figure 30).



Figure 30 : Photos des systèmes d'exposition « ballotin » (gauche) et « ressort » (droite).

Il est attendu que les conditions hydrodynamiques soient différentes entre ces deux systèmes d'exposition. Le « ballotin » est constitué d'une maille fine qui limite l'écoulement aux environs de l'EP, alors que le système de ressort a une géométrie très ouverte, de ce fait perturbant peu l'écoulement de l'eau. Ainsi, le système « ressort » a été préféré au système en « ballotin » pour les calibrations en laboratoire car il permet d'étudier l'impact de la vitesse de courant et qu'il est simple à mettre en œuvre.

II.3 Protocoles analytiques

Le développement d'un protocole analytique simple et reproductible est un des critères de développement des deux EP. Ce critère permet de faciliter le transfert de la partie analytique du traitement des EP vers des partenaires externes. Ainsi nous avons proposé une méthodologie analytique inspirée de celle développée et validée pour la SBSE.

Il est également nécessaire d'avoir des protocoles analytiques adaptés à la détermination de concentrations en pesticides en phase aqueuse dans les expérimentations en laboratoire ou *in situ*. Ainsi, deux protocoles analytiques ont été utilisés pour la détermination des concentrations en pesticides: par SPE-UHPLC-MS/MS pour les analyses *in-situ* (faible niveau de concentration) et par injection directe en UHPLC-MS/MS pour les expérimentations en laboratoire.

II.3.1 Echantillonneurs passifs

Deux méthodes analytiques en LD-SBSE-UHPLC-MS/MS (Margoum et al., 2013) et TD-SBSE-GC-MS/MS (Assoumani et al., 2014b) ont été développées préalablement à cette thèse au sein du LAMA avec pré-concentration par SBSE. Les 28 pesticides sélectionnés pour ces travaux sont principalement issus de la méthode d'analyse de pesticides multi-résidus en LD-SBSE-UHPLC-MS/MS, à laquelle trois pesticides complémentaires ont été ajoutés (BOS, IMD et NFZD). L'UHPLC-MS/MS étant compatible avec l'ensemble des composés sélectionnés, cette méthode a été préférée à la GC-MS/MS, pour simplifier l'acquisition de résultats. Des essais de développements analytiques avec la technique en TD-GC-MS/MS ont toutefois été initiés pour vérifier la compatibilité du protocole analytique avec les TS en vue de futurs développements pour des composés plus hydrophobes dans la Publication n°1 (Cf. §0).

II.3.1.1 Optimisation de la désorption liquide

Plusieurs tests d'optimisation de la méthode de désorption liquide ont été menés afin d'obtenir les meilleures performances analytiques en termes de sensibilité et de justesse. Plusieurs solvants (dichlorométhane, hexane, cyclohexane, acétate d'éthyle, acétone, méthanol et acétonitrile) et plusieurs méthodes de désorption (micro-ondes, ultrasons) ont été testés sur la TS en faisant varier le volume de solvant et/ou la composition d'un mélange. Les solvants ; autres que l'acétonitrile et le méthanol ; ont été rapidement écartés, car ils sont absorbés dans le silicone sans possibilité d'être récupérés (Cf. §I.4.2.1.1). Nous avons donc poursuivi l'optimisation de la désorption liquide en utilisant l'acétonitrile et le méthanol dans des proportions variables et avec différentes méthodes de désorption (micro-ondes, ultrasons, agitation). Les résultats de ces tests ne sont pas communiqués dans ce manuscrit mais nous avons obtenu une optimisation identique à celle de Margoum et al. (2013) pour l'extraction de pesticides par SBSE en laboratoire (« SBSE analytique »). La désorption liquide des pesticides est effectuée par ultrasons pendant 15 min dans 200 μL de méthanol/acétonitrile (50/50 ; v/v) pour chaque EP. Le protocole analytique final en LD-UHPLC-MS/MS adapté pour les EP est présenté dans les paragraphes suivants.

II.3.1.2 Protocole analytique choisi

Après exposition, les TS/TSP sont rincées avec de l'eau ultra-pure dans un bécher et essuyées avec un papier technique pour éliminer les résidus indésirables. Les pesticides accumulés sont ensuite désorbés des TS/TSP. La désorption liquide consiste à placer les EP dans des vials de chromatographie (1,8 mL) munis d'inserts en verre (250 μL) contenant 200 μL d'un mélange méthanol/acétonitrile (50/50, v/v) aux ultrasons pendant 15 minutes. Un prélèvement de 40 μL de désorbat est ensuite mis en vial avec insert pour l'analyse, en ajoutant 150 μL d'eau ultra pure et 10 μL d'un étalon interne (solution de diuron-d6 à 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans l'acétone). Les rendements de désorption propre à chaque composé étudié ont été déterminés au cours d'un isotherme à 5 niveaux de concentrations décrit dans la Publication n°1 pour la TS (Cf. §0) et dans la Publication n°2 pour la TSP (Cf. §0).

II.3.2 Phase aqueuse

II.3.2.1 Injection directe

Les échantillons de différents types d'eau analysés en injection directe sont principalement des eaux ne contenant pas ou très peu de matières en suspension (eau MilliQ, eau minérale ou eau du robinet) avec un niveau de contamination connu. L'eau est prélevée directement sans étape de filtration. La prise d'essai de 990 μL d'eau est mise en vial avec 10 μL de diuron-d6 à 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ puis analysée par UHPLC-MS/MS.

II.3.2.2 Pré-concentration par SPE

L'eau est prélevée sur site (rivière, piézomètre...) dans un flacon PET ambré et conservée dans une glacière jusqu'au retour au laboratoire. Les échantillons sont filtrés, le jour de leur prélèvement, sur filtres en fibre de verre (GF-F Whatman - 0,7 μm , Sodipro). L'eau filtrée est ensuite congelée en attendant l'étape d'extraction sur phase solide.

Pour l'extraction, une prise d'essai de 250 mL d'eau est dopée en traceurs d'extraction, puis extraite sur cartouche Oasis® HLB 3 mL, 60 mg (Waters), et finalement reprise dans 250 μL d'un mélange eau/acétonitrile (80/20, v/v). Un synoptique de cette méthode est détaillé en Annexe 4. Le dosage de l'extrait est ensuite réalisé par UHPLC-MS/MS.

II.3.3 Quantification des pesticides

La quantification des pesticides est effectuée par UHPLC-MS/MS selon une méthode développée précédemment (Margoum et al., 2013). La séparation est réalisée par chromatographie liquide (Shimadzu Nexera 30) sur une colonne, chauffée à 40°C, faiblement polaire de type C18 : HSS T3 Waters© (100 mm \times 2,1 mm \times 1,8 μm). Le volume d'injection est de 10 μL . La phase mobile est un mélange eau/acétonitrile acidifié par 0,1% d'acide formique (pour favoriser la protonation des analytes et leur détection en MS/MS). L'élution s'effectue selon un gradient à un débit de 0,6 mL.min⁻¹. La durée d'une analyse est de 16 minutes. La détection est assurée par un spectromètre de masse triple quadripôle API-4000 (AB Sciex©). Les molécules sont ionisées par électrospray en mode positif à 600°C. L'appareil est utilisé en mode MRM (Multiple Reaction Monitoring) pour permettre la quantification et la confirmation de l'ensemble des analytes. Ceux-ci sont quantifiés par étalonnage interne à l'aide du diuron-d6 à 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans tous les vials analysés. Des gammes d'étalonnage (10 points, de 1 \times LQ à 150 \times LQ) sont utilisés pour les composés ciblés. La composition du solvant des gammes est adaptée selon l'extrait de chaque méthode : TS/TSP, injection directe et SPE. Les limites de quantification (LQ), ainsi que les transitions de quantification et de confirmation des analytes, sont disponibles dans la Publication n°1 (Cf. §0).

II.4 Calibration en laboratoire et paramètres étudiés

Pour déterminer les paramètres cinétiques d'accumulation (R_s , K_{sw}) et de désorption de PRC ($k_{e,PRC}$) des TS et TSP nous avons réalisé une étape de calibration en laboratoire dont les résultats sont présentés dans le Chapitre IV. Un système de calibration a été conçu spécifiquement pour la calibration des TS et TSP. L'impact du paramètre environnemental le plus influent sur l'accumulation selon la littérature, la vitesse de courant, a également été étudié.

II.4.1 Système de calibration

Sur la base d'une étude bibliographique approfondie (résumé au §I.2.5), un système de calibration a été dimensionné dans le cadre d'un stage (Margoum et al., 2015a). Ce système a été conçu selon plusieurs exigences pour simplifier cette étape souvent fastidieuse :

- une consommation limitée en contaminants et en eau ;
- une concentration des contaminants dans la phase aqueuse stable ;
- une maîtrise des conditions hydrodynamiques pour étudier l'impact de la vitesse de courant ;
- un système de faible encombrement adapté aux échantillonneurs passifs étudiés.

Le mode de calibration qui permet de répondre à ces caractéristiques est le mode statique sans renouvellement d'eau (Cf. §I.2.5). Le dispositif expérimental est un système de calibration fermé, utilisant une source diffuse de contaminants. La source diffuse, composée du même matériau que l'échantillonneur passif TS, est employée pour maintenir une concentration stable en pesticides dans le système. Ainsi, ce système permet de limiter considérablement la consommation en eau ainsi que la consommation et le rejet de matières actives. L'étape de dimensionnement de la source diffuse de pesticides a été réalisée par une modélisation des cinétiques d'échange avec le logiciel MATLAB® (Margoum et al., 2015a).

II.4.1.1 Caractéristiques du système de calibration

Les calibrations ont été effectuées dans une cuve cylindrique (40 cm de diamètre, 35 cm de hauteur) en inox (Figure 31), ce qui permet de limiter l'absorption de certains pesticides hydrophobes sur les parois de la cuve. Trente-deux hameçons sont fixés sur les parois de la cuve à 4 hauteurs distinctes, soit 8 hameçons par niveaux à équidistance les uns des autres. Les 4 niveaux sont nommés A, B, C et D (le niveau A correspondant au niveau haut de la cuve). Les différentes positions par niveau sont, elles, numérotées de 1 à 8. Des fils de cuivre circulaires sont accrochés aux hameçons sur les niveaux A, B et C de la cuve. La présence de cuivre dans le milieu de calibration permet de diminuer le biofouling (Rusina et al., 2010b) (Cf. §I.4.2.3.3)

Des barreaux aimantés recouverts de papier d'aluminium sont fixés sur ces fils, à mi-distance entre les hameçons. Des ressorts contenant les EP à étudier sont fixés sur ces barreaux. L'aimantation des ressorts sur les barreaux permet de fixer le complexe ressort/EP, ce qui simplifie considérablement la pose et le retrait des échantillonneurs pendant les calibrations. Sur le niveau D, une feuille en silicone dopée en pesticides jouant le rôle de source diffuse, est accrochée sur chacun des huit hameçons.

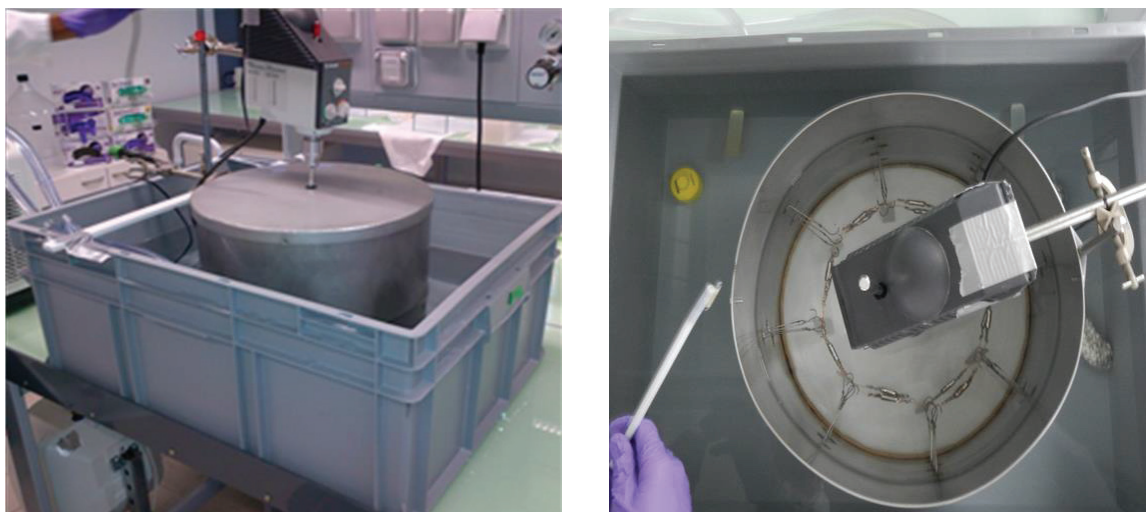


Figure 31 : Photographies du système de calibration en laboratoire (vue de profil et vue du dessus).

Au cours d'une calibration, la cuve est remplie à 25 cm de hauteur d'eau du robinet (31,4 L d'eau). Une hélice fixée à un moteur permet d'instaurer un courant d'eau circulaire dans la cuve et de contrôler sa vitesse. La cuve est placée dans un bac rectangulaire rempli d'eau qui, relié à un réfrigérant, permet de réguler la température du système d'étude. Un suivi de la température dans l'eau du bac est assuré par un capteur Tynitag® (modèle TG 4100). Enfin, un couvercle recouvert d'aluminium, place la cuve dans l'obscurité afin de limiter le développement bactérien dans l'eau de la cuve et d'éviter la photodégradation des pesticides.

II.4.1.2 Préparation des feuilles silicone comme source diffusive de pesticides

Les feuilles en silicone, utilisées comme source diffusive de pesticides dans le système de calibration sont constituées du même polymère que les TS (Cf. §III.1). Initialement sous forme de plaque, l'élastomère de silicone est découpé en rectangles de dimensions $2 \times 7,5 \times 0,3$ cm.

Il est nécessaire d'extraire les oligomères (additifs, fragment de polymères) des feuilles pour ne pas polluer le système de calibration. Le nettoyage s'effectue en deux étapes, un traitement chimique suivi d'un traitement thermique. Les feuilles sont tout d'abord trempées dans un flacon brun d'1 L contenant 600 mL d'acétate d'éthyle. Le flacon est placé sur une table d'agitation réglée à 300 tours par minute pendant trois heures. Les feuilles sont ensuite récupérées, rincées par de l'eau ultra-pure, séchées sur du papier technique (Kimwipes®), et laissées sous sorbonne pendant une heure afin d'évaporer l'acétate d'éthyle. Après le nettoyage chimique, les feuilles sont chauffées à 100°C dans une étuve pendant environ 12 heures, puis trempées dans de l'eau ultra-pure pendant quelques minutes afin d'éliminer les poussières et les interférents hydrophiles éventuels accumulés au cours du nettoyage thermique.

Avant chaque calibration, 8 feuilles en silicone, préalablement nettoyées, sont dopées en pesticides pour constituer la source de micropolluants du système de calibration. Ces feuilles sont placées dans un flacon brun de 2,5 L rempli par 2,475 L d'eau ultra-pure et 25 mL d'un mélange acétone/méthanol (50/50 ; v/v) concentré en pesticides. Le flacon est ensuite placé sur une table d'agitation tournant à 300 tours par minute pendant 72 h. Le but de ce dopage est

d'obtenir une concentration dans l'eau du système proche de $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour la majorité des pesticides. Nous avons choisi de travailler à des concentrations plus importantes en laboratoire que sur le terrain pour s'affranchir des effets de dissipation de pesticides dans les systèmes expérimentaux. Le polymère des feuilles en silicone étant un matériau plutôt hydrophobe, la pré-concentration s'avère peu efficace pour certains pesticides hydrophiles (CBZ, CTU, DIU, FLZ, IMD, IPU, NFZ). En conséquence, ces pesticides sont ajoutés directement avec une injection de 5 mL d'une solution d'acétone contenant ces composés dans la cuve juste avant le début de chaque calibration. La solution concentrée de dopage est préparée de manière à obtenir une concentration d' $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'eau de la cuve. La concentration reste stable car cette quantité de pesticides est suffisamment importante pour compenser celle absorbée par les EP dans un volume de 31,4 L d'eau.

Après leur dopage, les feuilles sont accrochées dans la cuve sur les hameçons du niveau D. La cuve est alors remplie par de l'eau du robinet. Le moteur de l'hélice est activé de façon à imposer une vitesse de courant à l'intérieur de la cuve. Les pesticides sont ainsi progressivement désorbés pendant 72h jusqu'à l'atteinte d'un équilibre entre les feuilles et l'eau pour l'ensemble des pesticides.

II.4.1.3 Stratégie de suivi de la cinétique

Le suivi des cinétiques de sorption des pesticides et de désorption de PRC est réalisé pour deux calibrations de quatorze jours. Un point d'une cinétique correspond au retrait d'un EP de la cuve. Les retraits ont lieu après 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 1 j, 2 j, 3 j, 4 j, 5 j, 6 j, 7 j, 10 j et 14 j. Lorsqu'une TS est retirée du système, un prélèvement d'eau est effectué simultanément pour vérifier la stabilité de la concentration dans l'eau des composés étudiés.

Pour chacune des calibrations, des TS vierges (non dopées en PRC et non exposées dans la cuve) ainsi que des TS témoins (dopées en PRC et non exposées dans la cuve), conservées à -18°C , sont utilisées comme blancs analytiques et comme témoins pour la masse de PRC initiale.

II.4.2 Détermination des paramètres cinétiques d'accumulation

Les paramètres cinétiques d'accumulation (R_s et K_{sw}) ont été déterminés par régression selon le modèle cinétique de premier ordre en considérant des échanges isotropes (Cf. §I.2.4), soit la combinaison des Éq. 9 et Éq. 10 pour aboutir à l'équation suivante :

$$\frac{C_s}{C_{w \text{ moyen}}} = K_{sw} \left(1 - \exp\left(-\frac{R_s}{K_{sw} V_s} t\right) \right) \quad \text{Éq. 30}$$

En supposant la constance (ou faible variabilité) de la concentration en pesticides dans le système de calibration, la concentration en pesticides dans l'EP (C_s) à chaque temps d'exposition est normalisée par la moyenne des concentrations des échantillons ponctuels ($C_{w \text{ moyen}}$) à chaque temps d'exposition ($C_s/C_{w \text{ moyen}}$). La régression a été effectuée sur les points expérimentaux, selon la méthode des moindres carrés, en utilisant une régression non-linéaire avec le logiciel XLSTAT (version 2015.3.01.19703). L'erreur sur les paramètres cinétiques a été calculée en utilisant la dérivée de l'Éq. 30 par rapport à R_s et à K_{sw} . De ces deux paramètres sont dérivés la constante d'élimination, $k_{e,calc}$, selon l'Éq. 9 et le $t_{1/2}$ selon l'Éq. 11.

L'intégralité des paramètres cinétiques de calibration calculés ne sont pas corrigés du rendement de désorption propre au protocole analytique défini au §II.3.1 pour pouvoir appliquer les constantes simplement et en minimisant l'erreur ajoutée par une correction de rendement. Seuls les résultats fournis dans la publication n°3 prennent en compte une correction du rendement de désorption car des coefficients de diffusion dans l'élastomère de silicone sont estimés à partir de ces données et pourraient être utilisés avec d'autres formats d'EP. Pour les autres cas, si un changement de protocole analytique est opéré, il convient de recalculer les constantes de calibration selon les rendements de désorption de la TS (Cf. §III.1.3) et de la TSP (Cf. §0).

II.4.3 Paramètres environnementaux étudiés

Les facteurs environnementaux influents sur les cinétiques d'accumulation dans les élastomères de silicones ont été identifiés au paragraphe I.4.2.3 (température, salinité, vitesse de courant et biofouling). Parmi ces paramètres, le facteur identifié comme le plus critique pour des EP sans membrane à base d'élastomère de silicone est la vitesse de courant qui définit le régime d'accumulation des contaminants (WBLC ou MC, Cf. §I.2.3.2.3). Dans le cadre des travaux d'un stagiaire (Jolivet, 2015), ce paramètre a été étudié pour deux niveaux sur les deux EP développés. Les autres facteurs influents sont maintenus constants ou limités au maximum. Deux vitesses de courant, 5 et 20 cm.s⁻¹, sont testées afin d'étudier l'influence des conditions hydrodynamiques sur l'accumulation des pesticides par les TS et les TSP. Ces vitesses sont représentatives des conditions d'exposition des EP en rivière, en régime de base et en période de crue (Cf. calibration *in situ* §II.5).

II.4.4 Dopage en PRC

Afin d'appréhender l'influence des conditions environnementales sur les cinétiques de sorption des pesticides, les EP sont dopés en PRC avant chaque calibration (II.4.4). Ces composés ont des propriétés très proches des composés ciblés puisque ce sont des analogues deutérés des pesticides étudiés. Treize PRC sont utilisés : l'ATC-d11, l'ATZ-d5, la CBZ-d4, le CFV-d10, le CPE-d10, le CPM-d6, le DFF-d3, le FNT-d6, l'IPU-d6, le LINU-d6, le MTC-d6, la SMZ-d5, le TBZ-d6. Les PRC ont été choisis en fonction des disponibilités commerciales et de manière à avoir une gamme de polarité équivalente à celles des pesticides étudiés.

Avant chaque calibration, les TS/TSP sont placées dans un flacon brun d'1 L contenant 500 mL d'eau ultra-pure et 15 mL d'une solution d'acétone concentrée en PRC (Tableau 13). Le mélange est agité magnétiquement (par un agitateur Nuova II) pendant 48h. La quantification de la masse initiale de PRC sur les TS/TSP est réalisée sur 3 à 5 tiges conservées au congélateur.

Tableau 13 : Concentrations de la solution d'acétone concentrée en PRC utilisée pour le dopage en PRC des TS et TSP.

Candidats PRC	ATC-d11	ATZ-d5	CBZ-d4	CFV-d10	CPE-d10	CPM-d6	DFV-d3	FNT-d6	IPU-d6	LINU-d6	MTC-d6	SMZ-d5	TBZ-d6
Concentration (µg.L ⁻¹)	1493	769	1688	494	848	880	758	2158	1821	686	146	376	436

II.5 Calibration *in situ*

Pour pallier au biais qui peut être généré lors d'une calibration en laboratoire sur les constantes de calibration d'un EP (Cf. §I.2.8.2), nous avons choisi de réaliser également une calibration *in situ*. Les pesticides étudiés lors de cette expérimentation sont ceux détectés sur le site d'étude avec les TS grâce à la méthode d'analyse de pesticides mise en œuvre pour la calibration en laboratoire (à l'exception de BOS, IMD et NFZD). L'avancement des travaux de formulation sur la TSP n'était pas suffisant pour qu'elles soient incluses à cette calibration *in situ*. Pour cette expérimentation, le dopage de seulement quatre PRC avait été anticipé avant l'étude en laboratoire : le CPE-d10, le CPM-d6, le FNT-d6 et le TBZ-d6. De plus, la quantité de PRC dopée initialement sur les TS ($m_{0,PRC}$) pendant la calibration *in situ* est supérieure à celle dopée lors de l'expérimentation en laboratoire (différence d'un facteur 2 à 10 selon le PRC). Ce changement de concentration a été motivé pour des raisons économiques.

II.5.1 Site de la calibration

Le site de la calibration *in situ* des TS est situé sur le bassin versant de l'Ardières (Beaujolais, Rhône), décrit en détails en Annexe 5. L'expérimentation de calibration *in situ* s'est déroulée la semaine du 10 au 17 juin 2014 à l'aval de l'Ardières sur le site de Pizay (Figure 32).



Figure 32 : Photographies du site de Pizay et du système de déploiement des EP dénommé « cagette ».

Des informations supplémentaires sur l'expérimentation dans sa globalité sont disponibles dans un rapport AQUAREF complémentaire (Margoum et al., 2015b) avec des résultats pour d'autres EP : « Passive SBSE » et POCIS.

II.5.2 Déploiement des TS

Les TS ont été positionnés dans des cagettes (Figure 32) ; elles-mêmes directement déposées dans la rivière. Les EP ont été exposés simultanément à l'intérieur et à l'extérieur des cagettes (Figure 33) afin (i) d'évaluer l'influence de la position des EP sur le système de déploiement sur les taux d'échantillonnage, puis (ii) en faisant l'hypothèse d'un milieu nettement moins agité à l'intérieur des cagettes afin d'évaluer l'influence d'un changement de conditions

hydrodynamiques dans les mêmes conditions physico-chimiques *in situ* ; (iii) et afin de mesurer l'influence du système d'exposition (ballotin ou ressort II.2.6) sur l'accumulation des pesticides.

Quatorze TS ont été installées dans une unique cagette. Elles sont insérées dans un ballotin (Cf. §II.2.6), visant à réduire la vitesse d'accumulation des pesticides par diminution de la vitesse de courant à proximité de la TS. Sept d'entre elles ont été placées à l'intérieur de la cagette et fixées (grâce au ballotin en grillage fin qui les entourent) et les 7 autres TS ont été fixées à l'extérieur (Figure 33). Des TS à l'intérieur et à l'extérieur ont été retirées chaque jour. Des TS servant de blanc terrain ont été déployées à l'air libre lors de chaque manipulation pour s'assurer d'une non contamination des EP *via* l'air pendant les phases de déploiement et de récupération (temps de pose et retrait de l'ensemble des EP de l'ordre de 30 min).

Une deuxième cagette contenant un triplicat de TS a été déployée à proximité avec un système d'exposition légèrement différent. Les TS ont été simplement insérées dans un ressort (Cf. §II.2.6) pour faciliter leur manipulation (Figure 33). Ce second système n'est retiré qu'après une semaine d'exposition pour essayer de comprendre l'impact du ballotin sur les cinétiques d'accumulation des pesticides.



Figure 33 : Photos d'une cagette contenant des TS (intérieur et extérieur) avant exposition dans la rivière dans les systèmes d'exposition « ballotin » et de « ressort ».

Afin de caractériser la présence de pesticides dans le milieu, des prélèvements d'eau ponctuels (chaque jour) et un prélèvement cumulé moyenné au temps (180 mL d'eau prélevés dans la rivière toutes les 6h30 à l'aide d'un préleveur automatique sur la semaine) ont été réalisés. Des mesures physico-chimiques hebdomadaires (Cf. §II.6.1.2) ont également été réalisées *in situ* et au laboratoire pendant toute la durée de l'expérimentation afin de mieux caractériser le milieu d'exposition des EP.

II.6 Sites d'étude et stratégie d'échantillonnage pour diverses applications en eau de surface et de subsurface

Les échantillonneurs passifs développés au cours de ces travaux ont été appliqués sur différents sites d'étude pour évaluer leur comportement et la pertinence des informations délivrées. En rapport avec les objectifs de cette thèse, ces EP ont été testés dans deux types de milieux aquatiques : les eaux de surface et les eaux de subsurface. Ces deux milieux aquatiques sont très contrastés en termes d'hydrodynamique avec une eau courante dans les rivières et une eau faiblement renouvelée dans les eaux de subsurface.

II.6.1 Eau de surface

Les sites d'application d'eau de surface représentent trois contextes agricoles différents : l'Ardières (viticole), la Coise (polyculture/élevage) et le Charlet (céréalière) ce qui permet

d'explorer une large gamme de substances actives phytosanitaires. Les caractéristiques spécifiques de chacun des trois bassins versants sont présentées en détail dans les Annexe 5, Annexe 6 et Annexe 7 et synthétisées dans le Tableau 14. Les dates de campagnes d'étude ont été fixées en priorité sur les périodes pour lesquelles le risque de transfert des substances phytosanitaires est le plus élevé pour chaque site. Deux campagnes ont été réalisées avec, si possible, deux années distinctes de suivi pour rendre compte de la variabilité interannuelle des transferts, en lien avec la météo : en 2014 sur l'Ardières et la Coise ; et en 2015 sur l'Ardières, la Coise et le Charlet. Les bassins versants et les stations d'études ont été choisis dans le but de répondre à plusieurs objectifs :

- tester la pertinence des EP à détecter des pesticides dans un contexte de forte contamination à dominantes agricoles différenciées : viticole, polyculture ou grandes cultures céréales vis à vis des pesticides sélectionnés ;
- évaluer les EP dans le cadre d'une approche comparative (I.2.9.2) selon des gradients de contamination (amont/aval) ;
- évaluer l'approche quantitative avec les EP à partir des données de calibration en comparaison d'autres techniques d'échantillonnage ;
- évaluer la capacité des EP à échantillonner des pics fugaces de contamination dans les petits bassins versants.

Les applications d'EP ont été réalisées dans le cadre d'une convention Ecophyto 2012-2015 financée par l'ONEMA (Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques). Cette convention est inscrite dans le cadre du « Développement méthodologique de suivi *in situ* pour l'appui à l'orientation ou à l'évaluation des actions correctives » et elle a pour objet la mise en application et l'évaluation d'outils intégratifs chimiques et biologiques pour mesurer l'impact des produits phytosanitaires sur les cours d'eau (Le Dréau et al., 2015).

Tableau 14 : Présentation des principales caractéristiques des sites d'application en eau de surface.

Bassin versant	Localisation	Milieu physique	Cultures	Intérêt pour l'étude	Nombre de stations	Type d'échantillons d'eau	Contact local
Coise	Limite Loire-Rhône (Saint Galmier)	Sols sableux sur socle cristallin	Polyculture - élevage intensif	Problématique herbicide Forte présence de prairies Sous bassins différenciés	3	Ponctuels	SIMA* Coise
Ardières	Beaujolais Nord (Belleville)	Sols sableux sur arènes ou socle granitique	Vignes majoritaires	Problématique fongicide/insecticide Changement d'échelle amont-aval	3	Ponctuels Moyennés temps	SMRB*
Charlet	Limite de la Limagne au Sud de Clermont Ferrand (Saint Saturnin)	Sols argilo-calcaires au Sud Terres noires au Nord	Grandes cultures céréales - maïs en plaine	Problématique herbicide grandes cultures Insecticides et fongicides détectés Sous bassins différenciés	3	Ponctuels	SMVVA*

*SIMA : Syndicat Interdépartemental Mixte pour l'Aménagement de la Coise, SMRB : Syndicat Mixte des Rivières du Beaujolais, SMVVA : Syndicat Mixte des Vallées de la Veyre et de l'Auzon.

II.6.1.1 Stratégie d'échantillonnage

Afin de mettre en évidence l'apport des échantillonneurs passifs vis-à-vis d'autres stratégies d'échantillonnage en rivière, des prélèvements ponctuels manuels d'eau avec analyse des pesticides dans la fraction dissoute ont été réalisés sur certaines stations selon le protocole décrit au paragraphe II.3.2.2. Sur la station de Pizay, en aval de l'Ardières, des prélèvements cumulés moyennés au temps ont été effectués (180 mL d'eau prélevés dans la rivière toutes les 6h30) à l'aide d'un préleveur échantillonneur automatique Hach-Lange Bühler 2000. Une période d'exposition des EP testés d'une semaine a été définie en accord avec les données de calibration. En parallèle, des POCIS (Oasis® HLB) ont également été déployés sur des périodes de deux semaines (temps classique d'exposition du POCIS).

L'analyse des EP testés a été réalisée au LAMA pour les pesticides sélectionnés (II.1) tandis que celle des POCIS a été réalisée par le laboratoire CARMA (Irstea, Bordeaux) sur une autre liste de pesticides majoritairement plus polaires en lien avec leur gamme d'application (Le Dréau et al., 2015). L'analyse des pesticides s'est focalisée au total sur une liste de 52 substances pour effectuer un diagnostic de la contamination dans le cadre du projet Ecophyto ; 17 de ces pesticides sont analysés en commun par chaque laboratoire et permettent de comparer les EP.

II.6.1.2 Mesure de paramètres complémentaires

Des données physico-chimiques ont été collectées en même temps que le déploiement des différents EP afin de caractériser plus largement les milieux d'étude, et pour identifier d'éventuels facteurs influents sur les cinétiques d'accumulation de pesticides. Les températures ont été mesurées avec un pas de temps horaire par des capteurs Tinitag (TG-4100) placés dans le système de déploiement des EP (cagettes). Le pH et la conductivité ont été mesurés *in situ* par une sonde multi-paramètres (cond340i, WTW) à chaque visite sur le terrain (5 passages par campagnes). De même la vitesse de courant a été mesurée *in situ* à proximité des cagettes d'exposition des EP à l'aide d'un courantomètre (Marsh McBirney, Flo-mate 200).

Un échantillonnage ponctuel d'eau de chaque site (en flacon PE) a permis la mesure de l'ammonium NH_4^+ (suivant la norme NF EN ISO 14911) et des nitrites NO_2^- , nitrates NO_3^- et phosphates PO_4^{3-} (suivant la NF EN ISO 10304-1) par chromatographie ionique (ICS 1500, Dionex). Un échantillonnage ponctuel a également été réalisé en flacon verre afin de mesurer le Carbone Organique Total (COT) et Dissous (COD) (multiN/C 3100, Analytic Jena). Ces différents prélèvements ont été réalisés entre 2 et 5 fois selon la campagne de mesures considérée.

II.6.2 Eau de subsurface

L'application d'EP dans des milieux de subsurface doit permettre de pallier certaines contraintes logistiques importantes pour le suivi de la contamination dans ce type de milieu (faibles concentrations de pesticides et faibles volume d'eau prélevable). Deux sites ont été choisis pour cette mise en pratique : le site de St Joseph (Annexe 8) et le site de Ruyères (Annexe 9) dans le Beaujolais étudiés par l'équipe Pollutions Diffuses d'Irstea Lyon-Villeurbanne (Gouy et al., 2015). Dans le cadre de ces travaux de thèse, des objectifs ont été définis en adéquation avec une évaluation du comportement des EP. Nous avons analysé la capacité des EP à répondre aux objectifs suivants :

- approche comparative selon des gradients de contamination (amont/aval, ou surface/profondeur) ;
- approche comparative temporelle sur plusieurs semaines pour une mise en évidence de variations de concentrations ;
- approche quantitative dans un milieu faiblement agité en comparaison d'autres techniques d'échantillonnage.

Ces objectifs ont été déclinés selon des stratégies propres à chaque site d'application compte tenu de leurs spécificités décrites dans la partie suivante. Les échantillonneurs passifs qui ont été utilisés sur ces deux sites sont exclusivement des TS.

II.6.2.1 Stratégie d'échantillonnage à St Joseph

L'étude de ce site vise à mieux cerner la capacité épuratoire vis-à-vis des produits phytosanitaires transférés par voie hydrique (ruissellement de surface, écoulement latéral de nappe superficielle de versant), d'une prairie ancienne positionnée entre une parcelle de vigne et le cours d'eau de la Morcille (zone tampon enherbée) (Gouy et al., 2015). Pour cela le recours à un suivi en conditions naturelles a été mis en œuvre pour estimer le niveau de contamination

globale dans le temps et l'espace de la nappe superficielle située à quelques mètres sous une placette enherbée, en lien avec les événements pluvieux. Ce suivi est réalisé grâce à un réseau de piézomètres installés sur la placette enherbée (Figure 34). Certains piézomètres sont voisins mais présentent des profondeurs et des hauteurs crépitées différentes (BE1 et BE1P, BE2 et BE2P) permettent d'échantillonner spécifiquement l'eau dans la surface ou dans la profondeur de la nappe (symbole P pour profondeur). Dans le cadre de la thèse, le test d'application des EP a été réalisé en se focalisant sur les deux piézomètres situés en milieu de placette enherbée : BE2 et BE2P. La dynamique de la contamination globale de la nappe superficielle a été suivie dans le temps et avec la profondeur par un échantillonnage manuel (BE2P) ou automatique (BE2) d'eau, en complément de la pose des EP (Figure 34). Au niveau du piézomètre BE2, nous avons eu recours à un préleveur automatique pour échantillonner finement l'eau de nappe, (pas de temps de 6 à 18h), au cours de la montée et de la descente du niveau piézométrique, en surface de la nappe (orifice de prélèvement placé à moins de 20 cm de profondeur) et sans vidange préalable du piézomètre.

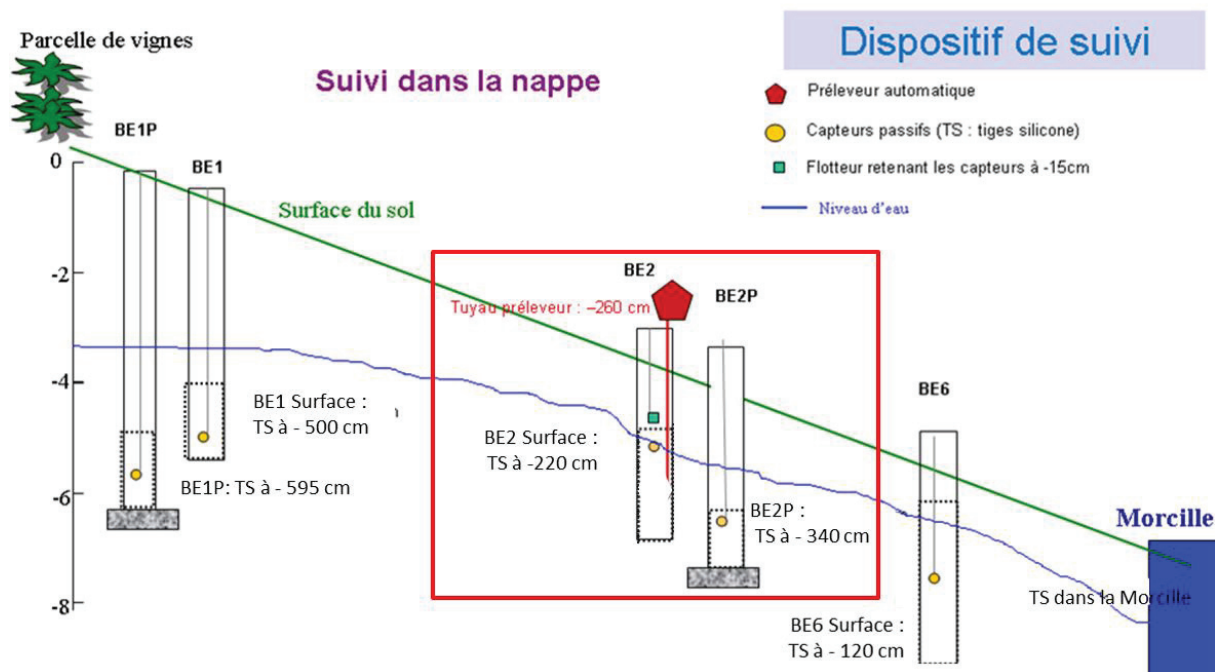


Figure 34 : Schéma décrivant le dispositif de suivi présent sur la bande enherbée et ses principales caractéristiques. L'application des EP présentée ces travaux de thèse concerne uniquement les piézomètres BE2 et BE2P (Gouy et al., 2015).

Au cours de ce suivi, 11 substances ont été recherchées dans les échantillons d'eau (CPE, CPM, DIU, DCPMU, FNT, FFX, FMX, NFZ, NFZD, PCM et SPX). Des TS ont été placées au sein des piézomètres BE1, BE1P, BE2, BE2P et BE6 au cours de 4 périodes d'exposition de 5 à 7 jours consécutifs (S0, S1, S2, S3) pour suivre l'évolution temporelle. Une mise en place « en surface » (TS maintenue à moins de 15 cm sous le toit de la nappe à l'aide d'un flotteur dans BE1, BE2 et BE6) et « en profondeur » (TS fixe à 595 cm sous la surface du sol en BE1P et à 340 cm sous la surface du sol en BE2P) a été réalisée afin d'évaluer la variabilité des niveaux de contamination de la nappe de l'amont vers l'aval et avec la profondeur. La pluviométrie ainsi que la limnimétrie (manuelle sur BE1, BE1P, BE2 et automatique sur BE2P et BE6) ont été réalisées sur la durée du suivi chimique.

II.6.2.2 Stratégie d'échantillonnage à Ruyère

L'étude du site de Ruyère (décrit en Annexe 9) vise à mieux cerner les écoulements de surface et de subsurface au sein d'une parcelle viticole. Ce site est caractérisé par des sols susceptibles de générer des écoulements latéraux de faible profondeur du fait d'une rupture de perméabilité à faible profondeur (moins d'1 m de sol) combinée à des pentes importantes.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié une expérimentation de traçage en conditions naturelles des écoulements latéraux sur une zone instrumentée avec des piézomètres et une tranchée d'interception des écoulements latéraux (Figure 35). Cette expérimentation a été mise en place dans le cadre de la thèse de Xavier Peyrard à Irstea (Peyrard, 2016). Elle est décrite brièvement ci-dessous et plus en détails en Annexe 9.

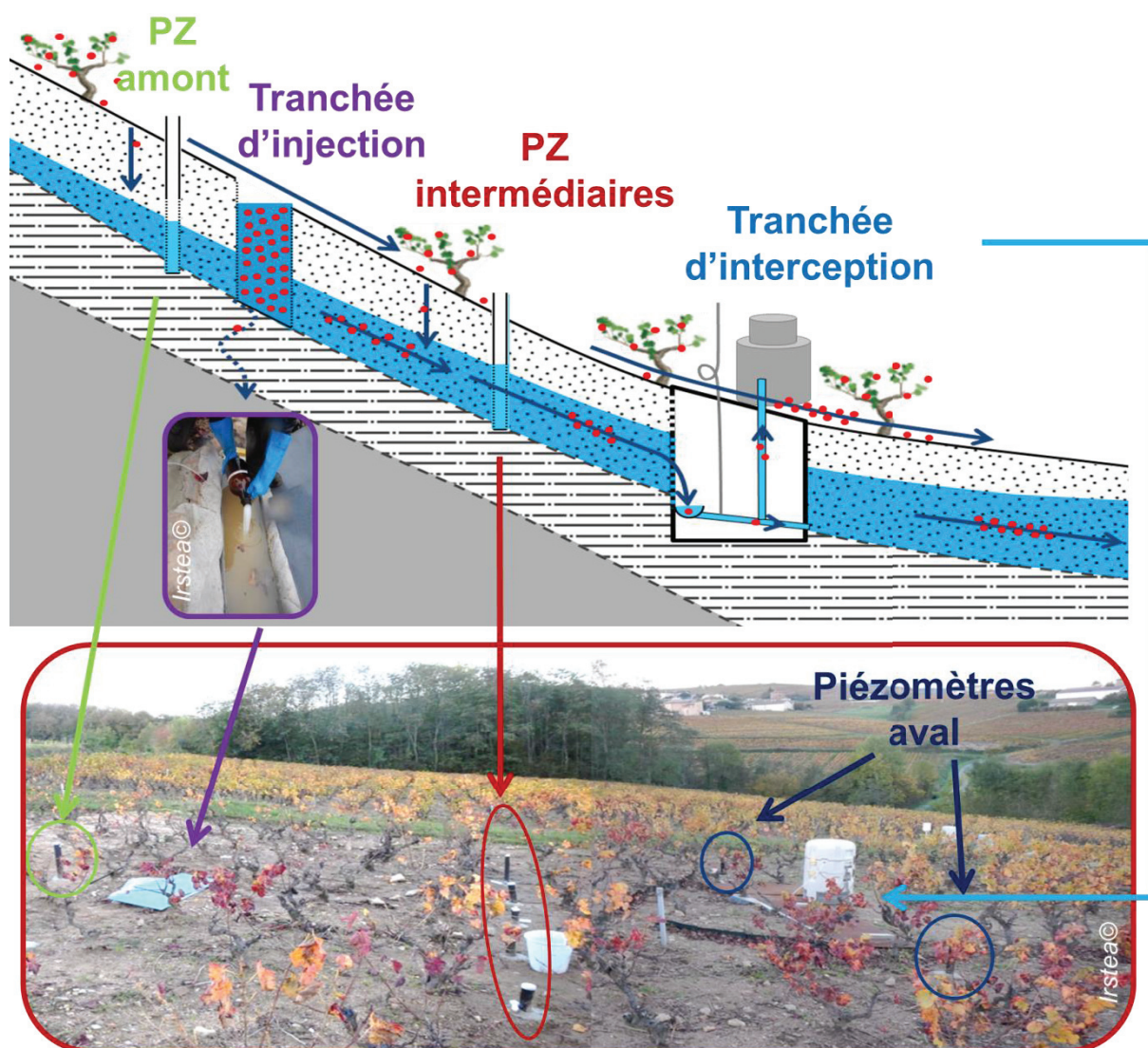


Figure 35 : Vue transversale du versant étudié entre tranchée d'injection, tranchée d'interception et réseau de piézomètres (PZ) avec représentation schématique du transfert du panache de soluté et vue photographique du site de Ruyère (d'après Peyrard et al. (2016)).

Une tranchée d'injection, en amont de la tranchée d'interception, permet d'injecter des produits phytosanitaires directement dans la zone saturée afin de mieux identifier les temps de transferts et la capacité de rétention et de transfert de ces substances lors d'écoulements latéraux

(Figure 35). De plus un réseau de 1 piézomètre en amont, 5 piézomètres intermédiaires (entre les deux tranchées) et 2 piézomètre en aval (de chaque côté de la tranchée d'interception) permet de suivre la dispersion spatiale du panache de pesticides dans deux directions (Figure 35).

Pour la réalisation de cette expérience, Gouy et al. (2015) ont eu recours à une gamme de substances en considérant les critères suivants : interférer le moins possible avec une autre expérimentation de suivi en conditions naturelles et choisir des substances différenciées du point de vue de leurs propriétés d'adsorption. Au final, les substances retenues sont le CPM, la FMX (tous les deux utilisés par le viticulteur et suivis en conditions naturelles mais présentant une faible demi-vie et donc avec des teneurs résiduelles négligeables dans l'eau de subsurface au démarrage du traçage), l'AZS (usage viticole mais non utilisé par le viticulteur), le CTU et le LINU (non utilisés en viticulture). Le prélèvement et l'analyse d'échantillons d'eau dans la tranchée d'interception avant le lancement de l'expérimentation ont confirmé que ces substances étaient soit non détectées soit en concentration négligeable par rapport aux concentrations attendues au cours du traçage. En complément, nous avons eu recours à un traceur ionique supposé non interactif avec le milieu : les ions bromures. Le Tableau 22 (Annexe 9) indique les concentrations initiales de la solution injectée dans la tranchée.

La stratégie d'échantillonnage adoptée utilise des prélèvements manuels d'eau au sein de la tranchée d'injection et au sein des piézomètres avant et tout au long des premières semaines de l'expérimentation de traçage. Afin de disposer d'un suivi fin dans la tranchée d'interception, un échantillonnage automatique a été mis en œuvre. Enfin, des TS ont été mises en place au sein des piézomètres et de la tranchée d'interception afin d'évaluer dans quelle mesure ils peuvent rendre compte d'une variation spatiale de la contamination au cours des deux premières semaines de suivi du traçage. Pour des raisons de coût analytique les substances phytosanitaires n'ont pas été recherchées par échantillonnage ponctuel dans le réseau de piézomètres. En revanche, les ions bromures ont été suivis, ce qui permet au minimum de vérifier la cohérence des résultats avec ceux des EP testés.

Les TS, insérées dans un ressort, ont été introduites dans le siphon de prélèvement à l'intérieur de la tranchée d'interception (Figure 72, Annexe 9) et fixées à l'aide d'un fil de fer. Pour les piézomètres, les TS ont été suspendues à l'aide d'un fil en téflon au milieu de la zone crépinée. Les durées d'exposition sont d'une semaine dans les deux types de milieux et les TS ont été renouvelées une fois dans la tranchée d'interception.

Ainsi s'achève la description des choix méthodologiques de ces travaux de thèse. Les trois chapitres suivants de ce manuscrit regroupent les résultats obtenus et leur analyse selon les deux axes de recherches énoncés dans l'introduction.

Chapitre III. Développement de phases réceptrices et tests pour l'échantillonnage passif de pesticides

La première partie de résultats de ces travaux de thèse a pour but de développer et de sélectionner des phases réceptrices d'EP répondant aux deux objectifs de cette thèse. Les résultats obtenus ont fait l'objet de deux publications acceptées en juillet 2016 et août 2016 dans les journaux **Talanta** (Martin et al., 2016b) et **Journal of Separation Science** (Martin et al., 2016a). La phase réceptrice «PACSiR» répondant au deuxième objectif a également fait l'objet d'un dépôt d'une demande de brevet FR n°1651311 « échantillonnage passif » auprès de l'Institut national de la propriété industrielle (INPI) aux noms conjoints d'Irstea, du CNRS, de l'UCBL et de l'ENS de Lyon le 18 février 2016.

III.1 Choix d'un élastomère de silicone

Pour répondre au premier objectif fixé, à savoir le remplacement de la « Passive SBSE » pour l'échantillonnage de pesticides *in situ*, nous avons sélectionné une nouvelle phase réceptrice à base d'élastomère de silicone. En effet, lors d'une application *in situ*, l'aimant des barreaux SBSE n'a aucune utilité. De plus, compte tenu de la réutilisation des barreaux, le nettoyage de la phase de PDMS après exposition des barreaux peut être difficile. L'exposition à de fortes concentrations en pesticides ou à un milieu aqueux chargé (particules, matière organique) peut induire une contamination irréversible du barreau SBSE malgré les protocoles de nettoyage existants. Ceci autorise l'application de l'outil un nombre limité de fois, ce qui augmente son coût d'utilisation comparé à un usage analytique. Il devient donc primordial de trouver une alternative à l'utilisation des barreaux SBSE, dans l'objectif de développer plus aisément cette technique.

Dans le but de remplacer les barreaux SBSE par un dispositif plus simple et moins coûteux pour l'échantillonnage passif des pesticides dans les eaux de surface, des premiers essais de synthèse de tiges de PDMS (à partir du Kit Sylgard®184) et un test de leurs performances vis-à-vis de l'accumulation de pesticides ont été réalisés (Lassale, 2011). Les tiges de PDMS synthétisées s'avèrent être une alternative possible aux barreaux SBSE, du fait de la facilité de synthèse et du faible coût de fabrication. Cependant, les tests effectués en laboratoire et sur le terrain ont montré des quantités de pesticides accumulées plus faibles sur tiges de PDMS que sur barreaux SBSE (Assoumani et al., 2013b). Ainsi nous avons choisi de réaliser des tests en laboratoire sur un plus large panel d'élastomères de silicone afin d'en sélectionner un ayant des capacités de sorption équivalente à la SBSE.

III.1.1 Résumé de la publication n°1 : « Sélection d'élastomères de silicone pour l'échantillonnage passif de pesticides dans l'eau »

L'étude bibliographique sur l'usage des élastomères de silicone en échantillonnage passif (I.4.2) a mis en évidence deux lacunes. La sorption de composés polaires et des pesticides a été peu étudiée avec ce matériau et l'impact de la formulation des élastomères de silicone a été caractérisée par peu d'études et uniquement pour des composés hydrophobes.

Ainsi, 7 élastomères de silicone d'usages et de formulations différents ont été sélectionnés et achetés auprès de plusieurs fournisseurs dans le but d'évaluer leurs capacités de sorption pour une sélection de 23 pesticides. Les pesticides retenus pour cette étude, présentent une diversité importante en termes de fonctionnalité chimique et de polarité. A l'issue d'une évaluation de rendements d'extraction de pesticides dans l'eau par des tests d'extraction en

« batch » menés en laboratoire, un élastomère de silicone a été retenu selon plusieurs facteurs technico-scientifiques et économiques. Les coefficients de partage entre l'élastomère de silicone sélectionné et l'eau (K_{sw}) ont été déterminés par un isotherme de sorption à différentes concentrations pour chaque pesticide étudié et comparés à ceux de l'élastomère de silicone de référence utilisé en SBSE.

Tout d'abord la sorption de pesticides hydrophiles en faible quantité a pu être confirmée mais une plus grande affinité pour les pesticides hydrophobes ($\log K_{ow} > 3$) est nettement visible. Les rendements d'extraction ont permis de discriminer deux catégories d'élastomères de silicone, à savoir, ceux réticulés en laboratoire et ceux polymérisés par les industriels différenciables par leur densité ($>1,2$). Des performances d'absorption moindres ont été observées pour certains pesticides (ATC, TBZ, MTC, LINU, ...) par les élastomères de silicone réticulés en laboratoire. Notre choix s'est donc portée sur un élastomère de silicone industriel, celui du fournisseur Goodfellow, en tenant compte de sa capacité de sorption, son faible coût et sa disponibilité commerciale. L'isotherme de sorption a mis en évidence un phénomène d'adsorption (isotherme non linéaire), non attendu pour dix pesticides étudiés. Ce phénomène pourrait être lié à la présence de silice dans les élastomères de silicone. Les coefficients de partage déterminés pour 21 pesticides ont permis de compléter les données de la littérature pour la gamme de polarité ($1,5 < \log K_{ow} < 5,51$) peu étudiée. Par comparaison avec l'élastomère de silicone de référence, celui sélectionné a des coefficients de partage plus élevés d'environ 0,4 unité log.

III.1.2 Publication n°1 « Silicone rubber selection for passive sampling of pesticides in water »

Silicone rubber selection for passive sampling of pesticides in water

A. Martin ^a, C. Margoum* ^a, J. Randon ^b, M. Coquery ^a

^a Irstea, UR MALY, 5 rue de la Doua, BP 32108, F-69616 Villeurbanne Cedex, France

^b Univ Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Ens de Lyon, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, 5 rue de la Doua, F-69100 Villeurbanne, France

*Corresponding author: Tel: + 33 4 72 20 87 11; Fax: + 33 4 78 47 78 75; Email address: christelle.margoum@irstea.fr

Abstract

Silicone rubber can extract organic compounds with a broad range of polarities ($\log K_{ow} > 2-3$) from aqueous samples. Such compounds include substances of major concern in the protection of aquatic ecosystems and human health, e.g. pesticides. Silicone rubbers (SRs) with various characteristics have been successfully used in sorptive methods for water sample extraction in the laboratory (SPME, SBSE), and for passive sampling in aquatic environments. However, only few studies have evaluated variability in organic compound sorption due to the origin of SRs, particularly for pesticides. The aim of this study was to select an SR for the extraction of pesticides from water samples by passive sampling. To this end we measured the impact of seven SR formulations on sorption capacity, defined by the partition coefficient (K_{sw}). Kinetic experiments and sorption isotherms were performed to determine extraction recovery as a selection criterion for SRs, and pesticide partition coefficients. Very large differences in affinity for pesticides were found between two kinds of SRs: "Polymerized SR kits" and "Manufactured SRs". One SR was chosen among the "Manufactured SRs", and the K_{sw} values of 21 pesticides were determined, filling a gap in the literature ($1.50 < \log K_{ow} < 5.51$). In light of sorption properties, literature data and additional economic and technical factors, we suggest using SR from Goodfellow in future work to reduce the variability of K_{sw} literature values.

Keywords: Pesticide, Silicone rubber, Partition coefficient, Passive sampling, Liquid chromatography

Introduction

Intensive agricultural consumption of pesticides requires the accurate monitoring of these contaminants in the aquatic environment to protect aquatic ecosystems and human health. Pesticides are present in trace amounts, and comprise organic compounds with a wide range of properties, raising a challenge for sampling and analytical methods to evaluate water resource quality. A number of sorptive techniques based on silicone rubber (SR) materials have been developed over the past 30 years to extract organic compounds such as pesticides. Silicone rubbers were developed as sorptive extraction phases in the 1980s, the dominant polymer being polydimethylsiloxane (PDMS). The most popular sorptive methods using SR, combining robustness and reproducibility, are solid-phase microextraction (SPME) [1], stir bar sorptive extraction (SBSE) [2] and silicone rods/tubes [3]. SRs are mechanically resistant, insoluble in the common solvents used for analyte back-extraction, and allow thermal desorption at high temperatures (250–300 °C) [3]. Silicone rubbers will extract organic compounds with a broad range of polarities (PAHs, PCBs, pesticides, etc., with $\log K_{ow} > 2-3$) from aqueous solutions, despite their hydrophobic nature [4]. The characteristics of SRs have also been successfully exploited for in situ passive sampling in surface waters with the membrane-enclosed silicone collector (MESCO) [5], passive SBSE [6] and silicone rods/sheets/tubes [3], [7] and [8].

All extraction methods using SR are based on partitioning the analytes between the water sample and the silicone phase, which is governed by the partition coefficient (K_{sw}), defined as the ratio of the concentration of the analyte in the silicone to its concentration in water in equilibrium conditions. The partition coefficient is one of the key parameters in sorptive methods using SRs, as illustrated by the theoretical calculation of extraction recovery for SBSE in batch experiments (Eq. (1), from [9]) and calculation of in situ water concentration ($C_{w(in\ situ)}$, $\mu\text{g L}^{-1}$) for passive sampling of hydrophobic contaminants in field applications over a period of exposure (Eq. (2), from [5]).

$$\text{Extraction recovery} = \frac{K_{sw}}{K_{sw} + \frac{V_w}{V_s}}, \text{ (Eq. 1)}$$

$$C_{w(in\ situ)} = \frac{C_s(t)}{K_{sw} (1 - \exp(-R_s t / K_{sw} V_s))}. \text{ (Eq. 2)}$$

Other parameters are also required, such as volume of water in batch experiments (V_w , L), volume of silicone (V_s , L), sampling rate (R_s , L d^{-1}), and exposure time of a passive sampler (t , d).

The popularity of SRs as sorptive materials has prompted numerous studies using materials of varied origin and from different suppliers, raising concerns about the variability of sorption properties [3], [10] and [11]. Some components are present in SR formulations in varying proportions, resulting in physical-chemical properties specific to each material (e.g., density, hardness, elongation) [12]. Silicone rubber manufacturing requires additional

components such as a base and a crosslinking agent (silicone oils) that react by various chemical mechanisms via a catalyst (platinum cure or peroxide activated cure), and often also a filler (amorphous or modified silica, calcium carbonate, metasilicate, etc.) for mechanical strength [12]. The base and the crosslinking polymer can be pure PDMS or modified polysiloxane with some phenyl, vinyl or fluoro groups (MVQ, PMVQ or FMVQ) of various molecular weights and low functional content. The complex manufacturing process, unfortunately not disclosed by silicone suppliers, also generates non-polymerized residuals such as small polymer chains (oligomers) and other impurities [13].

However, only few studies have investigated the impact of this diversity on the sorption of organic compounds [10], [11] and [14]. Rusina et al. [11] showed that differences in $\log K_{sw}$ values for several SRs reached 0.4 log units for four PAHs ($\log K_{ow}$ from 3.37 to 6.86), and noted that the presence of fluorinated groups resulted in slightly lower K_{sw} values. Ter Laak et al. [14] studied the uptake of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) ($\log K_{ow}$ 4.70–8.30) in PDMS fiber (SPME) and PDMS sheets, and found better performance for PDMS sheet, 0.21 ± 0.08 log units higher for the silicone-water partition coefficient. Yates et al. [15] and Smedes et al. [10] used a co-solvent method with methanol to determine the K_{sw} of PAHs and PCBs on SRs obtained from different suppliers, and showed different correlations between $\log K_{ow}$ and $\log K_{sw}$ for these two kinds of compounds. These results suggest that polymer-water partitioning is not driven exclusively by hydrophobic interactions, but also by compound-specific interactions with the polymer phase (electron-acceptor/donor characteristics of both) [10] and the free volume theory describing diffusion in polymers (size of the compound) [16]. Smedes et al. [10] also found that differences in $\log K_{sw}$ from different suppliers ranged from 0.16 to 0.58 and might differ by a constant SR-specific factor for PAHs and PCBs. These studies focused on the uptake of several specific classes of hydrophobic compounds with high affinity for SR, but sorption of less hydrophobic compounds with $\log K_{ow} < 3-4$, such as pesticides, have been less thoroughly investigated, owing to lower affinity for SR material. Heterogeneity in chemical structures and properties of pesticides could also lead to greater differences than in previous studies on hydrophobic compounds in relation with SR material.

In this context, we investigated the sorption of pesticides over a broad polarity range by several SRs to select the best one for passive sampling in aquatic environments. Other economic factors and ease of applicability by laboratories were considered in the selection. The impact of SR formulation was tested using SRs from various suppliers, covering a broad diversity of silicone materials with different curing reactions, formulations and fields of application. We also highlighted the differences in material structure of the selected SRs by analyzing their functional groups, oligomer content and thermal resistivity. We performed batch kinetic experiments to determine experimental extraction recovery as an evaluation criterion for pesticide uptake capacity. We then measured pesticide partition coefficients K_{sw} , poorly documented in the literature, for the selected SR with a sorption isotherm in five experiments. Finally, these data were related to their $\log K_{ow}$ values with relevant literature studies for various classes of organic compounds to enable a wider use of SR as a sorptive material.

Materials and methods

2.1. Experimental section

2.1.1. Chemicals

The 23 pesticides selected, including two metabolites, covering a broad polarity range ($-0.06 < \log K_{ow} < 5.51$), are listed in [Table 1](#). Pesticides and one internal standard (diuron-d6) were purchased from Dr Ehrenstorfer (Augsburg, Germany) and Sigma Aldrich (Saint-Quentin Fallavier, France). Acetone and dichloromethane for pesticide residue analysis, UHPLC grade acetonitrile and methanol were purchased from Biosolve (Dieuze, France). LC-MS grade formic acid (purity 98%) was supplied by Fischer Scientific (Illkirch, France). Ultrapure water was obtained using a Millipore water purification system equipped with an LC-Pak cartridge to remove remaining organic contaminants present in trace amounts (Billerica, MA, USA). Nitrogen gas (purity 99.995%) used for thermal decontamination was purchased from Air Liquide (Juhem, France).

Table 1. List of selected pesticides and LOQ obtained by UHPLC-MS/MS analysis.

Pesticide	Abbreviation	Log K_{ow} ^a	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^b
Acetochlor	ATC	4.14	0.40
Atrazine	ATZ	2.70	0.10
Azoxystrobin	AZS	2.50	0.020
Carbendazim	CBZ	1.50	0.020
Chlorfenvinphos	CFV	3.80	0.16
Chlorpiryphos-ethyl	CPE	4.70	0.40
Chlorpiryphos-methyl	CPM	4.00	0.40
Chlortoluron	CTU	2.50	0.40
3,4-Dichloroaniline	DCA	2.69	0.40
3-(3,4-Dichlorophenyl)-1-methylurea	DCPMU	2.31*	0.16
Diflufenican	DFE	4.2	0.40
Diuron	DIU	2.87	0.40
Dimethomorph	DMM	2.68	0.16
Flazasulfuron	FLZ	-0.06	0.20
Fenitrothion	FNT	3.32	4.0
Isoproturon	IPU	2.50	0.16
Linuron	LINU	3.00	0.16
Metolachlor	MTC	3.40	0.040
Norflurazon	NFZ	2.45	0.40
Procymidon	PCM	3.30	1.6
Simazine	SMZ	2.30	0.020
Spiroxamine	SPX	5.51*	0.16
Tebuconazole	TBZ	3.70	0.16

^aUniversity of Hertfordshire, Pesticide Properties DataBase: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>

^bLimit of quantification determined for direct analysis by UHPLC-MS/MS in Evian® water

* Predicted by ChemAxon: <http://www.chemicalize.org/structure>

2.1.2. Selection of silicone rubber materials and conditioning steps

The most widely used SR, commercialized by Gerstel under the name Twister® (TW) for analytical SBSE and recently used as a passive sampler (MESCO/Passive SBSE), was taken as a reference SR in this study. Six other SRs were selected to cover the diversity of silicone rubber formulations (Table 2). They were purchased from different manufacturers, either as silicone oils (“Polymerized SR kits”: one-component or two-component kits ready for polymerization) or as SR already polymerized by the manufacturer (“Manufactured SRs”). For “Polymerized SR kits”, we followed the suppliers’ instructions to produce polymerized sheets of SR approximately 3 mm thick in plastic Petri dishes, with heat for SY, ultraviolet light for UV and water for SB to initiate cross-linking. Five of the selected SRs had already been studied as extractive materials: TW [9] and SL [3] for water extraction in the laboratory; AL, ST and SL for passive sampling of hydrophobic compounds (organochlorine pesticides, PAHs, PCBs [2] and [5]), and SY for passive sampling of pesticides [17].

To facilitate the comparison of SRs, raw materials from different suppliers were shaped into closely similar volumes. Silicone sheets were cut with a clean cutter blade into rectangular cuboids measuring approximately 20×3×3 mm, and silicone thread into rods 20×3 mm. Twister® was purchased in 20×1 mm thick PDMS film ($V=126 \mu\text{L}$), and the magnetic stirring bar was removed before use. Rectangular cuboid SR samples were selected by weight ($170 \text{ mg} \pm 2.5\%$), and their exact volume was then calculated from their density (Table 2). Before use, SRs were cleaned by chemical and thermal conditioning to eliminate most residues, such as oligomers that can interfere with the instrumental analysis (particularly for thermodesorption (TD)-GC/MS analysis). First, SRs were chemically conditioned in a solvent mixture (dichloromethane: methanol, 50:50, v/v) under sonication for 15 min. Pieces of SRs were then wiped with lint-free tissue and dried at 70 °C for 1 h. Lastly, SRs were thermally treated in a Gerstel tube conditioner TC (Mülheim a/d Ruhr, Germany) under a nitrogen stream of 75 mL min^{-1} with a temperature ramp of 10 °C min^{-1} to 300 °C for 6 h.

Table 2. Main properties of the selected silicone rubbers (SRs)

Material (other name)	Abbreviation	Supplier (Country)	Application field	Supplier formulation	Shape (thickness or size)	Density (rod volume)	Curing reaction ^a (filler)
Sylgard® 184	SY	Dow Corning (USA)	Electronics	Polymerized SR kits (two components)	Sheet (3 mm)	1.03 ^a (165 µL)	Hydrosilylation (Vinyl modified silica)
X-34-4184	UV	Shin Etsu (Japan)	Industrial	Polymerized SR kits (two components)	Sheet (3 mm)	1.03 ^a (165 µL)	Hydrosilylation (Not specified)
SILBIONE®MED ADH 4300 RTV	SB	Bluestar Silicones (USA)	Medical	Polymerized SR kits (one component)	Sheet (3 mm)	1.08 ^a (157 µL)	Condensation (Silica amorphous and/or treated)
Twister®	TW	Gerstel (Germany)	Analytical	Manufactured SRs	Stir bar (20 × 1 mm)	1.37 ^b (126 µL)	Not specified (Not specified)
Altessil® (Versilic® S60V34B)	AL	Altec (UK)	Laboratory	Manufactured SRs	Sheet (3 mm)	1.20 ^a (142 µL)	Peroxide-cured (Mineral fillers)
Silastic/Silopren	SL	Goodfellow (UK)	Industrial	Manufactured SRs	Thread/rod (3 mm)	1.20 ^b (133 µL)	Not specified (Some chalk)
SIL-TEC® (SILASTIC® BioMedical Grade LSR)	ST	Technical Products (USA)	Medical	Manufactured SRs	Sheet (3 mm)	1.20 ^a (142 µL)	Hydrosilylation (Silica)

^a Information was collected from producers and/or internet sources

^b Experimental values by ratio of weight measured and theoretical volume ($n = 3, s = 0.05$)

2.1.3. Kinetic study

A kinetic study of the selected SRs was performed to compare extraction recoveries, and determine the equilibrium time of the 23 pesticides. One piece of each SR was inserted into a 60 mL amber glass vial containing 50 mL of Evian® water spiked with the pesticides studied (pH=7.2). Acetone content, for water spiking, was calculated so as not to exceed 0.1 vol% in the aqueous phase. The initial spiked concentration of each pesticide was adjusted from $0.4 \mu\text{g L}^{-1}$ to $15 \mu\text{g L}^{-1}$, depending on the analytical limit of quantification (Table 1), and affinity with SR materials already reported with SBSE in water sample laboratory extraction [18]. Stirring (800 rpm) was done with a glass magnetic stir bar on a Variomag magnetic stirrer purchased from Thermo (Waltham, MA, USA). The experiment ran for 48 h in batches with one piece of SR for each sampling point at 15 min, 1 h, 3 h (triplicate), 8 h, 24 h (triplicate) and 48 h, with seven experimental blanks without pesticides and three control batches without SR.

The extraction recovery is expressed as the ratio of the mass of analyte in the SR phase (m_s) to the initial mass of analyte in the water phase ($m_{w,0}$) corrected with the control batch.

For hydrophobic pesticides ($\log K_{ow} \geq 3$), m_s was computed by the difference in concentration of pesticides measured in water (C_w) between the control batch and the final state of the experiment. For hydrophilic pesticides ($\log K_{ow} < 3$), a direct determination by solvent back-extraction of the SRs (see Section 2.2.2) was preferred. For hydrophilic pesticides, differences in concentrations in water between initial and final states were too low to determine extraction recovery, resulting in high uncertainties in final results.

2.1.4. Partition coefficients

Following on from the kinetic study, we investigated sorption capacity of the preferred SR, SL, and TW as reference material (Table 2). With this aim, partition coefficients (K_{sw}) were calculated in an isothermal experiment with five levels of concentration (C1, C5, C10, C25 and C50) expressed relative to C1. Initial spiked concentrations were adjusted for each pesticide to allow a quantitative analysis of concentration in equilibrium conditions: C1 concentration level corresponded to spiking at $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$, for pesticides with $\log K_{ow} < 3$ and at $10 \mu\text{g L}^{-1}$ for those with a higher $\log K_{ow}$. Like in the kinetic study, batch experiments were performed in triplicate, at an ambient temperature of $20.5 \text{ }^\circ\text{C}$ with an equilibrium time of 48 h. Partition coefficients were calculated as the slope of the unweighted linear regression of analyte concentration in SR ($C_{s,eq}$ in $\mu\text{g L}^{-1}$) plotted against concentration of pesticides in water in batches ($C_{w,eq}$ in $\mu\text{g L}^{-1}$) at equilibrium. Linear regressions were also performed with errors in x and y axes by the Williamson-York bivariate method (in a Microsoft Excel spreadsheet adapted from Cantrell [19]). Linear regressions were forced through the origin, for non-detection of pesticides in SR blanks. The errors in x and y were specified as a confidence interval ($\alpha=0.05$, $n=3$) taking into account uncertainties of SR and water volumes for each experimental point. Slope uncertainty ($u(K_{sw})$) was also expressed as a confidence interval.

2.2. Analytical methods

2.2.1. Physical-chemical properties of silicone rubbers

To explain similarity or differences in the pesticide sorption properties of the SRs studied, we investigated the silicone chemical structure of raw SRs by infrared spectroscopy. Attenuated Total Reflectance spectroscopy (ATR-FTIR) is a rapid and easy technique for the identification of organic groups in cured organosilicon materials [13]. A spectrum Two with UATR accessory (Single Reflection Diamond) from Perkin Elmer (Roissy-en-France, France) was used with a resolution of 4 cm^{-1} and 16 acquisitions per spectrum in the range $4000\text{--}520\text{ cm}^{-1}$. Thermal gravimetric analysis (TGA) was carried out to obtain the residual content of SRs (expressed in %) at high temperature and to determine the SR degradation temperature on raw and conditioned materials. First, TGAs were performed on a TA Instruments Q50 (New Castle, USA) under nitrogen and air stream up to 800 °C (90 mL min^{-1} and 50 °C min^{-1}), maintaining the target temperature for 30 min. Second, TGAs were performed under a helium stream of 45 mL min^{-1} with a temperature ramp of 10 °C min^{-1} up to 500 °C (raw and conditioned SRs). The release of residual oligomers by chemical and thermal conditioning steps of SRs was also estimated by measuring weight loss between raw material mass and conditioned SR. Scan chromatograms were also acquired by TD-GC/MS analysis in full scan mode (TD: 300 °C , 15 min, helium at 75 mL min^{-1}), as detailed in Assoumani et al. [20], to identify some oligomers and validate the usefulness of the conditioning steps.

2.2.2. Pesticide solvent back-extraction and sample preparation

Pesticides were desorbed from SRs by chemical extraction according to the protocol developed by Margoum et al. [18] for SBSE application. To compare SRs, optimization of the solvent back-extraction step was not required. Briefly, silicone rods were removed with clean tweezers from water, cleaned with ultrapure water and dried with a lint-free tissue. After storage for at least 24 h at -18 °C , SRs were desorbed with $200\text{ }\mu\text{L}$ of methanol/acetonitrile (50:50, v/v) in a $250\text{ }\mu\text{L}$ flat-bottom glass insert under sonication in an ultrasonic bath (FB11014, Fisher Scientific, UK) for 15 min; $150\text{ }\mu\text{L}$ of ultrapure water and $10\text{ }\mu\text{L}$ of internal standard solution (diuron-d6 at a concentration of 200 mg L^{-1}) in acetone were then added to $40\text{ }\mu\text{L}$ of the desorbate to make up the extracted sample for analysis. Four steps of solvent back-extraction on the same silicone rod confirmed that the proportion of hydrophilic pesticides ($\log K_{ow} < 3$) extracted with the first step exceeded 80% (SI-1) and was not statistically different from 100% (Student *t*-test, $n=3$, $CL=95\%$). For experiments, analysis of water samples was performed by direct injection. A volume of $10\text{ }\mu\text{L}$ of diuron-d6 at a concentration of 1000 mg L^{-1} was added to $990\text{ }\mu\text{L}$ of an aliquot of water to obtain a concentration of diuron-d6 of $10\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ as for SR extract analysis.

2.2.3. Analysis by liquid chromatography

Ultra-high-performance liquid chromatography (UHPLC) was performed on a Shimadzu series Nexera X2 UHPLC system (Marne-la-Vallée, France). Analytes were separated on an Acquity UPLC® HSS T3 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ $2.1\times 100\text{ mm}$ column. Chromatographic separation of analytes was carried out with acetonitrile and ultrapure water, both with formic acid (0.1%) in an analytical gradient (from 10% to 90% acetonitrile) lasting 15 min at 0.4 mL min^{-1} . The UHPLC system was coupled to a triple-quadrupole mass spectrometer

(MS/MS) API 4000 from AB Sciex (Les Ulis, France). The electrospray ion source (Turbo-Ionspray from AB Sciex) was set to positive mode at 600 °C. Quantification was performed with deuterated diuron-d₆, used as injection internal standard. Settings for MS/MS analysis (SI-2) were from Margoum et al. [18] with additional pesticides optimized and validated later.

3. Results and discussion

3.1. Silicone rubber characteristics

The main readily available macroscopic SR parameter is density, which generally ranges from 1.05 to 1.60 [13]. In the data shown in Table 2, the densities of “Polymerized SR kits” sheets (SB, SY and UV) were lower than those of “Manufactured SRs” by 0.2 units. A higher density of SR reflects an increase in cross-link density or silica filler content, or substitution of methyl groups by other functional groups [12]. To our knowledge, few SRs with densities lower than 1.15 have been tested for compound sorption in water [10] and [11], but the density was not always known.

TGA at 800 °C under nitrogen ranked the SRs from lowest to highest content: SB(17.3%)>AL(31.0%)>TW(32.5%)>SL(35.5%)>SY(51.0%)>UV(60.4%)>ST(76.3%). More abundant residues could not be directly linked to higher filler content owing to the complex thermal degradation of crosslinked PDMS [21]. The equivalent final amount of residues and the similar nitrogen/air ratio (SY and UV≈0.90 and TW, AL and SL≈0.75) observed between SRs can be explained by their similar components and formulations.

The amount of oligomers eliminated by the conditioning steps was also studied to highlight differences in SR formulations. The mean weight loss recorded for the SRs studied after chemical and thermal conditioning was 3.2%. The SRs could be ranked from highest to lowest release of residues: SY(5.5%)>UV(3.9%)>SB(3.5%)>ST(3.5%)>SL(2.5%)>AL(1.9%)>TW(1.9%). The amounts of residues released by chemical and thermal conditioning were similar to those obtained by Rusina et al. [11], ranging from 2 to 4.2% with ethyl acetate and shaking (3 days) followed by Soxhlet extraction with the same solvent for a further 3 days. This loss could be attributed to the release of small residue molecules (oligomers) from raw polymers or residues from thermal degradation of cross-linked PDMS chains. PDMS undergoes thermal rearrangement at high temperature (250–350 °C) with cleavage of the siloxane chains to form products that are predominantly cyclic siloxanes of low molecular weight [21]. These results were completed by the analysis of chemical organic groups of the SR backbone by ATR-FTIR (SI-3), and TGA analysis of SY and SL after each conditioning step (SI-4). We concluded that “Polymerized SR kits” contained higher amounts of residues than “Manufactured SRs”, owing to a non-stoichiometric ratio in the curing process. These findings also demonstrate the efficiency of our selected conditioning steps for eliminating residuals in SRs. Additional investigation of the nature of residues in SRs by TD-GC/MS analysis is reported in SI-6. Mainly cyclic PDMS chains were found from cycloterasiloxane (octamethyl-), (M=296.6 Da) to cyclodecasiloxane (eicosamethyl-) (M=741.5 Da), and small linear PDMS chains (approximately 500 Da) with seven and eight dimethyl siloxane groups. These results agree with those of Lykissa et al. [22],

who identified the main oligomers released in SRs as cyclic PDMS of 200–1500 Da, along with smaller amounts of linear PDMS of 500–1500 Da.

3.2. Kinetic study and determination of extraction recoveries

No pesticide degradation or adsorption was observed for the control batch during the 48 h of experimentation, except for PCM, with a mean decrease in concentration of 50%. The half-time of hydrolysis in water of PCM is about 25 days (University of Hertfordshire, Pesticide Properties DataBase), so this decrease was probably due to adsorption on glass in the experimental system. The most hydrophilic pesticide studied, FLZ ($\log K_{ow} = -0.06$), was not sorbed in any of the SRs studied; no data are therefore presented for this compound. Repeatability of results between batches tested at 3 h and 24 h, expressed as RSD ($n=3$), was less than 15% for every SR.

For all the compounds, a first-order kinetic model of accumulation [9] was applied according to the SBSE theory, and a satisfactory correlation coefficient was obtained ($r > 0.87$). For hydrophobic pesticides, the mass of pesticides sorbed remained stable after 24 h, as shown for DFF (Fig. 1a). For hydrophilic compounds, such as SMZ (Fig. 1b), equilibrium was reached more slowly (after 24–48 h). Uptake of hydrophilic compounds in SRs was lower in mass, consistent with the lower affinity for the SR phase. Differences between SRs in the uptake kinetics of hydrophilic compounds could be due to variations in the volume or apparent surface area of each silicone rod. The surface area of silicone rods can affect uptake kinetics but not equilibrium state. Different polymer diffusion coefficients can also influence kinetic parameters. Considering SR as an absorbent material [14], a strict comparison and selection of the best SR was required to normalize extraction recoveries to the same volume for all SRs.

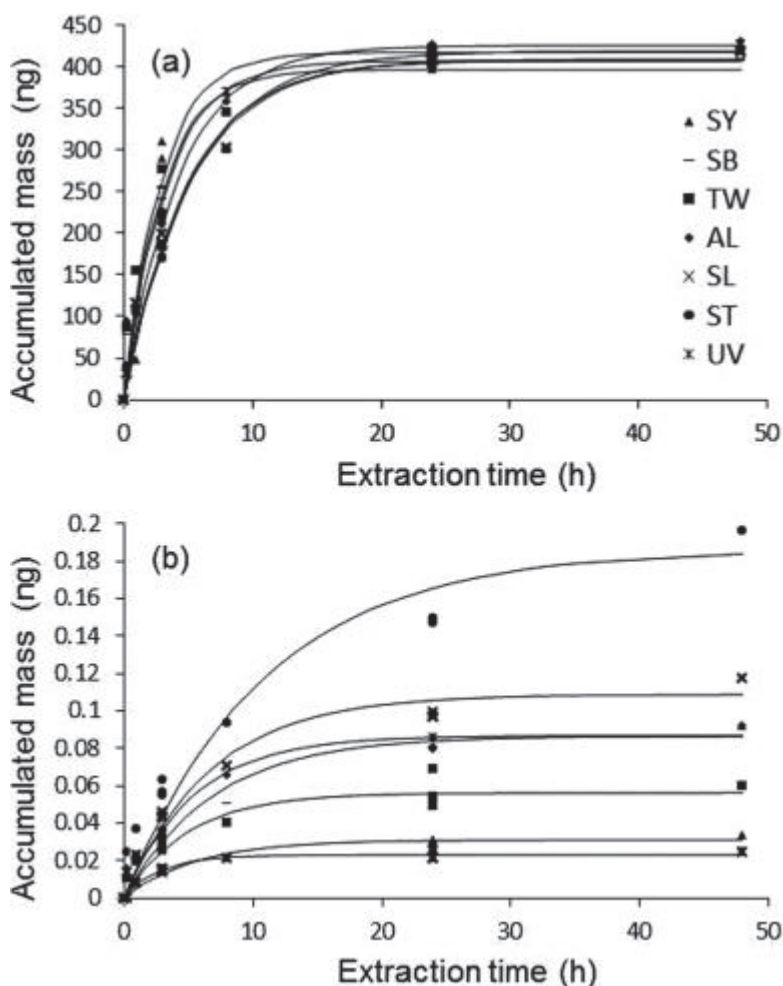


Fig. 1. Uptake kinetics of (a) diflufenican (DFF, $\log K_{ow}=4.2$) and (b) simazine (SMZ, $\log K_{ow}=2.3$) by studied SRs with first-order kinetic model. Triplicate at extraction time of 3 h and 24 h.

Accordingly, extraction recoveries (R), calculated at 24 h ($n=3$), were normalized to a volume of 150 μL (mean volume, V_{NS}) of SR based on Eq. (1), to give a new criterion R_{NV} (extraction recovery normalized by volume) using Eq. (3).

$$R_{NV} = \frac{R \frac{V_W}{V_S}}{R \frac{V_W}{V_S} + (1-R) \frac{V_W}{V_{NS}}} \quad (\text{Eq. 3})$$

The normalized R_{NV} took into account uncertainties in SR volume (2.5% for weight measurement and 5% for density). Overall, for all the SRs, pesticides with $\log K_{ow} \geq 3$ had higher affinities, with $R_{NV} > 20\%$ (Fig. 2), in line with chemical properties of SRs [3] and [9]. However, the high affinity of AZS ($\log K_{ow}=2.5$, $R_{NV}=17\%$) toward SRs could be explained by stronger interactions with SRs, related to specific molecular structure and properties.

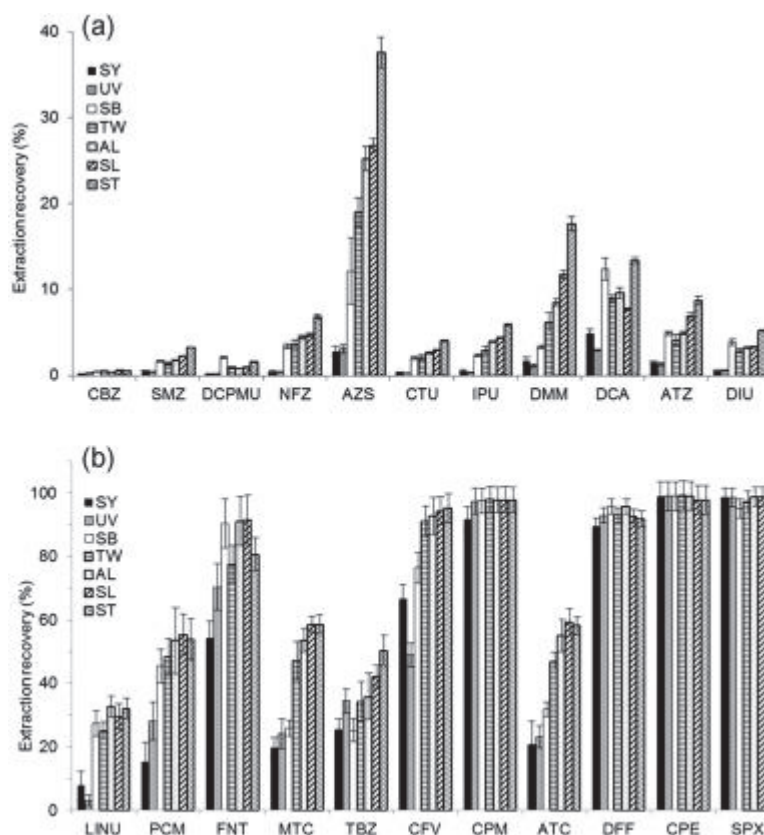


Fig. 2. Extraction recoveries of studied pesticides on selected SRs normalized to volume of 150 μL (R_{NV}) after 24 h. Pesticides were ranked in ascending order of $\log K_{ow}$ with $\log K_{ow} < 3$ (a) and $\log K_{ow} \geq 3$ (b). Error expressed as standard deviation ($n=3$).

3.3. Comparison of sorption capacities and selection of the best SR

The extraction recovery normalized by volume, R_{NV} , was used as a discriminating criterion for comparison of SR sorption capacities for pesticides. One-way ANOVA (ANALYSIS OF VARIANCE) with a *post hoc* Tukey HSD (Honest Significant Differences) (XLStat software, 2015.4.1) was used to find SRs that were significantly different from each other, for each pesticide. Four pesticides (CPE, CPM, DFF and SPX) showed no significantly different extraction recoveries for the SRs studied. During the experiment, pesticide concentrations in water after 24 h lay below the limit of quantification (LOQ) (Table 1) in three cases (CPM, CPE and SPX). Consequently, differences in extraction recoveries, all near 100%, could not be deduced from the experimental data. Significant differences between the different types of SRs were found for the other 19 pesticides, as illustrated by CFV, with R_{NV} ranging from 49% to 95% depending on the SR (Fig. 2). To our knowledge, this is the first time that such differences in sorption have been demonstrated between different formulations of SR for a broad range of pesticides. The earlier study of Rusina et al. [11], which compared sorption of PAHs and PCBs by several SRs, found differences in $\log K_{sw}$ below 0.4 log units (corresponding to an R_{NV} variation of 10% according to Eq. (1) and approximation for CFV of $\log K_{sw} \approx \log K_{ow} = 3.8$).

A principal component analysis (PCA) ($\alpha=0.05$) was performed to discriminate SRs ($n=7$) by extraction recoveries of relevant pesticides ($n=19$) (Fig. 3). The F1 and F2 axes explained respectively 82.9% and 9.2% of the data variability. The 19 variables were mainly

positively linked to the F1 axis, which represents the mean value of extraction recoveries for each SR. Some pesticides were correlated positively (DCPMU) or negatively (TBZ) to the F2 axis, reflecting a special affinity of the silicone rubber SB for these compounds. Graphical representation of observations discriminated SRs mainly with regard to the F1 axis. The seven SRs investigated fell into three groups. SY and UV had very similar coordinates on the F1 and F2 axes, and showed the lowest pesticide sorption properties. For SB, we observed a medium affinity for pesticides, with the narrowest range of extraction recoveries. The last group presented the highest sorption properties for pesticides, with increasing effect on F1 axis: ST > SL > AL > TW, and similar F2 coordinates. These groups of SRs were the same as those obtained with the ratio of final residues (TGA under nitrogen and air, see results in SI-5), which identified similar components and formulation of SRs, with the exception of ST, which had a higher sorption capacity for pesticides than SL, AL and TW, and a higher final amount of residues than the other SRs. These results demonstrate that “Polymerized SR kits” (SY, UV and SB) were significantly less efficient for pesticide extraction than “Manufactured SRs” (AL, SL, ST, TW). This difference can be attributed to differences in formulation of the SRs, observed with ATR-FTIR spectroscopy (SI-3), showing a more complex internal network of PDMS chains in “Polymerized SR kits”. Macroscopically, the differences seem to result from lower SR densities (Table 2). Specific behavior of SB, compared with SY and UV, could be attributed to different cross-linking reactions (condensation vs. hydrosilylation). These conclusions are supported by the observations of Ter Laak et al. [14], who suggested that differences in SR formulations, such as cross-linking and polymer length, might modify the solubility of the chemicals in the SR, and thus modify K_{sw} . An accurate understanding of SR sorption differences for pesticides would require further data on the formulation of the different SRs tested, unfortunately not disclosed by manufacturers. This point was not taken further in this study.

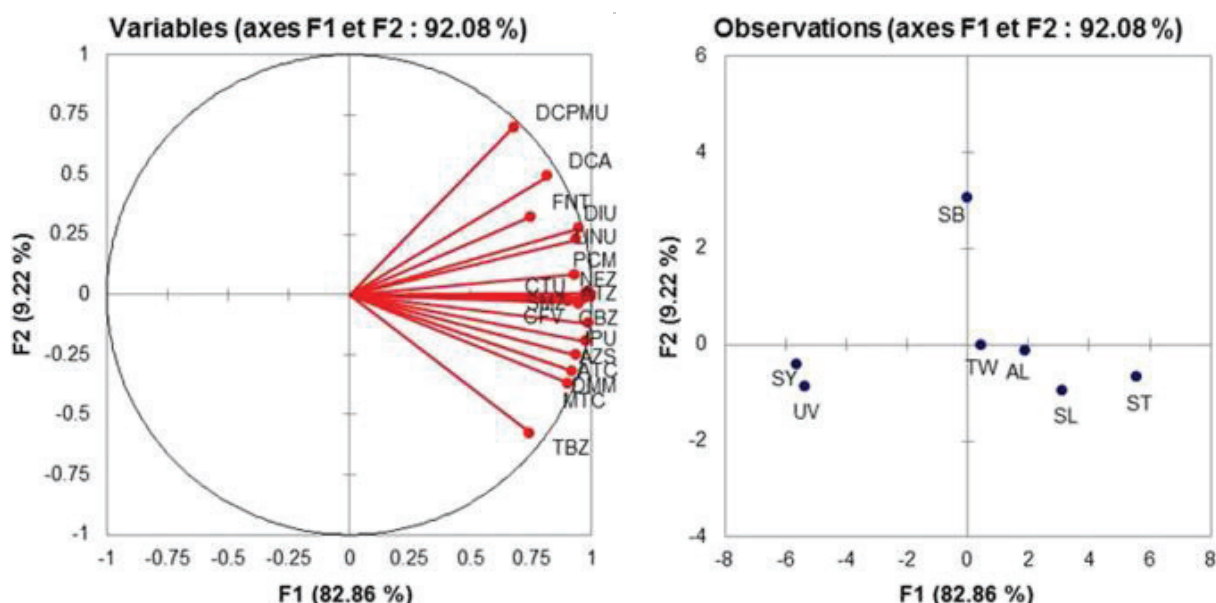


Fig. 3. Comparison of SRs sorption properties for pesticides with PCA analysis (variables=19, individuals=7).

Using the results of the comparison of SR sorption capacities for pesticides, we then chose an SR from the group of “Manufactured SRs” with the best sorption properties for

pesticides. Additional variables such as cost, commercial availability, available shapes (rods, sheets, etc.) and results of previous studies, were also taken into account. The production of AL was recently discontinued by the manufacturer. We selected the SR called SL ([Table 2](#)). This SR was also the one previously chosen to replace commercial Twister® in a MESCO passive sampler [[23](#)]. Further investigation is needed for other hydrophobic compounds to replace AL (no longer available) by SL.

3.4. Partition coefficients

To use SL as an extractive material for laboratory applications or as a passive sampler, the K_{sw} of pesticides with SL and TW (as reference) were assessed by an isothermal experiment at five concentration levels. In this experiment, the mass balance of control batches (i.e. without SR) was verified for the five spiked levels with all the pesticides, except for PCM (owing to its adsorption, see [3.2](#)) and for DFF for the two highest spiked levels, because the initial water concentrations (see [2.1.4](#)) exceeded solubility in water for this compound ($50 \mu\text{g L}^{-1}$ at 20°C).

Linear sorption isotherms were obtained for 13 pesticides (ATZ, CBZ, CPE, DCA, DCPMU, DFF, DIU, IPU, NFZ, SMZ and SPX) with a satisfactory correlation ($r^2 > 0.95$) (all sorption isotherms are available in [SI-7](#)) as predicted by absorption theory [[14](#)]. However, sorption isotherms of 10 other pesticides (ATC, AZS, CFV, CPM, CTU, DMM, FNT, LINU, MTC, and TBZ) deviated from linear to curvilinear sorption isotherms at high concentration levels (C25 and C50). Equilibrium state at 48 h for C50 level was confirmed by further kinetic experiments over one week. Thus the Freundlich empirical model was applied for these compounds $C_s = K_F C_w^{1/n}$ (Eq. [\(3\)](#)), with K_F and n dimensionless Freundlich parameters.

These curvilinear sorption isotherms conflict with linear absorption isotherms generally accepted for SR with hydrophobic compounds [[3](#)]. This can be explained by double sorption mechanisms: absorption in the PDMS bulk, and adsorption onto other SR constituents such as amorphous or treated silica used as filler. In such adsorbent material, competition for pesticide adsorption can occur, and the material can be saturated, these two processes leading to a curvilinear sorption isotherm [[24](#)].

Sorption isotherms at low concentrations tested in our batch experiments, C1, C5 and C10 ($0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ to $100 \mu\text{g L}^{-1}$), are the most relevant part of SR sorption isotherms, as these concentrations lie in the range of those generally found in environmental waters and assessed by passive sampling. Partition coefficients (K_{sw}) with SL silicone rubbers could thus be deduced satisfactorily for all the pesticides studied by a linear regression over the whole concentration range with the Williamson-York bivariate method, which gives more weight to low concentration levels due to reduced experimental errors ([SI-7](#)).

We compared K_{sw} values determined for SL to those of TW determined in the same experimental conditions. A linear correlation was found, described by $\log K_{sw}(\text{SL}) = 0.93 \log K_{sw}(\text{TW}) + 0.44$ ($r^2 = 0.96$). Thus, SL showed better extraction properties than TW, with an increase of 0.44 $\log K_{sw}$ unit for the pesticides. This difference between SRs was in line with the conclusions of Smedes et al. [[10](#)], who suggested a constant difference factor (from 0.16 to 0.58 \log unit) for SR from five different suppliers with PAHs and PCB. These

results also confirm previous conclusions drawn from sorption capacity comparisons (SL>TW) as demonstrated by PCA analysis (Fig. 3).

3.5. Correlation between $\log K_{sw}$ and $\log K_{ow}$

As shown by other authors [25], the estimation of K_{sw} as a function of the polarity of organic compounds, expressed as K_{ow} , is expected to follow a linear correlation. We therefore compiled K_{sw} and K_{ow} from various compound families and SRs (only “Manufactured SRs”) obtained by laboratory studies in the literature (anilines: this study (DCA) and [25]; chlorobenzenes: [25]; PAHs: [10], [15], [25] and [26]; PCBs: [10], [14], [15], [25] and [26]; pharmaceuticals: [27] and [28]; phenols: [25]; pesticides: this study and [25], [28] and [29]) (Fig. 4). Data with $\log K_{ow}>3.5$ (chlorobenzenes, PAHs, PCBs and pesticides) are well represented in numerous studies, whereas data for more hydrophilic compounds (anilines, pesticides, pharmaceuticals and phenols) come from few studies. Previously studied pesticides were mainly organochlorine pesticides ($n=30$) with $\log K_{ow}>3$ from Hestley [29] with “Virgin PDMS” ($d\approx 1$, Diversified Silicone Products Inc.); and a few polar pesticides from Kwon et al. [25] ($n=5$), with medical grade SR ($d=1.17$, Specialty Silicone Products), and from Magner et al. [28] ($n=5$) with SR tubing (unknown density, Noax Lab). Recent work on passive sampling of 124 pesticides using SR in river water [30] was not taken into account in this study because uptake kinetic of pesticides were insufficiently described (four points in an experiment over 25 days) and highly variable over time (no confirmation of the equilibrium state for several compounds). Thus data from our study on pesticides covering a broad range of $\log K_{ow}$ (1.50–5.51), fill an important gap in the literature, enabling wider use of SR as a sorptive material (Fig. 4).

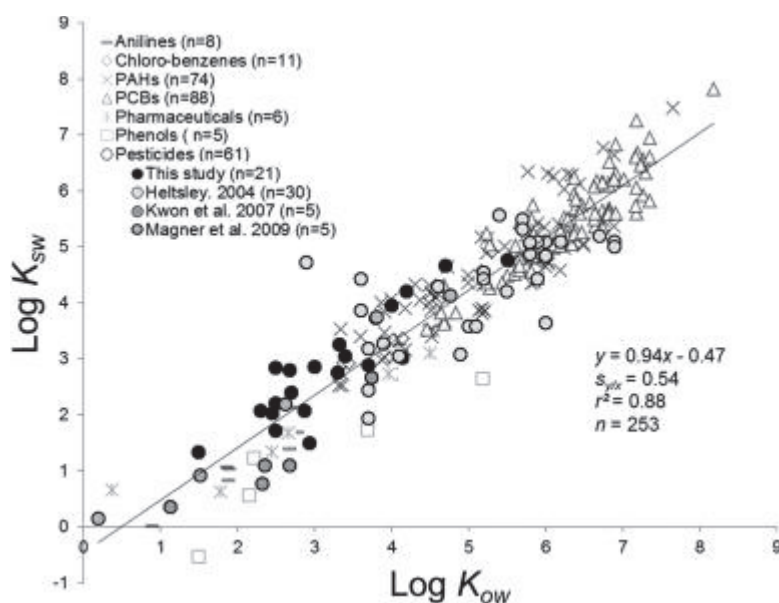


Fig. 4. Correlation between $\log K_{sw}$ and $\log K_{ow}$ from this study and literature data sorted by class of compounds: anilines (bars), chlorobenzenes (diamonds), PAHs (crosses), PCBs, (triangles), pharmaceuticals (stars), phenols (squares), and pesticides (circles colored by study).

A single linear relationship of data for all compounds ($\log K_{sw}=0.94\log K_{ow}-0.47$; $n=253$; $r^2=0.88$; $s_{y/x}=0.54$) (Fig. 4), resulted in a high standard error of estimate of $K_{sw}(s_{y/x})$. This

relationship extends the conclusions of Smedes et al. [10] for differences of sorption between SRs to compounds other than PAHs and PCBs. However, we restrict these conclusions to “Manufactured SRs” (i.e. polymerized by manufacturers), given the very large differences observed with “Polymerized SR kits”. A better standard error of the estimate of K_{sw} could be obtained with this linear model by restricting the diversity in the formulation of the SRs used, and by plotting data for compounds with closely similar molecular structures. Other predictive models for K_{sw} have also been developed on PDMS fiber (SPME) data, such as multiparameter linear solvation energy relationships (LSER) [31]. However, they have not been validated on SR, and require physicochemical parameters that are not readily available.

4. Conclusion

The selection procedure used in this study discriminated seven SRs from various suppliers for the extraction of pesticides in water. We found very large differences in affinity for pesticides between “Polymerized SR kits” and “Manufactured SRs”, never demonstrated before. These differences were linked to the broad diversity of the SR formulations studied. Accordingly, partition coefficients (K_{sw}) of 21 pesticides were determined with SL to fill a gap in the literature for hydrophilic to moderately hydrophobic compounds ($1.5 < \log K_{ow} < 5.5$). $\log K_{sw}$ from this study and data from the literature plotted against $\log K_{ow}$, showed satisfactory linear correlation for the prediction of K_{sw} for non-studied compounds, with an error in the estimate of 0.54 log units. Finally, given sorption properties, literature data and other economic and technical factors, we suggest using SRs from Goodfellow (SL) in future work to reduce variability of K_{sw} values in the literature. We hope that the use of SR, as an extracting material for a wide range of organic compounds, and especially as a passive sampler, will thereby be simplified.

Acknowledgments

The authors thank G. Raffin and M. Hangouët (ISA, UMR 5280) for TGA analysis and interpretation, and C. Guillemain (Irstea) for analytical support. This work was funded by the French National Agency for Water and Aquatic Environments (ONEMA) and the French National Research Agency (ANR) through the PoToMAC project ([ANR 2011 CESA 022 02](#)). We thank ATT for English language editing.

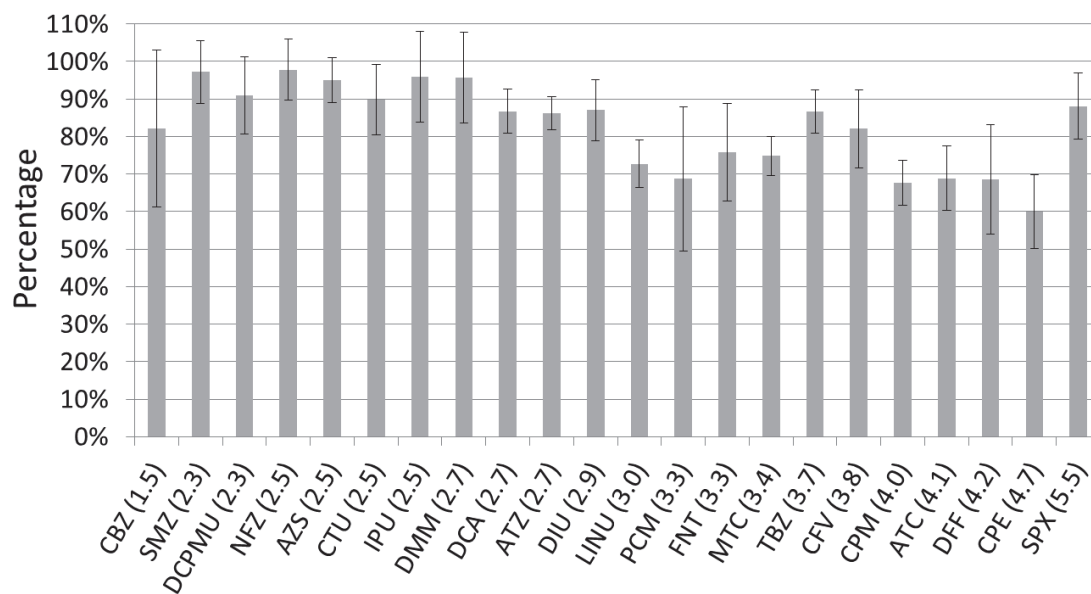
References

- [1] J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction, Theory and Practice*, 1997.
- [2] E. Baltussen, P. Sandra, F. David, C. Cramers, Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles, *Journal of Microcolumn Separations*, 11 (1999) 737-747.
- [3] M. van Pinxteren, A. Paschke, P. Popp, Silicone rod and silicone tube sorptive extraction, *Journal of chromatography. A*, 1217 (2010) 2589-2598.
- [4] M. Schellin, P. Popp, Application of a polysiloxane-based extraction method combined with large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry of organic compounds in water samples, *Journal of chromatography. A*, 1152 (2007) 175-183.
- [5] B. Vrana, P. Popp, A. Paschke, G. Schuurmann, Membrane-enclosed sorptive coating. an integrative passive sampler for monitoring organic contaminants in water, *Anal Chem*, 73 (2001) 5191-5200.
- [6] A. Assoumani, C. Margoum, S. Chataing, C. Guillemain, M. Coquery, 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 (2014) 1-8.
- [7] E.S. Emelogu, P. Pollard, C.D. Robinson, L. Webster, C. McKenzie, F. Napier, L. Steven, C.F. Moffat, Identification of selected organic contaminants in streams associated with agricultural activities and comparison between autosampling and silicone rubber passive sampling, *Science of the Total Environment*, 445 (2013) 261-272.
- [8] F. Smedes, K. Booij, Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers, *ICES Techniques in marine environmental science*, 2012, pp. 20. <https://www.muni.cz/research/publications/1081835>
- [9] A. Prieto, O. Basauri, R. Rodil, A. Usobiaga, L.A. Fernandez, N. Etxebarria, O. Zuloaga, Stir-bar sorptive extraction: A view on method optimisation, novel applications, limitations and potential solutions, *Journal of chromatography. A*, 1217 (2010) 2642-2666.
- [10] F. Smedes, R.W. Geertsma, T. van der Zande, K. Booij, Polymer-water partition coefficients of hydrophobic compounds for passive sampling: application of cosolvent models for validation, *Environ Sci Technol*, 43 (2009) 7047-7054.
- [11] T.P. Rusina, F. Smedes, J. Klanova, K. Booij, I. Holoubek, Polymer selection for passive sampling: a comparison of critical properties, *Chemosphere*, 68 (2007) 1344-1351.
- [12] J.R. White, S.K. De, J.R. White, K. Naskar, *Rubber technologist's handbook*, Smithers Rapra Technology 2009.
- [13] E.D. Lipp, A. Lee Smith, *The Analytical Chemistry of Silicones*, John Wiley & Sons 1991.
- [14] T.L. ter Laak, F.J. Busser, J.L. Hermens, Poly(dimethylsiloxane) as passive sampler material for hydrophobic chemicals: effect of chemical properties and sampler characteristics on partitioning and equilibration times, *Anal Chem*, 80 (2008) 3859-3866.
- [15] K. Yates, I. Davies, L. Webster, P. Pollard, L. Lawton, C. Moffat, Passive sampling: partition coefficients for a silicone rubber reference phase, *Journal of environmental monitoring : JEM*, 9 (2007) 1116-1121.
- [16] A. Garcia, M. Iriarte, C. Uriarte, A. Etxebarria, Study of the relationship between transport properties and free volume based in polyamide blends, *Journal of Membrane Science*, 284 (2006) 173-179.
- [17] A. Assoumani, C. Margoum, Y. Lassalle, B. Herbreteau, K. Faure, M. Coquery, J. Randon, Polydimethylsiloxane Rods for the Passive Sampling of Pesticides in Surface Waters, *Water*, 5 (2013) 1366-1379.

- [18] C. Margoum, C. Guillemain, X. Yang, M. Coquery, Stir bar sorptive extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of pesticides in water samples: method validation and measurement uncertainty, *Talanta*, 116 (2013) 1-7.
- [19] C.A. Cantrell, Technical Note: Review of methods for linear least-squares fitting of data and application to atmospheric chemistry problems, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8 (2008) 5477-5487.
- [20] A. Assoumani, C. Margoum, C. Guillemain, M. Coquery, Use of experimental designs for the optimization of stir bar sorptive extraction coupled to GC-MS/MS and comprehensive validation for the quantification of pesticides in freshwaters, *Anal Bioanal Chem*, 406 (2014) 2559-2570.
- [21] S. Hamdani, C. Longuet, D. Perrin, J.-M. Lopez-cuesta, F. Ganachaud, Flame retardancy of silicone-based materials, *Polymer Degradation and Stability*, 94 (2009) 465-495.
- [22] E.D. Lykissa, S.V. Kala, J.B. Hurley, R.M. Lebovitz, Release of low molecular weight silicones and platinum from silicone breast implants, *Analytical Chemistry*, 69 (1997) 4912-4916.
- [23] A. Paschke, K. Schwab, J. Brummer, G. Schuurmann, H. Paschke, P. Popp, Rapid semi-continuous calibration and field test of membrane-enclosed silicone collector as passive water sampler, *Journal of chromatography. A*, 1124 (2006) 187-195.
- [24] S.K. Parida, S. Dash, S. Patel, B.K. Mishra, Adsorption of organic molecules on silica surface, *Advances in Colloid and Interface Science*, 121 (2006) 77-110.
- [25] J.H. Kwon, T. Wuethrich, P. Mayer, B.I. Escher, Dynamic permeation method to determine partition coefficients of highly hydrophobic chemicals between poly(dimethylsiloxane) and water, *Analytical Chemistry*, 79 (2007) 6816-6822.
- [26] T.P. Rusina, F. Smedes, M. Koblizkova, J. Klanova, Calibration of silicone rubber passive samplers: experimental and modeled relations between sampling rate and compound properties, *Environ Sci Technol*, 44 (2010) 362-367.
- [27] A. Paschke, J. Brummer, G. Schuurmann, Silicone rod extraction of pharmaceuticals from water, *Anal Bioanal Chem*, 387 (2007) 1417-1421.
- [28] J.A. Magner, T.E. Alsberg, D. Broman, Evaluation of poly(ethylene-co-ninyl acetate-co-carbon monoxide) and polydimethylsiloxane for equilibrium sampling of polar organic contaminants in water, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28 (2009) 1874-1880.
- [29] R.M. Heltsley, Novel methods for monitoring chlorinated contaminants in aquatic environments, Department of environmental and molecular toxicology, Graduate Faculty of North Carolina State University, 2004, pp. 153.
<http://repository.lib.ncsu.edu/ir/handle/1840.16/4608>
- [30] L. Ahrens, A. Daneshvar, A.E. Lau, J. Kreuger, Characterization of five passive sampling devices for monitoring of pesticides in water, *Journal of Chromatography A*, 1405 (2015) 1-11.
- [31] L. Sprunger, A. Proctor, W.E. Acree, Jr., M.H. Abraham, Characterization of the sorption of gaseous and organic solutes onto polydimethyl siloxane solid-phase microextraction surfaces using the Abraham model, *Journal of chromatography. A*, 1175 (2007) 162-173.

III.1.3 Supplementary information n°1

SI-1. Percentage of pesticide recovered with first solvent back-extraction step over four cumulated steps with SL in kinetic experiment (24 h) with standard deviation ($n = 3$).

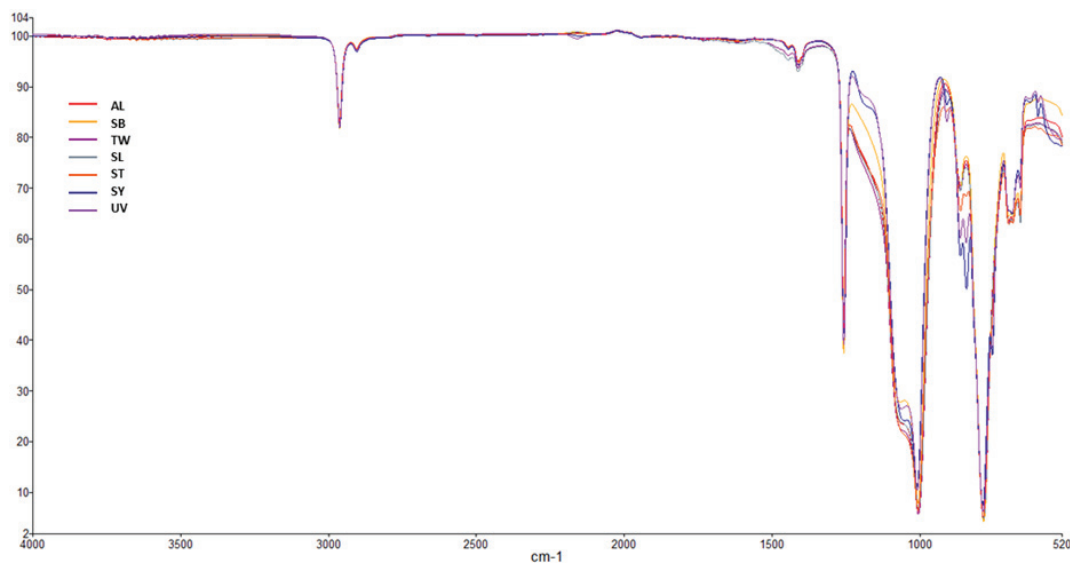


SI-2. Pesticide parameters for UHPLC-MS/MS analysis.

Pesticide	Abbreviation	Quantification transition (<i>m/z</i>)	Declustering potential (V)	Collision energy (V)	Collision exit potential (V)
Acetochlor	ATC	269.9>224.2;	31	15	16
		269.9>148.1	31	27	14
Atrazine	ATZ	215.9>174.1;	66	25	16
		215.9>104.1	66	41	8
Azoxystrobin	AZS	404>372;	61	33	26
		404>344	61	35	28
Carbendazim	CBZ	192>160;	56	25	16
		192>132	56	41	24
Chlorfenvinphos	CFV	359>155;	76	17	20
		359>99	76	43	8
Chlorpiryphos-ethyl	CPE	352>200;	45	30	38
		350>97	61	55	4
Chlorpiryphos-methyl	CPM	322>125;	71	29	22
		322>290	71	23	54
Chlortoluron	CTU	213>72;	51	25	12
		213>140	51	37	6
3,4-Dichloroaniline	DCA	162>127;	51	31	24
		162>74	51	73	14
3-(3,4-Dichlorophenyl)-1-methylurea	DCPM U	219>162;	66	21	26
		219>127	66	37	22
Diflufenican	DFF	395>266;	86	35	28
		395>246	86	47	40
Diuron	DIU	233>72;	46	51	6
		233>46	46	37	8
Diuron-d6	DIU-d6	239>78;	66	43	14
		233>52	66	37	10
Dimethomorph	DMM	388>301;	76	31	36
		388>165	76	43	28
Flazasulfuron	FLZ	408>182;	81	59	34
		408>227	81	57	14
Fenitrothion	FNT	278>125;	71	29	22
		278>109	71	25	16
Isoproturon	IPU	207>72;	51	37	8
		207>165	51	19	28
Linuron	LINU	249>160;	61	25	32
		249>182	61	19	12
Metolachlor	MTC	284.1>252.2;	46	21	20
		284.1>176.2	46	37	4
Norflurazon	NFZ	304>284;	101	35	26
		304>88	101	61	16
Procymidon	PCM	284>256	76	25	46
Simazine	SMZ	202.1>132.2;	56	29	10
		202.1>124.1	56	27	10
Spiroxamine	SPX	298>144;	51	31	8
		298>100	51	45	18
Tebuconazole	TBZ	308>70;	76	51	12
		308>125	76	57	12

SI-3. Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy

(ATR-FTIR) spectrum of silicone rubbers (SRs) studied and interpretation (color printing).

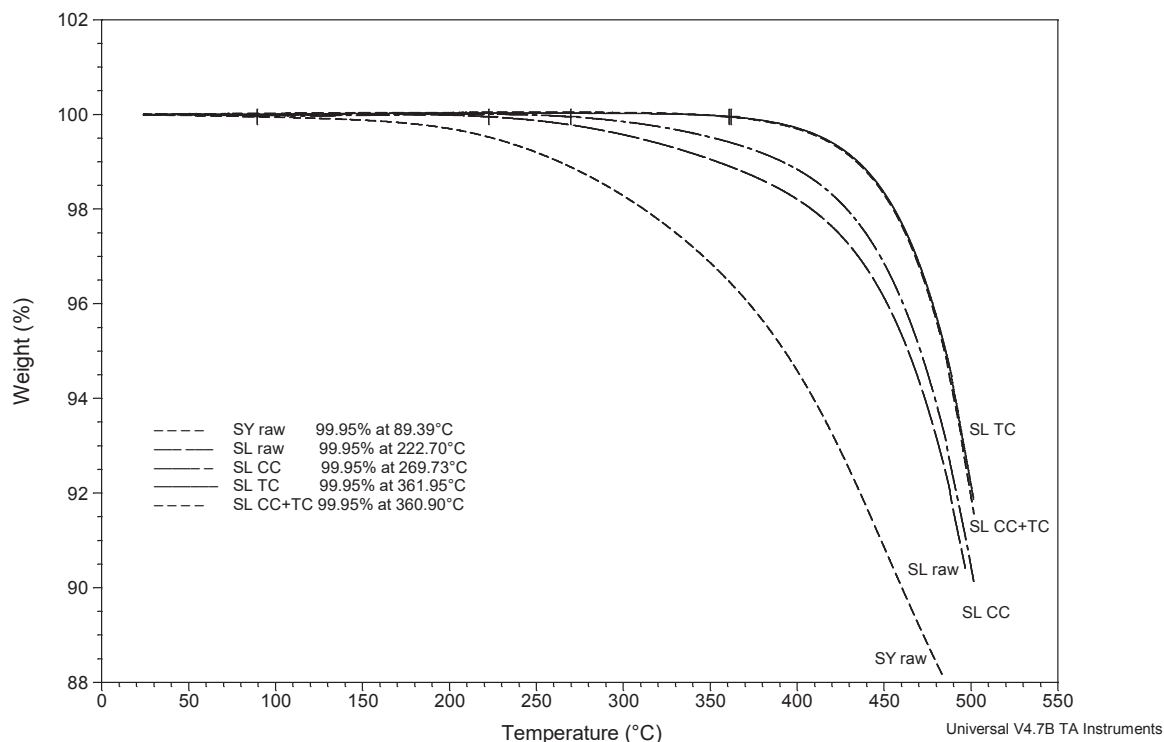


Chemical organic groups of the SR backbone were studied by interpreting ATR-FTIR spectra for each SR. The characteristic band for symmetrical CH_3 deformation occurs at 1260 cm^{-1} (with one or more in the range $865\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$) and with CH stretching absorption around 2910 and 2970 cm^{-1} for all the SRs, confirming methyl groups are the main components identified in PDMS chains of SRs (Lipp and Lee Smith, 1991; Launer and Arkles, 2013). Although infrared spectra are largely similar between SRs, there are some differences. For example, when the characteristic weak band of dimethyl units shifts from 860 cm^{-1} to 845 cm^{-1} , as observed for SY and UV, units on siloxane chains are random or alternating, and not block (Launer and Arkles, 2013). We also observe a broader and more complex Si-O-Si absorption ($1130\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$), showing two overlapping bands, especially for SB, SY and UV, which highlights longer or more branched siloxane chains. Hence SY, SB and UV have more complex internal networks of PDMS chains than other SRs. In addition, for SY and UV SRs, a weak band in the range $2100\text{--}2300 \text{ cm}^{-1}$ and at 910 cm^{-1} confirm a residual content of reactive Si-H groups for raw materials, confirming a non-stoichiometric ratio for the curing process by hydrosilylation. No other functional groups such as phenyl or vinyl are clearly identified with this analytical technique.

References

- [1] P.J. Launer, *Silicon Compounds: Silanes & Silicones, Infrared Analysis of organosilico compounds: Spectra-structure correlations*, Gelest, Inc Morrisville, PA, 2013.
- [2] E.D. Lipp, A. Lee Smith, *The Analytical Chemistry of Silicones*, John Wiley & Sons, 1991.

SI-4. Thermal gravimetric analysis (TGA) of silicone rubbers SY and SL for raw and conditioned materials (CC: chemical conditioning and TC: thermal conditioning).

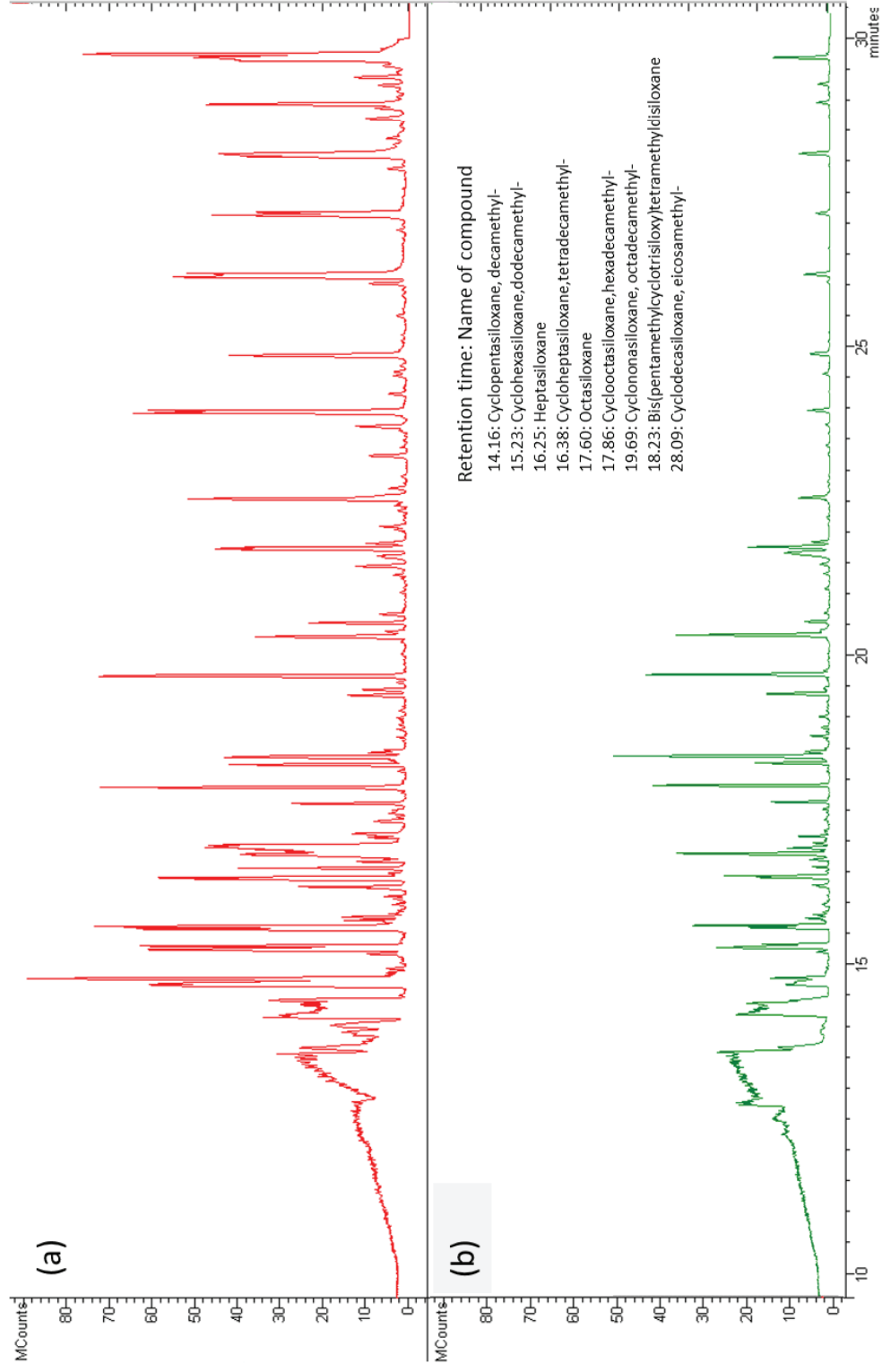


The degradation temperatures of the two raw SRs from “Polymerized kit” and “Manufactured” materials (SY and SL) were determined by TGA analysis. A first weight loss of 0.05% was recorded at 89 °C for SY and 223 °C for SL. The very large difference underlines differences in SR formulation, and suggests a higher content of oligomers in SY than in SL. Complementary TGA analysis on conditioned SL shows that the thermal conditioning step increases the temperature of the first weight loss (0.05%) from 223 °C to 360 °C. This finding suggests that oligomers are released before the thermal degradation of the material. It also highlights the reliability of conditioning steps for the elimination of residual oligomers in raw SR.

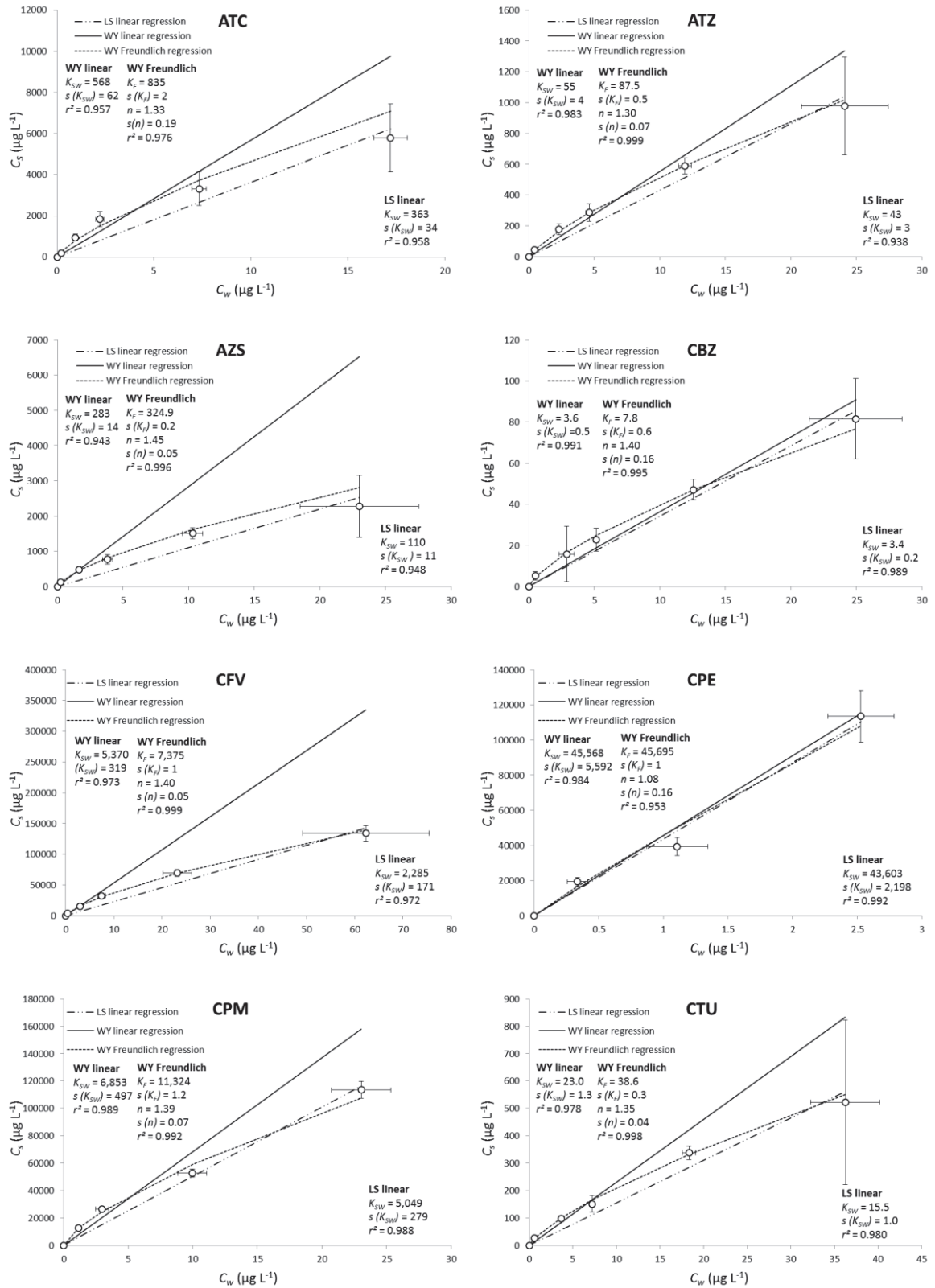
SI-5. Final percentage residue by thermal gravimetric analysis (TGA) of silicone rubbers under nitrogen and air at 800 °C (isothermal temperature for 30 min).

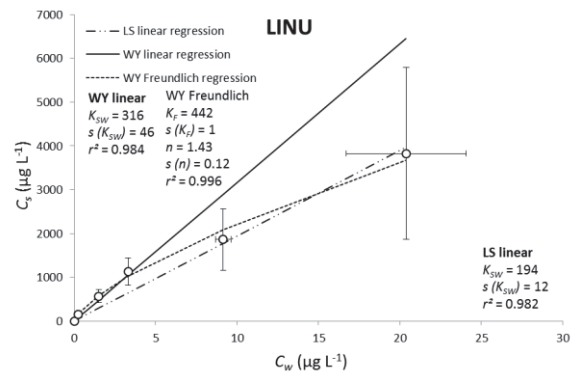
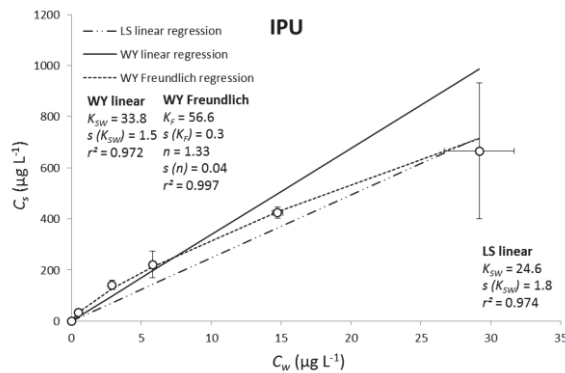
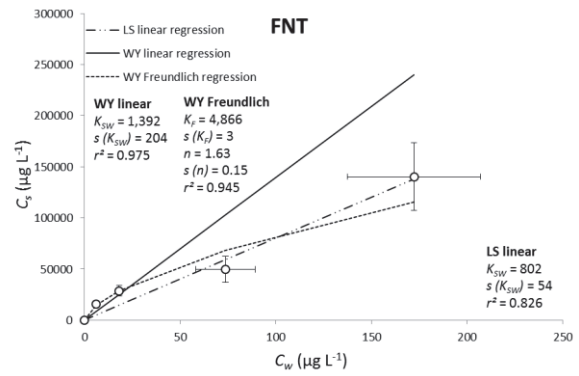
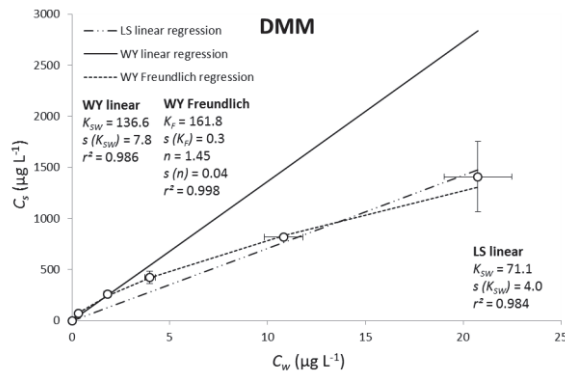
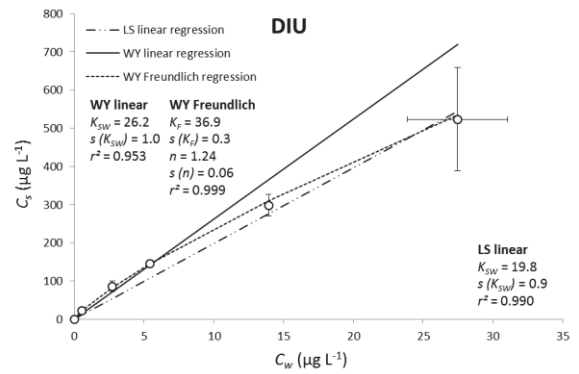
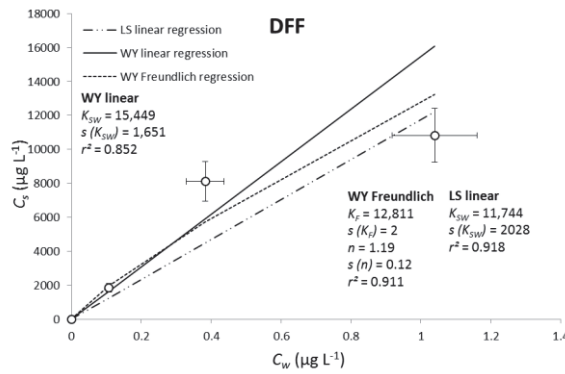
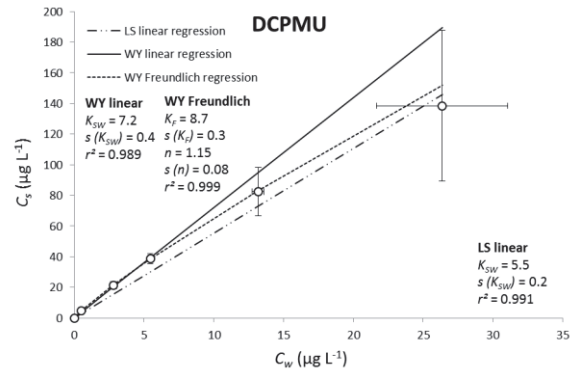
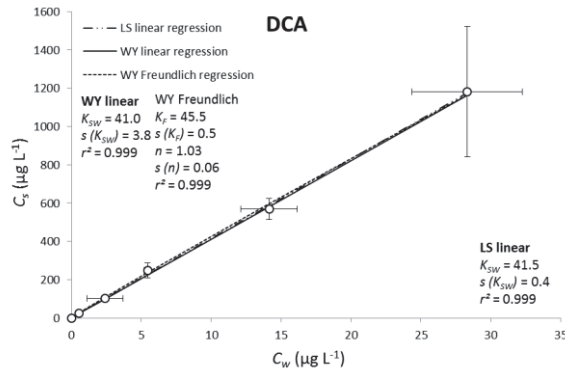
SR	Residue under nitrogen (%)	Residue under air (%)	Nitrogen/ air ratio
SY	51.0	57.6	0.89
UV	60.4	67.1	0.90
SB	17.3	34.6	0.50
TW	32.5	42.7	0.76
AL	31.0	40.9	0.76
SL	35.5	47.2	0.75
ST	76.3	71.0	1.07

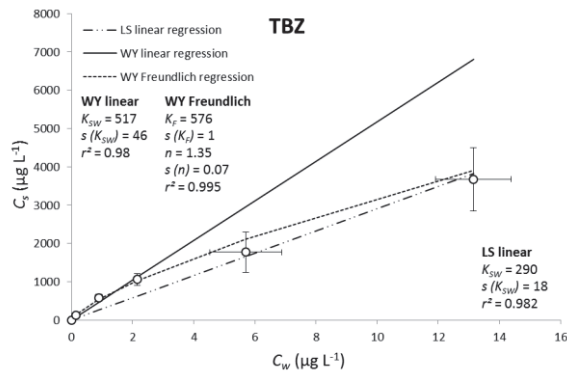
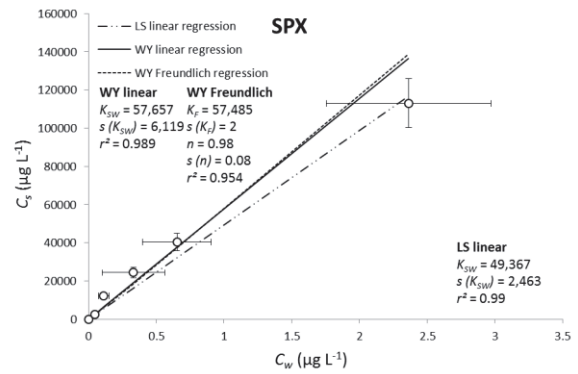
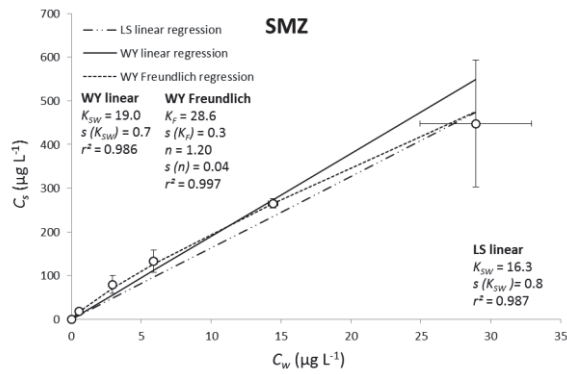
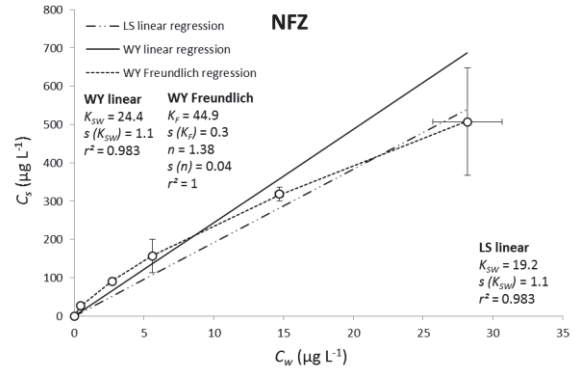
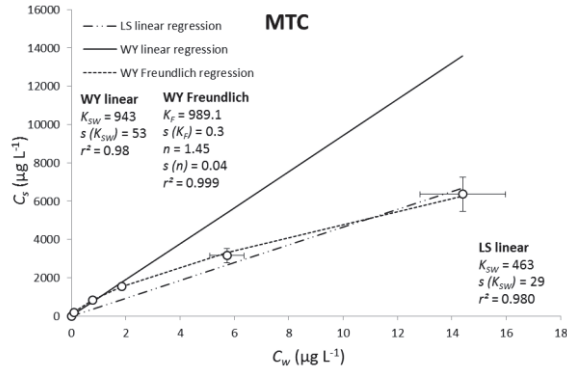
SI-6. Scan chromatograms of two blanks of raw (a) and conditioned (b) silicone rubber (SL) by TD-GC-Fullscan analysis (TD: 300 °C, 15 min, 75 mL min⁻¹) and non-exhaustive identification of residuals with REPLIB NIST 05 Library (Probability >80%).



SI-7. Sorption isotherms of 21 pesticides for SL silicone rubber with linear (WY linear) and Freundlich (WY Freundlich) regression by the Williamson-York bivariate method and least square linear regression (LS linear). Confidence interval (95%, $n = 3$).







III.2 Formulation de matériaux composites comme phase réceptrice pour l'échantillonnage passif et tests en laboratoire

Le second objectif proposé était de développer une nouvelle phase réceptrice permettant de capter une large gamme de pesticides, sous forme neutre, qui présentent une diversité importante en termes de fonctionnalités chimiques et de polarité ($\log K_{ow}$ de 0-1 à 5-6). Les premiers travaux réalisés au LAMA antérieurement à cette thèse (Chamblas, 2013) dans le but de répondre à cet objectif ont tenté de modifier la polarité d'un élastomère de PDMS, soit en introduisant un polymère liquide hydrophile en faible proportion tel que du PEG soit en insérant des motifs polaires dans la structure du PDMS (motifs PEG ou phényles). Les tests d'extraction de pesticides dans l'eau mis en œuvre avec ces différents PDMS modifiés n'ont pas montré de différences de rendement d'extraction notables. Cependant, cette étude a permis de mieux caractériser le processus de polymérisation du PDMS et d'éprouver la difficulté d'insertion d'une phase polaire dans le PDMS qui conduit à une mauvaise polymérisation du mélange.

Pour ne pas répéter les mêmes erreurs, nous avons retenu l'association d'un élastomère de silicone et de phases SPE, sous formes de poudres fines, comme une nouvelle voie prometteuse pour le développement d'une telle phase réceptrice (Cf. §I.3.3). Les phases SPE sélectionnées (Cf. §II.2.3) ont été associées à un élastomère de silicone dont les caractéristiques étaient bien connues et dont la polymérisation était simple, à savoir le kit Sylgard® 184 (Annexe 3). De plus cet élastomère de silicone avait été utilisé avec succès par Barletta et al. (2011) dans un matériau composite avec du charbon actif.

Nous avons choisi de réaliser des tests d'extraction de pesticides en laboratoire sur les matériaux composites synthétisés afin d'en sélectionner un permettant d'élargir la gamme de pesticides accumulés. Le protocole retenu est identique à celui employé pour la comparaison d'élastomère de silicone.

III.2.1 Résumé de la publication n°2 : « Combinaison des propriétés de sorption du PDMS et de phases SPE dans un matériau composite pour l'échantillonnage passif de pesticides polaires et apolaires dans l'eau »

L'objectif de ces travaux est de développer une phase réceptrice pour un échantillonneur passif capable d'accumuler une large gamme de pesticides en une seule étape. Une sélection de 5 phases de SPE (Cf. §II.2.3), de granulométries inférieures à 60 μm , a été testée pour formuler un matériau composite avec un élastomère de PDMS. Les travaux de synthèse ont abouti au développement de trois matériaux composites contenant des phases à base de carbone graphite poreux et de copolymères à base de groupements divinylbenzène/alcool aliphatique ou divinylbenzène/ polyvinylpyrrolidone (Oasis® HLB) en faible proportion (< 15%) avec de propriétés mécaniques satisfaisantes pour l'échantillonnage passif.

A l'issue de tests d'extraction de 22 pesticides ($-0,1 < \log K_{ow} < 5,5$) en laboratoire, la combinaison PDMS/Oasis® HLB a montré un gain plus important pour l'extraction des pesticides polaires ($\log K_{ow} < 3$) en comparaison des autres matériaux et du PDMS seul. Une optimisation de la formulation de ce matériau composite, renommé « Polar/Apolar Composite Silicone Rubber » (PACSiR) a ainsi abouti à l'utilisation de particules d'une granulométrie de 30 μm dans une proportion massique 75/15 ; PDMS/Oasis® HLB. Les propriétés mécaniques du matériau sont adaptées pour une utilisation en exposition directe sans membrane directement dans le milieu naturel. De plus, la répétabilité sur les rendements d'extraction entre deux synthèses de PACSiR est satisfaisante. L'étude des propriétés de sorption du PACSiR en comparaison de ces composants individuels, à masse égale, a montré un mécanisme d'adsorption dominant de la phase Oasis® HLB pour les pesticides polaires avec parfois des effets synergiques inexplicables.

Une étude structurale par microscopie électronique à balayage a confirmé la dispersion homogène de la phase SPE dans la matrice de PDMS par encapsulation des particules. De plus, sa compatibilité avec les solvants organiques comme le méthanol ou l'acétonitrile et une résistance thermique jusqu'à 350°C permettent une récupération des analytes en désorption liquide ou en thermo-désorption.

III.2.2 Publication n°2 « Combination of sorption properties of polydimethylsiloxane and solid-phase extraction sorbents in a single composite material for passive sampling of polar and apolar pesticides in water »

Combination of sorption properties of polydimethylsiloxane and solid-phase extraction sorbents in a single composite material for passive sampling of polar and apolar pesticides in water

A. Martin ^a, C. Margoum* ^a, M. Coquery ^a, J. Randon ^b

^a Irstea, UR MALY, 5 rue de la Doua, BP 32108, F-69616 Villeurbanne Cedex, France

^b Univ Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Ens de Lyon, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, 5 rue de la Doua, F-69100 Villeurbanne, France

*Corresponding author: Tel: + 33 4 72 20 87 11; Fax: + 33 4 78 47 78 75; Email address: christelle.margoum@irstea.fr

Abstract

Passive sampling techniques have been developed as an alternative method for in situ integrative monitoring of trace levels of neutral pesticides in environmental waters. The objective of this work was to develop a new receiving phase for pesticides with a wide range of polarities in a single step. We describe the development of three new composite silicone rubbers, combining polydimethylsiloxane mechanical and sorption properties with solid-phase extraction sorbents, prepared as a receiving phase for passive sampling. A composite silicone rubber composed of polydimethylsiloxane/poly(divinylbenzene-co-*N*-vinylpyrrolidone) was selected by batch experiments for its high sorption properties for pesticides with octanol-water partition coefficients ranging from 2.3 to 5.5. We named this composite material “Polar/Apolar Composite Silicone Rubber”. A structural study by scanning electron microscopy confirmed the homogeneous dispersion of the sorbent particles and the encapsulation of particles within the polydimethylsiloxane matrix. We also demonstrate that this composite material is resistant to common solvents used for the back-extraction of analytes and has a maximal resistance temperature of 350°C. Therefore, the characteristics of the “Polar/Apolar Composite Silicone Rubber” meet most of the criteria for use as a receiving phase for the passive sampling of pesticides.

Keywords: composite material, passive sampling, pesticide, stir bar sorptive extraction, solid-phase extraction

1 Introduction

Passive sampling techniques have been developed as an alternative method for in situ integrative monitoring of various micropollutants in aqueous environments. This technique is well suited for pesticides present at trace levels in environmental waters that have very low environmental quality standards (e.g. 0.03 µg/L for chlorpyrifos-ethyl). Passive samplers contain a receiving phase that accumulates micropollutants by a diffusion process over a set exposure time [1, 2]. For polar pesticides, the most used receiving phase is typically an SPE sorbent [3]. The final mass of pesticides received on SPE sorbents is classically recovered by a simple solvent percolation in one or more steps, before analysis [4].

For hydrophobic micropollutants ($3 < \log K_{ow} < 10$), polydimethylsiloxane (PDMS), main silicone rubber, was first used in analytical techniques such as SPME [5], then in stir bar sorptive extraction (SBSE) [6], and later adapted as a receiving phase in sheet, rod or disk form for direct exposure as a passive sampler in environmental waters [7-9]. The PDMS permits the enrichment of hydrophobic organic compounds (polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, organochlorine, and organophosphorus pesticides, etc.) with a broad range of polarities ($\log K_{ow} > 3$) from aqueous solutions [8]. The rubbery nature of PDMS confers high mechanical resistance, particularly appreciated in SBSE and in passive sampling applications [8]. PDMS is also insoluble in the common solvents used for analyte back-extraction (methanol and acetonitrile), and it allows thermal desorption at high temperatures (250–300°C) [8, 10].

New sample preparation techniques have recently emerged to accumulate polar and apolar compounds. Gilart, Marce, Borrull, and Fontanals [11] have reviewed new coatings for SBSE of polar emerging organic contaminants including recent commercial products. New stir bars are coated with PEG-modified silicone (EG Silicone Twister®) and polyacrylate with a proportion of PEG (Acrylate Twister®). In a laboratory test, these two new coatings showed slightly higher extraction recoveries than PDMS for polar compounds such as pharmaceuticals and personal care products [12]. However, owing to their poor mechanical properties compared with PDMS, these coatings must be stabilized by a metal grid to prevent damage and dispersion of the sorbent [13]. Another new material proposed by Barletta et al. [14] was based on the incorporation of activated carbon particles up to 18% in a PDMS matrix. This composite silicone rubber (CSR) was homogenous, mechanically and chemically stable and seemed suitable for use as a receiving phase. However, when tested for the extraction of six pesticides in sugarcane juice samples, extraction recoveries were quite low (< 50%). Other composite materials were also used as SPME coatings, such as the combination of PDMS and a particulate sorbent (with divinylbenzene [5], graphene oxide [15], poly(divinylbenzene-co-*N*-vinylpyrrolidone) [16]) to improve extraction of polar compounds (haloacetonitriles, haloketones, pesticides, triazoles) in water. However, the use of PDMS as glue for the fixation of particles on the surface [16] generated a vulnerability to erosion and a loss of sorbent particles. To enhance the extraction efficiency of polar pesticides, introducing a polar functional group within the PDMS is clearly an appealing option, but this process is liable to degrade the mechanical properties of PDMS [17]. Hence

a compromise between sorption efficiency of polar compounds and mechanical properties has to be sought in the preparation of a new CSR based on PDMS.

The objective of this work was to develop a new receiving phase for the passive sampling of pesticides with a wide range of polarities in a single step. Several new composite silicone rubbers were prepared and tested, combining PDMS with selected SPE sorbents incorporated in different proportions. Batch experiments were performed to select the best CSR based on pesticide extraction recovery. By comparing the selected CSR with PDMS and SPE sorbents, used alone, we then assessed its performance for polar pesticide extraction, and we investigated the dominant sorption mechanism. Finally, the structure and the thermal and chemical stability of the selected CSR were evaluated for its compatibility with back-extraction of analytes.

2 Materials and methods

2.1 Chemicals and supplies

The 22 pesticides selected, including two metabolites, covering a broad polarity range ($-0.1 < \log K_{ow} < 5.5$) and different chemical structure are listed in Table 1. Pesticides and one internal standard (diuron-d6) were purchased from Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany) and Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France). Acetone and dichloromethane for pesticide residue analysis, UHPLC-grade acetonitrile and methanol were purchased from Biosolve (Dieuze, France). Formic acid (purity 98%) of LC-MS grade was supplied by Waters (Milford, MA, USA). Ultrapure water was obtained using a Millipore water purification system equipped with an LC-Pak cartridge (Billerica, MA, USA). A PDMS Sylgard® 184 kit, composed of a PDMS base including a platinum catalyst and a curing agent (cross-linker) was obtained from Dow Corning (Midland, MI, USA).

We selected five commercial SPE sorbents, mainly organic copolymers, which contained at least one hydrophobic group to ensure cohesion of PDMS chains, and a hydrophilic moiety. One carbon-based sorbent was also selected for its specific sorption properties [18]. These selected sorbents are widely used in SPE procedures [19]. PDMS was combined with the selected SPE sorbents in particle form: a hydroxylated styrene-divinyl benzene copolymer (ROH-PS-DVB; Evolute® ABN) from Biotage (Uppsala, Sweden), poly(divinylbenzene-co-*N*-vinylpyrrolidone) (PVP-DVB; Oasis® HLB), mixed-mode copolymeric sorbents (quaternary amine functionalized PVP-DVB; Oasis® MAX and sulfonated PVP-DVB; Oasis® MCX) from Waters (Mildford, MA, USA) and a porous graphite carbon (PGC; HyperSep Hypercarb™) from Thermo Scientific (Waltham, MA). The PVP-DVB sorbent was available in two particle sizes. More detailed data on the chemical composition and particle properties disclosed by suppliers for these sorbents are listed in the Supporting Information.

Table 1. List of selected pesticides and LOQ values obtained by UHPLC-MS/MS analysis

Pesticide	Abbreviation	Log K_{ow} ^a	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^b
Acetochlor	ATC	4.1	0.40
Atrazine	ATZ	2.7	0.10
Azoxystrobin	AZS	2.5	0.020
Carbendazim	CBZ	1.5	0.020
Chlorfenvinphos	CFV	3.8	0.16
Chlorpiryphos-ethyl	CPE	4.7	0.40
Chlorpiryphos-methyl	CPM	4.0	0.40
Chlortoluron	CTU	2.5	0.40
3,4-dichloroaniline	DCA	2.7	0.40
3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methylurea	DCPMU	2.3*	0.16
Diflufenican	DFE	4.2	0.40
Diuron	DIU	2.9	0.40
Dimethomorph	DMM	2.7	0.16
Flazasulfuron	FLZ	-0.1	0.20
Fenitrothion	FNT	3.3	4.0
Isoproturon	IPU	2.5	0.16
Linuron	LINU	3.0	0.16
Metolachlor	MTC	3.4	0.040
Norflurazon	NFZ	2.5	0.40
Simazine	SMZ	2.3	0.020
Spiroxamine	SPX	5.5*	0.16
Tebuconazole	TBZ	3.7	0.16

^a University of Hertfordshire, Pesticide Properties DataBase: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>

^b Limit of quantification determined for direct analysis by UHPLC-MS/MS in Evian® water

* Predicted by ChemAxon: <http://www.chemicalize.org/structure>

2.2 Preparation of a composite silicone rubber

The association of PDMS and selected SPE sorbents in a single CSR was tested according to the following protocol (inspired by Barletta et al. [14]). A mixture of PDMS base and a PDMS curing agent from the Sylgard® 184 kit was prepared in a ratio of 10:1 w/w according to the suppliers' instructions. A defined particle content (expressed in mass percent fraction) was added to the viscous mixture of PDMS, and was vigorously homogenized by mechanical stirring for 15 min. This mixture was poured into a glass Petri dish (diameter 11 cm), to produce a layer approximately 3 mm thick. The Petri dish was inserted horizontally in a vacuum chamber (20 mmHg) for 60 min to remove air bubbles from the mixture. It was then placed horizontally in an oven at 100°C for 24 h. Heating caused the cross-linking of PDMS polymer chains and the hardening of the composite material as a sheet 3 mm thick. After a preliminary test, the maximum suitable particle content ensuring a viscous and apparently homogeneous mixture was 9 or 15% depending on the CSR.

2.3 Morphology and thermal stability of prepared composite silicone rubbers

The morphology and surface of CSR and PDMS was studied by SEM. A JCM-5000 NeoScope scanning electron microscope from JEOL (Croissy-sur-Seine, France) at an accelerating voltage of 10 kV was used to characterize CSR. Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out to determine the temperature of degradation for SPE sorbent, PDMS and CSR (Supporting Information).

2.4 Batch experiments to measure sorption properties

To simplify experimental design and analytical procedures, CSR dimensions were chosen close to those of SBSE. The CSR sheet was carefully cut into rods $20 \times 3 \times 3$ mm with a clean cutter blade. The rods were rinsed three times with a solvent mixture (dichloromethane/methanol, 50:50, v/v) for 15 min under sonication. They were then gently dried with a lint-free tissue and placed at 70°C in an oven for 1 h. To ensure homogeneity and repeatability of experiments, the rods of CSR were selected by weight ($170 \text{ mg} \pm 2.5\%$).

A first batch experiment was performed to compare extraction recoveries of the tested CSRs for the 22 pesticides studied (Table 1). One rod of each CSR was inserted in a 60 mL amber glass vial containing 50 mL of Evian® water spiked with pesticides (pH = 7.2). Acetone content for spiking water was calculated so as not to exceed 0.1 vol.% in the aqueous phase. The initial spiked concentration of each pesticide was adjusted from 25 to 550 µg/L. Stirring (450 rpm) was done with a glass magnetic stir bar on a Variomag magnetic stirrer purchased from Thermo Scientific (Waltham, MA, USA). The batch experiment lasted 48 h. A water sample was collected at the start and at end of the experiment. One experimental blank without pesticides for each CSR and three control batches without CSR were also performed and sampled as described above.

A second batch experiment was performed to optimize the formulation of the CSR that achieved the best sorption properties during the first experiment, by modifying particle size (30 and 60 µm) and particle content in the CSR (5, 9, and 15%). Extraction recoveries of the best SPE sorbent were also determined to investigate pesticides sorption mechanisms. The extraction conditions were the same as for the first experiment, except for a longer extraction time (72 h) and lower pesticide concentrations (2.5–50 µg/L).

Both experiments included three independent batches for each CSR material, at an ambient temperature of $20.5 \pm 1^\circ\text{C}$. Mineral water (Evian®) was chosen as it is more representative of environmental waters than ultrapure water. The extraction recovery (R , %) is expressed as the ratio, in percent, of the difference in concentration of pesticide measured in water at the end of the experiment between the control batch and the CSR batch, to the initial concentration of pesticide measured in water. A complementary desorption experiment was conducted to determine the solvent back-extraction recoveries of the selected CSR (Supporting Information).

2.5 Sample preparation and analysis by LC

Water samples were analyzed by direct injection. A volume of 10 μL of diuron-d6 (internal standard) at a concentration of 1000 $\mu\text{g/L}$ was added to 990 μL of an aliquot of water to obtain a diuron-d6 concentration of 10 $\mu\text{g/L}$.

UHPLC was performed on a Shimadzu series Nexera X2 UHPLC system (Marne-la-Vallée, France). Analytes were separated on an Acquity UPLC® HSS T3 1.8 μm 2.1 \times 100 mm Waters column (Milford, MA, USA). Chromatographic separation of analytes was carried out with acetonitrile and ultrapure water, both with formic acid (0.1%) in an analytical gradient (from 10 to 90% acetonitrile) of 15 min at 0.6 mL/min. The UHPLC system was coupled to a triple-quadrupole mass spectrometer (MS/MS) API 4000 from AB Sciex (Les Ulis, France). The electrospray ion source (Turbo-Ionspray from AB Sciex) was set to positive mode at 600°C. Settings for MS/MS analysis (Supporting Information) are detailed in Margoum et al. [20] with additional pesticides optimized and validated afterwards.

3 Results and discussion

3.1 Polymerization of composite silicone rubber with different SPE sorbents

The composite materials PDMS/PGC, PDMS/ABN, and PDMS/MAX were prepared with a maximum proportion of 15% of SPE sorbent; PDMS/PVP-DVB and PDMS/MCX were made with a maximum proportion of 9%. Particle contents higher than 15% resulted in non-fluid mixtures. This content is close to that reported by Barletta et al. [14], who used 18% of activated carbon. As detailed in the Supporting Information, the selected SPE sorbents had ranging particle diameters (25–65 μm), with the highest, on average, for PVP-DVB (51.1 μm) and MCX (52.6 μm). The two CSRs with PVP-DVB and MCX sorbents had the lowest maximal suitable particle contents (9%). Thus the maximum suitable proportion of particles seems to be linked to the average particle diameter.

The qualitative method used for analyzing the CSR curing process and for determining cure inhibition was an examination whether the final product (after heating in an oven) was tacky or not [21]. The polymerization of PDMS/PGC, PDMS/ABN, and PDMS/PVP-DVB materials was validated, and sorption properties of these materials were tested afterward in batch experiments. Pictures and SEMs of polymerized CSRs are available in the Supporting Information to visualize dispersion of SPE sorbents in PDMS. At macroscopic and microscopic scales, a homogeneous distribution of particles in the CSRs was observed.

The PDMS/MCX and PDMS/MAX composite materials were rejected because of incomplete curing (presence of viscous residues). Oasis® MCX and Oasis® MAX respectively contained sulfonated and amine groups known to poison platinum catalysts by irreversible formation of complexes, shutting down the polymerization reaction permanently [21]. Other PDMS curing reactions, such as polymerization by condensation, could be tested to circumvent this incompatibility.

3.2 Comparison of sorption properties of composite silicone rubbers

The three tested CSRs and PDMS remained stable in a strongly stirred environment; floating particles or other apparent degradation were not detected by weight loss. In batch conditions, no pesticide degradation or adsorption was observed for the control batch during 48 h of experimentation. Extraction recoveries (R) calculated for each pesticide, associated with SD ($n = 3$), are detailed in Table 2.

Table 2. Extraction recoveries (R , %) of 22 pesticides for PDMS and three CSRs (PDMS/ABN, PDMS/PGC, and two different preparations for PDMS/PVP-DVB), associated with relative standard deviations (RSD, %, $n = 3$)

Compound (abbreviation)	CSR (particle proportion)				
	PDMS	PDMS/ABN (15%)	PDMS/PGC (15%)	PDMS/PVP-DVB (9%, Prep-1)	PDMS/PVP-DVB (9%, Prep-2)
Flazasulfuron (FLZ)	1 (>100)	4 (>100)	1 (>100)	2 (>100)	-
Carbendazim (CBZ)	1 (>100)	2 (88)	3 (>100)	3 (99)	-
Simazine (SMZ)	1 (>100)	4 (75)	8 (48)	26 (15)	20 (18)
Norflurazon (NFZ)	9 (31)	17 (10)	10 (32)	25 (14)	25 (16)
Azoxystrobin (AZS)	12 (48)	38 (5)	32 (23)	65 (11)	68 (7)
Chlortoluron (CTU)	2 (>100)	9 (25)	12 (43)	27 (10)	29 (16)
Isoproturon (IPU)	4 (>100)	8 (45)	2 (>100)	23 (12)	25 (13)
Dimethomorph (DMM)	7 (68)	11 (50)	6 (62)	28 (6)	23 (17)
3,4-dichloroaniline (DCA)	2 (>100)	66 (4)	69 (8)	92 (7)	97 (8)
Atrazine (ATZ)	2 (>100)	16 (27)	31 (20)	52 (4)	47 (6)
Diuron (DIU)	4 (>100)	17 (20)	26 (15)	41 (10)	44 (9)
3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methylurea (DCPMU)	3 (>100)	13 (19)	16 (27)	20 (15)	19 (18)
Linuron (LINU)	9 (29)	73 (3)	78 (6)	91 (5)	97 (5)
Fenitrothion (FNT)	55 (7)	98 (3)	93 (3)	93 (3)	98 (3)
Metolachlor (MTC)	25 (8)	69 (2)	49 (13)	87 (5)	93 (5)
Tebuconazole (TBZ)	17 (29)	52 (6)	67 (5)	83 (5)	84 (5)
Chlorfenvinphos (CFV)	77 (5)	92 (3)	78 (7)	85 (7)	99 (5)
Chlorpyrifos-methyl (CPM)	91 (8)	98 (5)	95 (1)	95 (1)	100 (7)
Acetochlor (ATC)	22 (17)	76 (3)	60 (6)	93 (4)	95 (5)
Diflufenican (DFF)	93 (6)	95 (3)	94 (3)	94 (3)	100 (5)
Chlorpyrifos-ethyl (CPE)	97 (3)	98 (3)	94 (1)	94 (1)	100 (5)
Spiroxamine (SPX)	99 (5)	89 (4)	99 (6)	98 (6)	100 (5)

Repeatability of extraction recoveries between batches, expressed as RSD, was lower than 30% for every material tested, considering a minimal R of 15%. For R below 15%, differences in concentrations in water between initial and final conditions resulted in excessive uncertainties in final results (RSD exceeded 30%). We can thus consider that the two most hydrophilic pesticides studied, FLZ ($\log K_{ow} = -0.1$) and CBZ ($\log K_{ow} = 1.5$), were not significantly sorbed in any of the materials studied, including single PDMS.

For some hydrophobic pesticides (CPM, DFF, CPE, and SPX), comparison between materials was not possible because R was close to 100% (i.e. concentrations close to the limit

of quantification in water after 48 h of experimentation). Thus the comparison of sorption properties of CSRs was evaluated with data of 16 pesticides ($2.3 < \log K_{ow} < 4.1$) out of 22.

The PDMS material had good affinities ($R > 15\%$) for pesticides with $\log K_{ow} \geq 3.3$ and high affinities ($R > 90\%$) for $\log K_{ow} \geq 4$ (apart from ATC), according to its hydrophobic properties [8, 22]. A similar range of affinity for hydrophobic pesticides was observed for all the CSRs tested, as R values were similar or higher than for PDMS. CSRs had better R values than PDMS for polar compounds ($\log K_{ow} \leq 3$) with a mean difference in R of 31%. Four polar pesticides (SMZ, CTU, DCA and ATZ) not sorbed by PDMS were accumulated on CSRs due to specific interactions with SPE sorbents contained in CSRs. Out of all the CSRs tested, PDMS/PVP-DVB had the best sorption properties for 16 pesticides, with a mean increase in R of 43% compared with PDMS (PDMS/PGC (24%) and PDMS/ABN (26%)). This result is consistent with better sorption properties of Oasis® HLB sorbent for neutral compounds such as pesticides than the other SPE sorbents tested [23, 24]. However, the amount of PVP-DVB incorporated in the CSR was lower for PDMS/PVP-DVB than for PDMS/PGC and PDMS/ABN (9 vs. 15%). This observation emphasizes the good sorption capacity of this material. Moreover, the repeatability of laboratory preparation (Prep-1 and Prep-2) of PDMS/PVP-DVB ensures satisfactory robustness (Table 2).

From the results of the comparison of CSR sorption capacities for 16 pesticides, we went on to optimize the formulation of the PDMS/PVP-DVB material that seemed the most promising for sorption of both polar and apolar pesticides (R from 20 to 100% for 20 pesticides with $2.3 < \log K_{ow} < 5.5$). This combination of silicone rubber (PDMS) and PVP-DVB in a single material is hereafter named “PACSiR” for “Polar/Apolar Composite Silicone Rubber”.

3.3 Influence of particle size

The impact of particle size of PVP-DVB on sorption properties and preparation was investigated by comparison of PACSiR with a proportion of 9% of PVP-DVB with particle diameters of around 30 μm and 60 μm . For this comparison, data for pesticides with R lower than 10% (FLZ and CBZ) were excluded.

Regarding sorption, extraction recoveries in batch experiments were not significantly different between 30 and 60 μm (Student's t -test, $n = 3$, CL = 95%) for 20 pesticides ($p > 0.05$). The amount of pesticide adsorbed is determined by the specific surface area of the particles, which is defined by the total surface developed in internal porosity. Hence the similar R values observed were explained by the same specific area for the two sizes of particles (Supporting Information). These results are consistent with the theory of adsorption of pesticides by PVP-DVB, known to be the main process involved in the uptake of compounds by this sorbent [25, 26].

Additionally, the preparation of PACSiR was simplified with the use of the lower particle size (30 μm). The step of incorporation of particles in viscous mixture of PDMS by mechanical stirring is easier, and the resulting mixture is less viscous. This property simplifies the transfer to a Petri dish. More particles could be incorporated in the PACSiR

up to a maximum proportion of 15% while keeping the rubber properties of the PDMS matrix.

3.4 Impact of proportion of poly(divinylbenzene-co-N-vinylpyrrolidone) in the “Polar/Apolar Composite Silicone Rubber”

The impact of PVP-DVB content added to PACSiR was studied by adding 5, 9, and 15% of particles in the CSR. The CSR with 0% content was PDMS. The PACSiR 5 and 9% were prepared with particles of 60 μm , and PACSiR 15% was only achieved with 30 μm particles. The extraction recovery of pesticides was plotted against PVP-DVB content in PACSiR (Fig. 1).

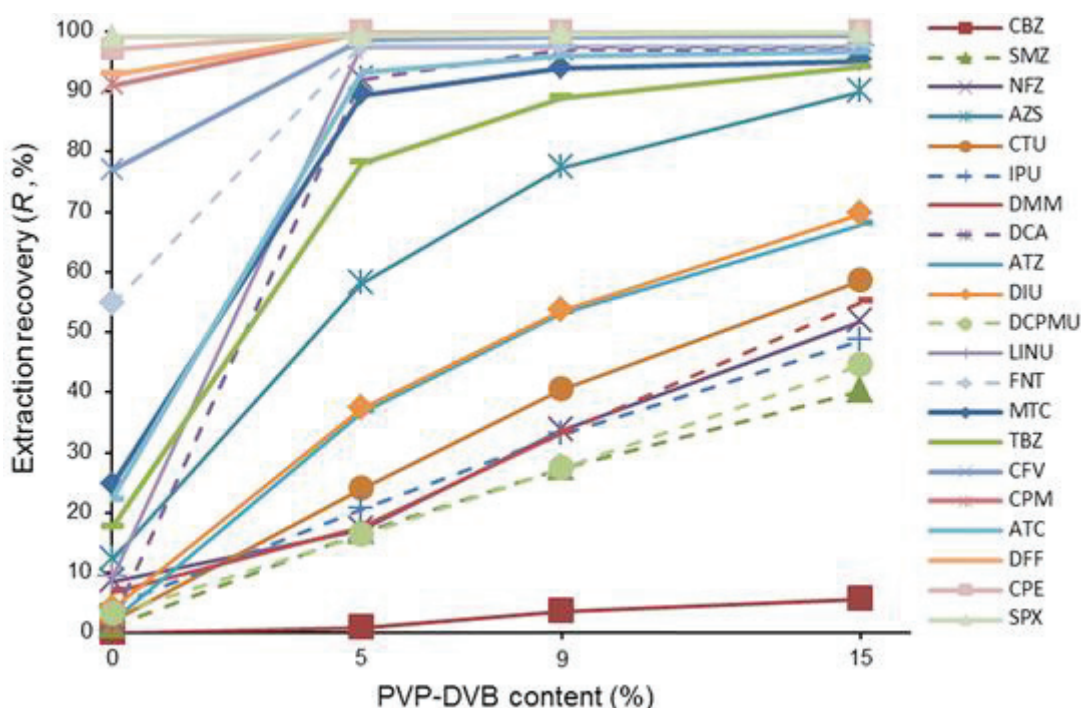


Figure 1. Trend in the extraction recovery of 21 pesticides with increasing proportions of PVP-DVB (0, 5, 9, and 15%) in CSR.

Overall, R increased with increasing PVP-DVB content. Eight pesticides (SPX, CPE, DFF, CPM, CFV, FNT, LINU, and DCA) were extracted with $R > 95\%$ with only 5% of PVP-DVB in PACSiR (Fig. 1). SPX, CPE, DFF, CPM, and CFV had high affinity with PDMS, with $R > 75\%$ (Table 2), and LINU, DCA, and FNT were particularly well sorbed by PVP-DVB.

For other pesticides, R greatly increased with increasing amounts of PVP-DVB in PACSiR. PACSiR 15% showed the best sorption properties for all the pesticides. For pesticides with low affinity for PDMS ($R < 10\%$; DIU, ATZ, CTU, DMM, NFZ, IPU, DCPMU, SMZ, CBZ), a linear increase was observed ($0.93 < R^2 < 0.99$) between R and PVP-DVB content in PACSiR (excepted for FLZ not sorbed). The mechanism of sorption for these pesticides is mainly adsorption, which is linked to an increase in surface area with the content of sorbent, respectively 6.9, 12.4, and 20.5 m^2 for 5, 9, and 15%. By contrast,

CBZ was very weakly extracted from water with 5 and 9% PACSiR ($R = 3 \pm 3\%$) and had only a slightly higher R value with 15% PACSiR ($R = 6 \pm 2\%$). On the other hand, for four pesticides with medium affinity for PDMS ($10\% < R < 75\%$; ATC, MTC, TBZ, and AZS), R increased curvilinearly with the particle content. A complementary experiment was carried out to evaluate the dominant sorption mechanism (Supporting Information).

Given the results of these two experiments, we considered that there might be competition in adsorption mechanism between compounds, or the occurrence of two sorption mechanisms (absorption and adsorption) for most of the compounds.

3.5 Morphological structure of the “Polar/Apolar Composite Silicone Rubber”

Compared with the smooth surface of single PDMS (Fig. 2A and B), the surface of PACSiR possessed a granulated structure with no empty cavities in the internal structure of the material (Fig. 2C). An even distribution of PVP-DVB particles was observed in PACSiR by SEM. The SEM image at 540× magnification showed that the particles were not aggregated, and were individually encapsulated by PDMS (Fig. 2D). For particles of larger diameter (SI-5, PACSiR 9%), aggregates of PVP-DVB particles were observed due to stronger interactions between particles. The use of particles of 30 μm is therefore preferred instead of 60 μm, confirming previous observations. The particles were strongly trapped in the PDMS matrix, no differences in morphology being observed before and after the chemical conditioning step of PACSiR under sonication. Temporary swelling of PDMS by dichloromethane and methanol [27] followed by evaporation of solvent did not affect the structure of PACSiR. The stabilization of PVP-DVB particles within PDMS prevents damage from deterioration in rivers when used as passive sampler.

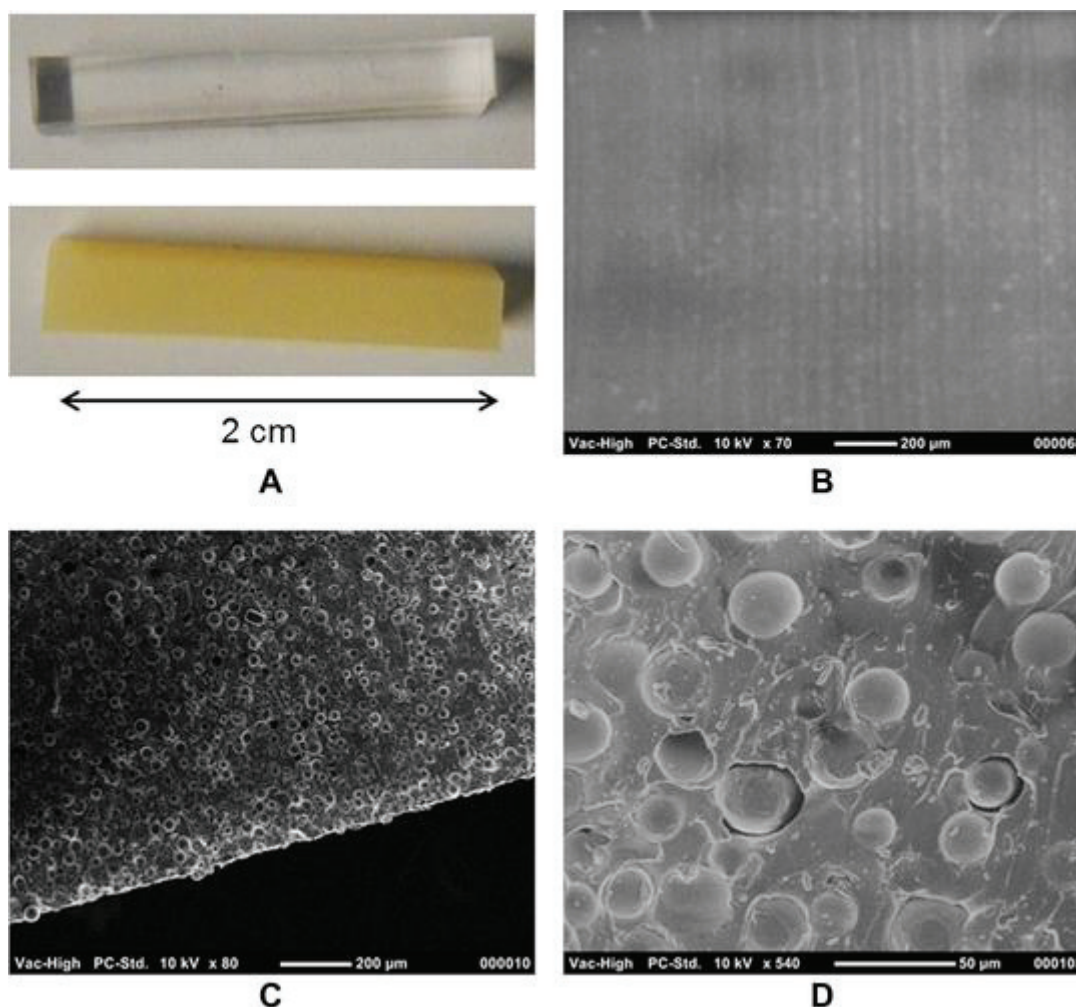


Figure 2. Macroscopic view of (top) PDMS and (bottom) PACSiR (PDMS/PVP-DVB, 15%) (A) and scanning electron micrographs of (B) 70 \times PDMS, (C) 80 \times PACSiR (15%, 30 μ m), (D) 540 \times PACSiR (15%, 30 μ m).

4 Concluding remarks

This work evaluated five SPE sorbents, based on chemical compatibility with PDMS, to make a new CSR. The comparison of sorption properties of three new CSRs for pesticides in batch experiments caused us to select PDMS/PVP-DVB as the best CSR for extraction of a wide range of pesticides. Indeed, extraction recoveries of 11 polar pesticides ($2.3 < \log K_{ow} < 3.0$) ranging from 1 to 12% with PDMS were improved from 20 to 97% with PDMS/PVP-DVB. This is the first reported instance of sorption properties of PDMS and PVP-DVB being combined in a single CSR mechanically resistant to deterioration. This material was named PACSiR for “Polar/Apolar Composite Silicone Rubber” given its greater affinity for polar and apolar pesticides than PDMS, in the polarity range $2.3 < \log K_{ow} < 5.5$.

A structural study by SEM confirmed the homogeneous dispersion of PVP-DVB particles and the tight encapsulation of particles within the PDMS matrix. We also demonstrated that PACSiR is resistant to common solvents (methanol, acetonitrile and dichloromethane) used for back-extraction of analytes. The thermal stability of PACSiR was

linked to that of the PDMS, and a maximum resistance temperature of 350°C could be achieved with prior chemical and thermal cleaning steps.

The characteristics of PACSiR meet most of the criteria for use as a receiving phase for passive sampling. The sampling of a wide range of pesticides can thus be done in a single step with a single receiving phase, thereby reducing the cost and time of a pre-concentration step before analysis. It should prove very useful for screening and monitoring pesticides in environmental waters. In a further study, PACSiR will be tested for other classes of compounds such as pharmaceuticals, and for more hydrophobic compounds. The use of PACSiR as an SBSE coating also offers a useful alternative to overcome limitations of PDMS coating for analysis of polar compounds in complex environmental and food matrices.

Acknowledgments

The authors thank V. Dugas and G. Raffin (ISA, UMR 5280) for SEM analytical support and for TGA analysis and interpretation, respectively. This work was funded by the French National Agency for Water and Aquatic Environments (ONEMA) and the French National Research Agency (ANR) through the PoToMAC project (ANR 2011 CESA 022 02). We thank ATT for English language editing.

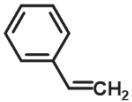
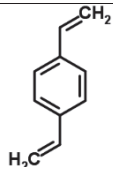
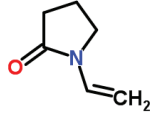
References

- [1] Vrana, B., Mills, G. A., Allan, I. J., Dominiak, E., Svensson K., Knutsson J., Morrison G., Greenwood R., Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trend Anal. Chem.* 2005, 24, 845-868.
- [2] Seethapathy, S., Gorecki, T., Li, X., Passive sampling in environmental analysis. *J. Chromatogr. A* 2008, 1184, 234-253.
- [3] Alvarez, D. A., Petty, J. D., Huckins, J. N., Jones-Lepp, T. L., Getting D.T., Goddard J.P., Manahan S.E., Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environ. Toxicol. Chem.* 2004, 23, 1640-1648.
- [4] Andrade-Eiroa, A., Canle, M., Leroy-Cancellieri, V., Cerdà, V., Solid phase extraction of organic compounds: a critical review. *TrAC Trend Anal. Chem.* 2015, 80, 641-654.
- [5] Dugay, J., Miege, C., Hennion, M. C., Effect of the various parameters governing solid-phase microextraction for the trace-determination of pesticides in water. *J. Chromatogr. A* 1998, 795, 27-42.
- [6] Baltussen, E., Sandra, P., David, F., Cramers, C., Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles. *J. Microcolumn Sep.* 1999, 11, 737-747.
- [7] Rusina, T. P., Smedes, F., Koblizkova, M., Klanova, J., Calibration of silicone rubber passive samplers: experimental and modeled relations between sampling rate and compound properties. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 362-367.
- [8] van Pinxteren, M., Paschke, A., Popp, P., Silicone rod and silicone tube sorptive extraction. *J. Chromatogr. A* 2010, 1217, 2589-2598.
- [9] Assoumani, A., Margoum, C., Chataing, S., Guillemain, C., Coquery, M., Use of passive stir bar sorptive extraction as a simple integrative sampling technique of pesticides in freshwaters: determination of sampling rates and lag-phases. *J. Chromatogr. A* 2014, 1333, 1-8.
- [10] Seethapathy, S., Gorecki, T., Applications of polydimethylsiloxane in analytical chemistry: a review. *Anal. Chim. Acta* 2012, 750, 48-62.
- [11] Gilart, N., Marce, R. M., Borrull, F., Fontanals, N., New coatings for stir-bar sorptive extraction of polar emerging organic contaminants. *TrAC Trend Anal. Chem.* 2014, 54, 11-23.
- [12] Gilart, N., Miralles, N., Marce, R. M., Borrull, F., Fontanals, N., Novel coatings for stir bar sorptive extraction to determine pharmaceuticals and personal care products in environmental waters by liquid chromatography and tandem mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 2013, 774, 51-60.
- [13] Tanwar, S., Di Carro, M., Magi, E., Preconcentration and Determination of 2,6-Dichlorobenzamide in Water by Stir Bar Extraction and High-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Anal. Lett.* 2015, 48, 2288-2302.
- [14] Barletta, J. Y., Gomes, P. C., Dos Santos-Neto, A. J., Lancas, F. M., Development of a new stir bar sorptive extraction coating and its application for the determination of six pesticides in sugarcane juice. *J. Sep. Sci.* 2011, 34, 1317-1325.
- [15] Li, Z., Ma, R., Zhang, G., Zhang, S., Wang C., Wu Q., Wang Z., Application of a solid-phase microextraction fiber coated with graphene oxide-poly(dimethylsiloxane) composite for the extraction of triazoles from water. *J. Sep. Sci.*, in press. DOI: 10.1002/jssc.201600485
- [16] Kermani, F. R., Tugulea, A. M., Hnatiw, J., Niri, V. H., Pawliszyn, J., Application of automated solid-phase microextraction to determine haloacetonitriles, haloketones, and chloropicrin in Canadian drinking water. *Water Qual. Res. J. Can.* 2013, 48, 85-98.

- [17] Panou, A. I., Papadokostaki, K. G., Tarantili, P. A., Sanopoulou, M., Effect of hydrophilic inclusions on PDMS crosslinking reaction and its interrelation with mechanical and water sorption properties of cured films. *Eur. Polym. J.* 2013, *49*, 1803-1810.
- [18] Asperger, A., Efer, J., Koal, T., Engewald, W., Trace determination of priority pesticides in water by means of high-speed on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry using turbulent-flow chromatography columns for enrichment and a short monolithic column for fast liquid chromatographic separation. *J. Chromatogr. A* 2002, *960*, 109-119.
- [19] Fontanals, N., Marcé, R. M., Borrull, F., Overview of the novel sorbents available in solid-phase extraction to improve the capacity and selectivity of analytical determinations. *Contrib. Sci.* 2010, *6*, 199-213.
- [20] Margoum, C., Guillemain, C., Yang, X., Coquery, M., Stir bar sorptive extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of pesticides in water samples: method validation and measurement uncertainty. *Talanta* 2013, *116*, 1-7.
- [21] Ortiz-Acosta, D., Densmore, C., Sylgard® Cure Inhibition Characterization. Los Alamos National Laboratory 2011. <http://www.osti.gov/scitech/biblio/1053123-sylgard-cure-inhibition-characterization> (last time accessed: June 27, 2016).
- [22] Prieto, A., Basauri, O., Rodil, R., Usobiaga, A., Fernandez L.A., Etxebarria N., Zuloaga O., Stir-bar sorptive extraction: A view on method optimisation, novel applications, limitations and potential solutions. *J. Chromatogr. A* 2010, *1217*, 2642-2666.
- [23] D'Archivio, A. A., Fanelli, M., Mazzeo, P., Ruggieri, F., Comparison of different sorbents for multiresidue solid-phase extraction of 16 pesticides from groundwater coupled with high-performance liquid chromatography. *Talanta* 2007, *71*, 25-30.
- [24] Donato, F. F., Martins, M. L., Munaretto, J. S., Prestes, O. D., Adaime M.B., Zanella R., Development of a Multiresidue Method for Pesticide Analysis in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Determination by Gas and Liquid Chromatography with Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry. *J. Braz. Chem. Soc.* 2015, *26*, 2077-2087.
- [25] Bauerlein, P. S., Mansell, J. E., Ter Laak, T. L., de Voogt, P., Sorption behavior of charged and neutral polar organic compounds on solid phase extraction materials: which functional group governs sorption?. *Environ. Sci. Technol.* 2012, *46*, 954-961.
- [26] Dias, N. C., Poole, C. F., Mechanistic study of the sorption properties of OASIS((R)) HLB and its use in solid-phase extraction. *Chromatographia* 2002, *56*, 269-275.
- [27] Rusina, T. P., Smedes, F., Klanova, J., Booij, K., Holoubek, I., Polymer selection for passive sampling: a comparison of critical properties. *Chemosphere* 2007, *68*, 1344-1351.

III.2.3 Supplementary information n°2

SI-1. Chemical and physical characteristics of the selected SPE sorbents.

Abbreviation	PGC	ABN	PVP-DVB		MAX	MCX
Commercial name	HyperSep Hypercarb™	Evolute® ABN	Oasis® HLB		Oasis® MAX	Oasis® MCX
Chemical abbreviation	PGC	ROH-PS-DVB	PVP-DVB		PVP- DVB - R ₃ N ⁺	PVP-DVB-SO ₃ ⁻
Hydrophobic groups	Porous graphitic carbon (PGC)	 (PS) and DVB	 (DVB)		DVB	DVB
Polar groups	-	R-OH	 (VP)		VP and R ₃ N ⁺	VP and SO ₃ ⁻
Average particle diameter (µm)	^a (30–40)	45	51.1 (50–65)	28.0 (25–35)	30.5 (25–35)	52.6 (50–65)
Specific surface area ^a (m ² g ⁻¹)	133	524	812	804	802	801

^a Information provided by producers

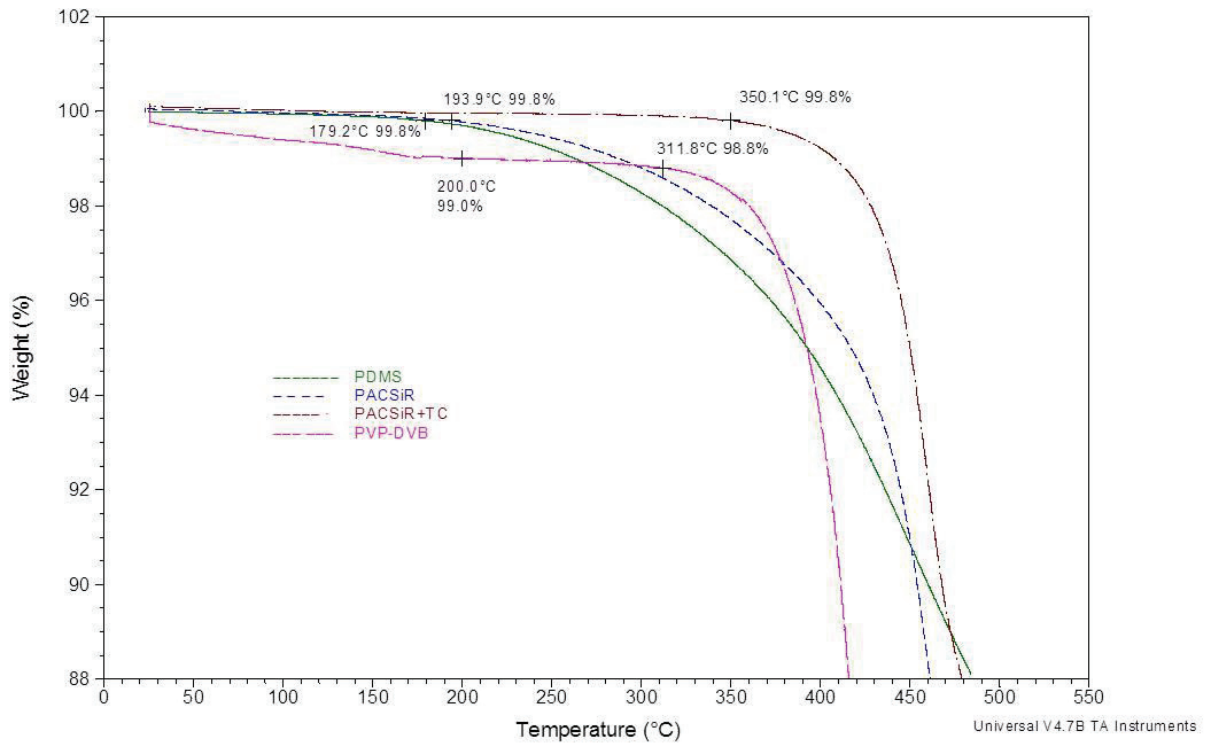
SI-2. Thermal stability of PACSiR.

The use of PACSiR in thermo-desorption applications for back-extraction of analytes in combination with gas chromatography requires thermal stability with negligible loss of residues as PDMS coating used in SBSE. The degradation temperatures of the PACSiR and its individual components were determined by TGA analysis (SI-2-Figure.). Thermal gravimetric analysis (TGA) was carried out to determine the temperature of degradation for SPE sorbent, PDMS and CSR. TGA was performed on TA Instruments Q50 (New Castle, USA) under a helium stream of 45 mL min^{-1} with a temperature ramp of $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ from 0 to $550 \text{ }^\circ\text{C}$. A first weight loss of 1.0% was recorded from 0 to $200 \text{ }^\circ\text{C}$ for PVP-DVB. Some residues present in this commercial product or water were eliminated; no degradation of copolymer was then observed up to $312 \text{ }^\circ\text{C}$. For PDMS, a breakdown (0.2%) in TGA analysis was recorded at $179 \text{ }^\circ\text{C}$, and the weight of PDMS then slightly decreased with temperature. The PDMS contains polymerization residues that are eliminated with an increase in temperature. The thermal resistance of PDMS can be enhanced by eliminating these residues with chemical or thermal conditioning (van Pinxteren et al., 2010). The thermal resistance of the PACSiR was similar to that of the main component (PDMS). A weight decrease of 0.2% was recorded from 0 to $194 \text{ }^\circ\text{C}$.

After PACSiR preparation and solvent rinse, an additional step of thermal conditioning at a maximal resistance temperature of PVP-DVB ($\approx 300 \text{ }^\circ\text{C}$) was performed. Thermal conditioning of CSR was tested to increase thermal stability. To this end, some rods of CSR were treated in a Gerstel tube conditioner TC (Mülheim a/d Ruhr, Germany) under a nitrogen stream of 75 mL min^{-1} with a temperature ramp of $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ to $300 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h. The TGA analysis of conditioned PACSiR showed an extent of the first weight loss (0.2%) from $194 \text{ }^\circ\text{C}$ to $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Complementary tests are needed to validate the use of PACSiR in thermo-desorption applications, but these first findings highlight the reliability of the thermal

conditioning step for eliminating residuals and increasing the temperature resistance and stability of PACSiR.

SI-2-Figure. TGA analysis of PDMS, PVP-DVB, PACSiR 9% and PACSiR 9% with thermal conditioning (TC).

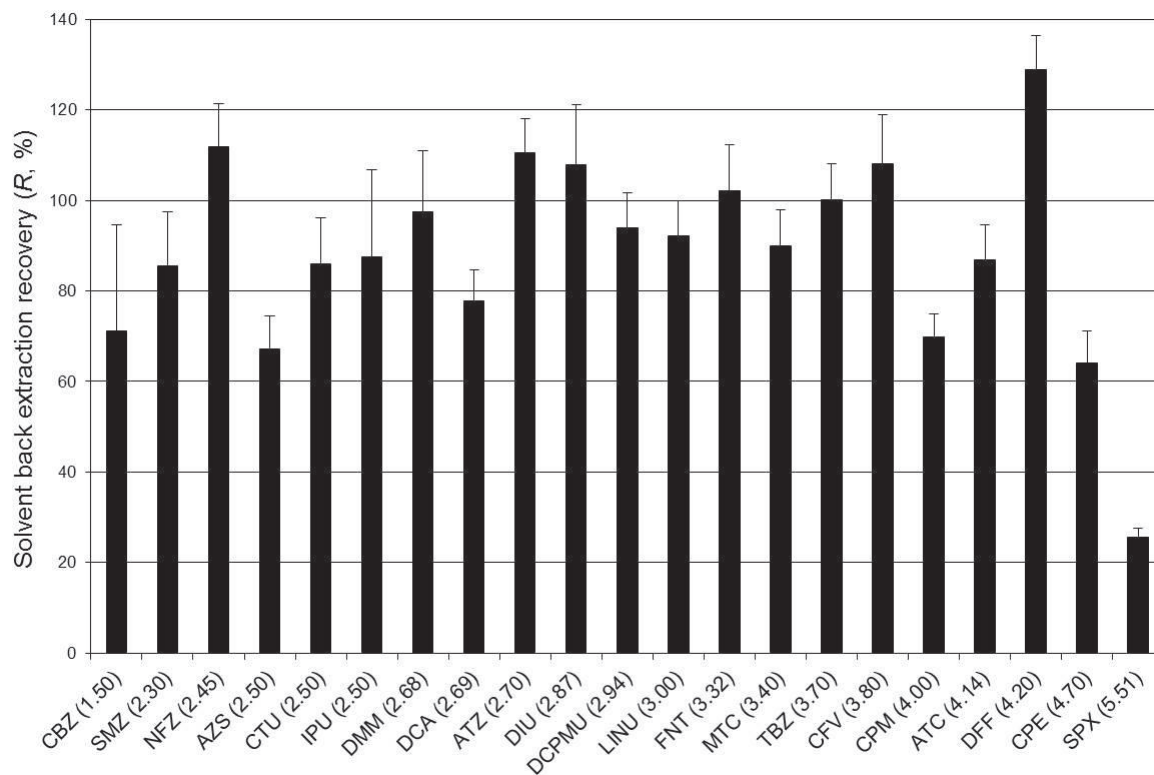


SI-3. Back-extraction of pesticides and compatibility with solvents.

The use of solvents for back-extraction of pesticides from a solid matrix is widely used for SBSE (Margoum et al., 2013), and is a recommended method for the analysis of polar pesticides sorbed on a receiving phase (Alvarez et al., 2004). To verify the reversibility of sorption, a solvent back-desorption procedure (Margoum et al., 2013) by sonication was applied on PACSiR. Three CSRs were retrieved from the second batch at the end of experiments and stored for at least 24 h at $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rods of CSR were then desorbed with 200 μL of methanol/acetonitrile (50:50, v/v) in a 250 μL flat-bottom glass insert under sonication in an ultrasonic bath (FB11014, Fisher Scientific, UK) for 15 min

No apparent loss of particles or swelling of PACSiR was noted under sonication in a methanol/acetonitrile mixture (50:50 v/v), confirming chemical compatibility of PACSiR with these solvents and resistance of the material. Solvent back-extraction recoveries were calculated considering the amount of pesticides sorbed experimentally (SI-3-Figure.). The PACSiR solvent back-extraction recoveries obtained were higher than 60% for all pesticides (64% to 129%), except for SPX (26%). We thus demonstrate that sorption by PACSiR is reversible, with a fast and easy solvent back-extraction step.


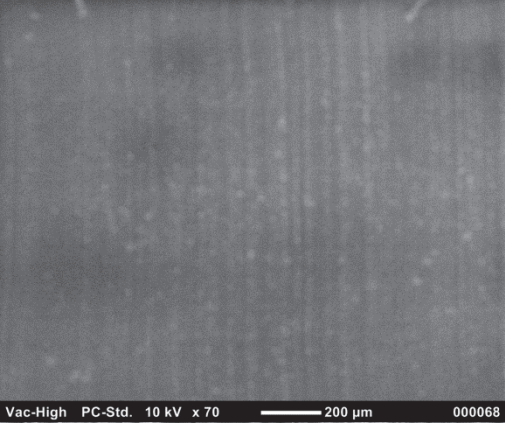

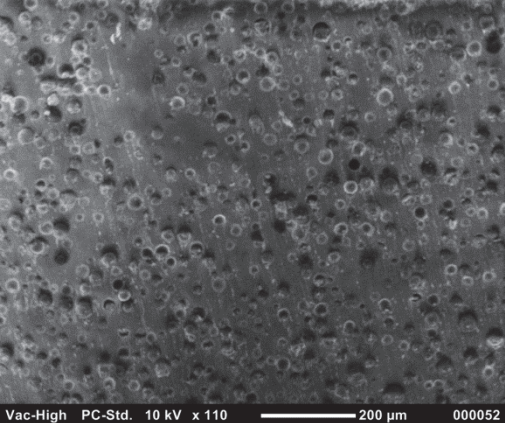

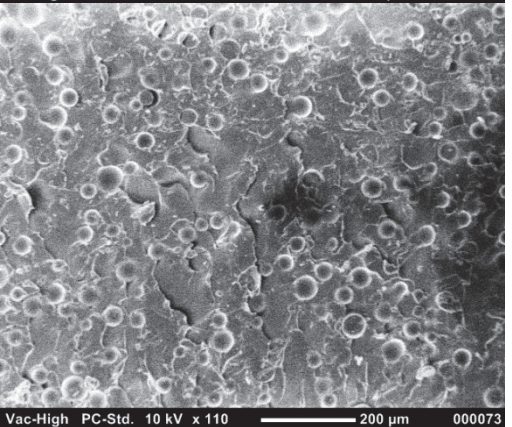
SI-3-Figure. Mean recovery for 21 pesticides recovered by one solvent back-extraction step (methanol/acetonitrile; 50/50;v/v) with PACSiR (PDMS/PVP-DVB, 15%, 30 μm) in the second batch experiment (72 h), with standard deviation ($n = 3$). Pesticides were ranked in ascending order of $\log K_{ow}$ in brackets.



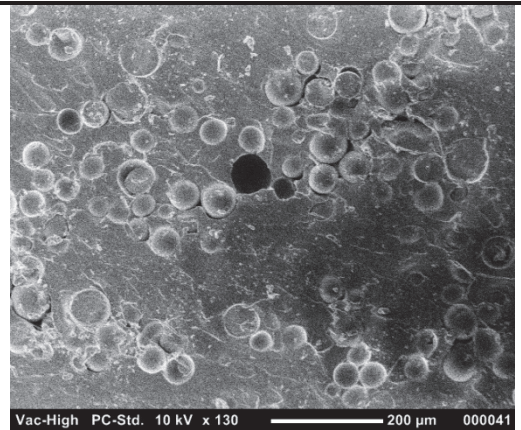
SI-4. Settings for analysis of 22 pesticides and one internal standard by UHPLC-MS/MS.

Pesticide	Abbreviation	Quantification transition (m/z)	Declustering potential (V)	Collision energy (V)	Collision exit potential (V)
Acetochlor	ATC	269.9>224.2;	31	15	16
		269.9>148.1	31	27	14
Atrazine	ATZ	215.9>174.1;	66	25	16
		215.9>104.1	66	41	8
Azoxystrobin	AZS	404>372;	61	33	26
		404>344	61	35	28
Carbendazim	CBZ	192>160;	56	25	16
		192>132	56	41	24
Chlorfenvinphos	CFV	359>155;	76	17	20
		359>99	76	43	8
Chlorpiryphos-ethyl	CPE	352>200;	45	30	38
		350>97	61	55	4
Chlorpiryphos-methyl	CPM	322>125;	71	29	22
		322>290	71	23	54
Chlortoluron	CTU	213>72;	51	25	12
		213>140	51	37	6
3,4-dichloroaniline	DCA	162>127;	51	31	24
		162>74	51	73	14
3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methylurea	DCPMU	219>162;	66	21	26
		219>127	66	37	22
Diflufenican	DFE	395>266;	86	35	28
		395>246	86	47	40
Diuron	DIU	233>72;	46	51	6
		233>46	46	37	8
Diuron-d6 (IS)	DIU-d6	239>78;	66	43	14
		233>52	66	37	10
Dimethomorph	DMM	388>301;	76	31	36
		388>165	76	43	28
Flazasulfuron	FLZ	408>182;	81	59	34
		408>227	81	57	14
Fenitrothion	FNT	278>125;	71	29	22
		278>109	71	25	16
Isoproturon	IPU	207>72;	51	37	8
		207>165	51	19	28
Linuron	LINU	249>160;	61	25	32
		249>182	61	19	12
Metolachlor	MTC	284.1>252.2;	46	21	20
		284.1>176.2	46	37	4
Norflurazon	NFZ	304>284;	101	35	26
		304>88	101	61	16
Simazine	SMZ	202.1>132.2;	56	29	10
		202.1>124.1	56	27	10
Spiroxamine	SPX	298>144;	51	31	8
		298>100	51	45	18
Tebuconazole	TBZ	308>70;	76	51	12
		308>125	76	57	12

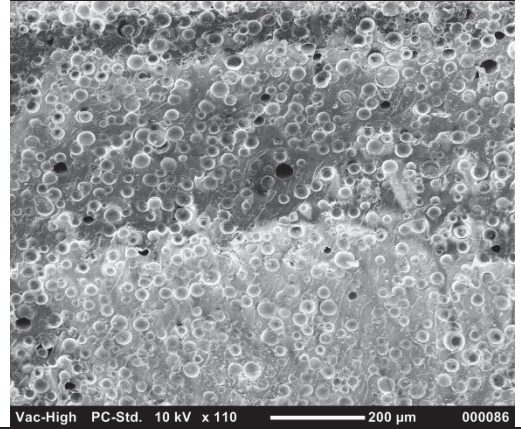
SI-5. Macroscopic view and scanning electron micrographs (SEM) of five materials: PDMS, PDMS/PGC, PDMS/ABN and two PDMS/PVP-DVB.

Material (Content, Particles)	Picture	Scanning electron micrograph
PDMS		
PDMS/PGC (15%, 30-40 µm)		
PDMS/ABN (15%, 45 µm)		

PDMS/PVP-
DVB
(9%, 50-65
 μm)



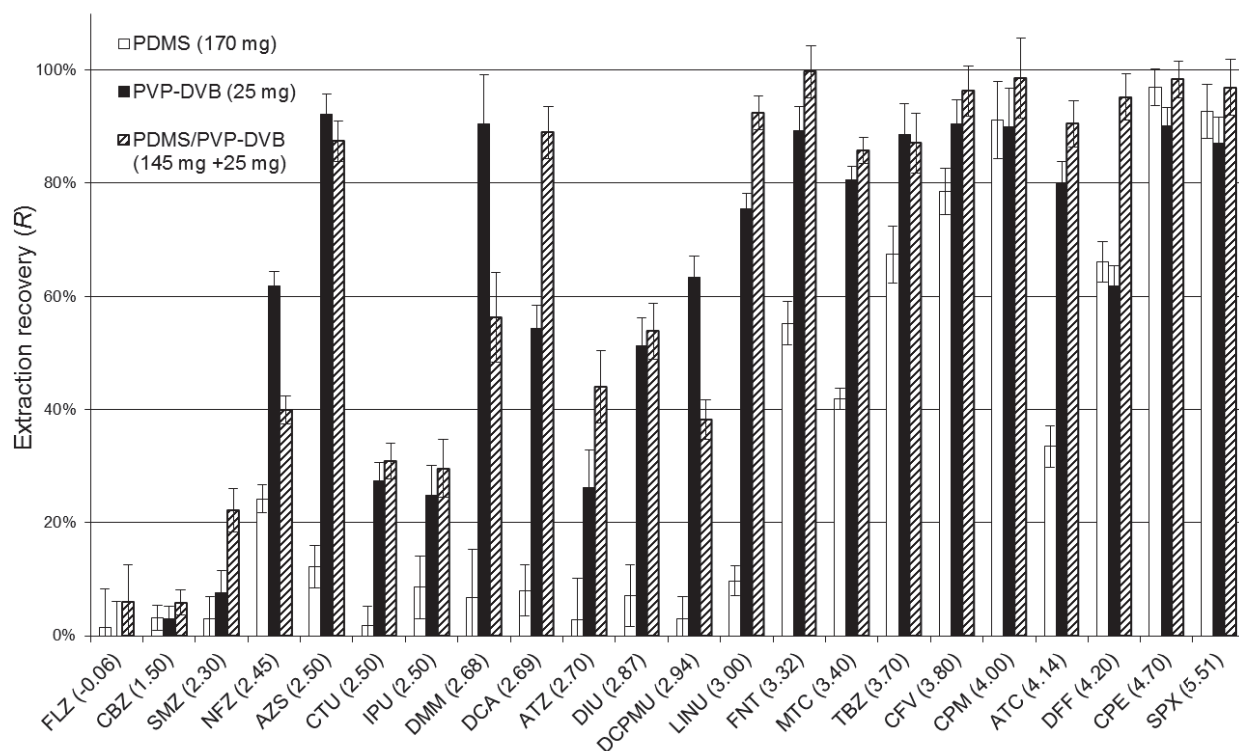
PDMS/PVP-
DVB
(15%, 25-35
 μm)



SI-6. Complementary experiment was carried out to evaluate the dominant sorption mechanism.

The PACSiR 15% (for a rod of 170 mg: 25 mg of PVP-DVB and 145 mg PDMS) was compared with an equivalent proportion of particles of PVP-DVB (25 mg) dispersed in a batch experiment (SI-6-Figure.). Extraction recoveries of PDMS (170 mg) are also reported. For several pesticides (AZS, CTU, IPU, DIU, FNT, MTC, TBZ, and ATC), *R* values were similar for PACSiR 15% and PVP-DVB, confirming a dominant adsorption mechanism, without excluding a possible double sorption mechanism. For some pesticides (SMZ, DCA, ATZ, LINU, ATC, and DFF), *R* increased significantly for PACSiR 15% compared with single materials (Student's *t*-test, $n = 3$, CL = 95%), demonstrating a possible synergistic effect. For three polar pesticides (NFZ, DMM, and DCPMU), an unknown effect led to a mean decrease in *R* of 27% compared with single PVP-DVB. Few differences were found in the sorption of hydrophobic pesticides (CFV, CPM, CPE, and SPX) between PDMS and PVP-DVB.

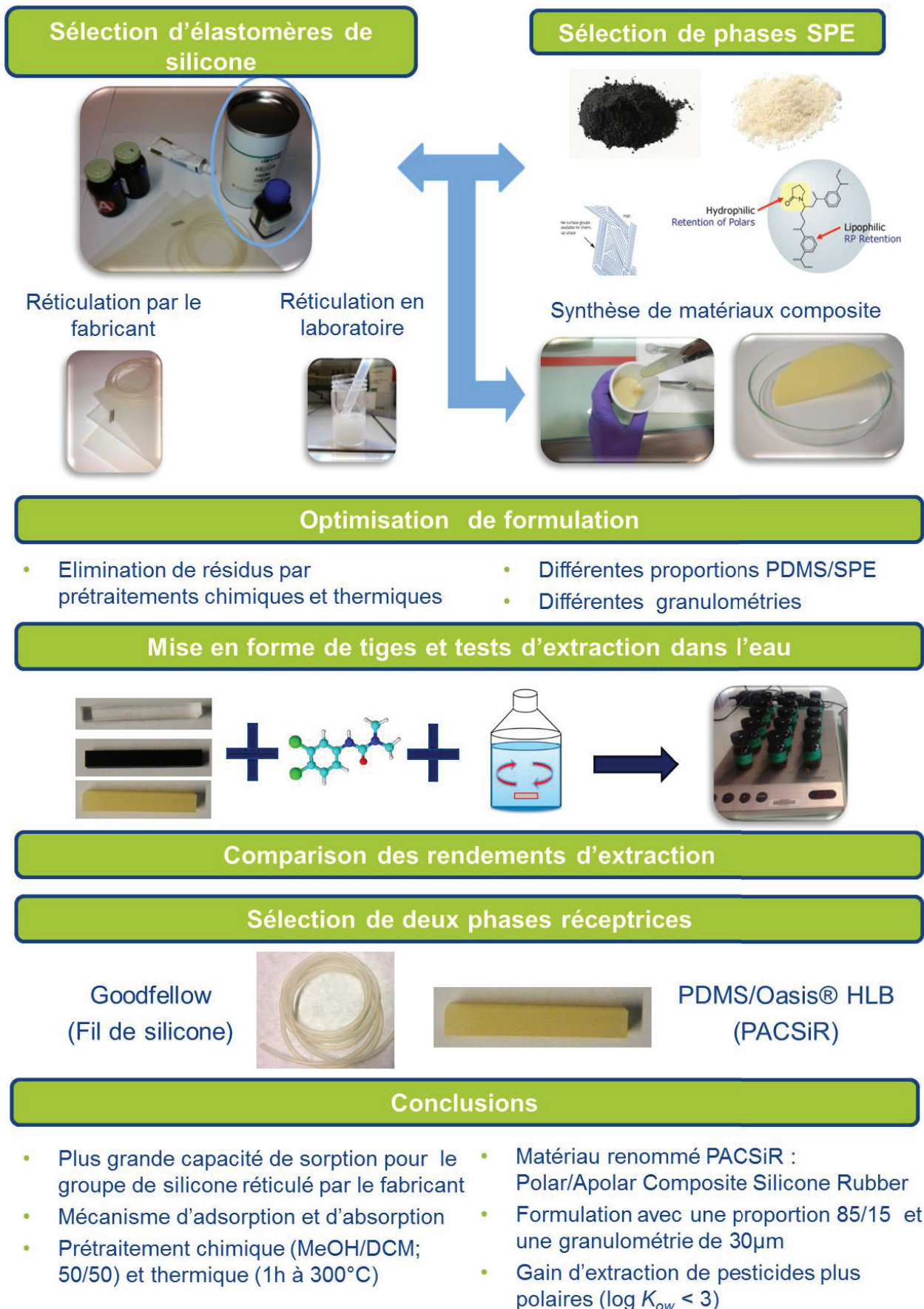
SI-6-Figure. Mean extraction recoveries (R) of 22 pesticides for PDMS/PVP-DVB (15%, 30 μm) and for its individual components, PDMS and PVP-DVB. Pesticides are ranked in ascending order of log Kow in parenthesis. Error is expressed as standard deviation (n =3).



References

- [1] M. van Pinxteren, A. Paschke, P. Popp, *J Chromatogr A* 1217 (2010) 2589.
- [2] C. Margoum, C. Guillemain, X. Yang, M. Coquery, *Talanta* 116 (2013) 1.
- [3] D.A. Alvarez, J.D. Petty, J.N. Huckins, T.L. Jones-Lepp, D.T. Getting, J.P. Goddard, S.E. Manahan, *Environ Toxicol Chem* 23 (2004) 1640.

III.3 Résumé schématique



**Chapitre IV.
Calibration des échantillonneurs
passifs (TS et TSP) en
laboratoire et *in situ* pour la
détermination de
concentrations en pesticides
dans les eaux**

Cette deuxième partie de résultats a pour objectif de présenter les constantes de calibration qui ont été déterminées pour les pesticides étudiés avec les deux EP retenus (TS et TSP) (Cf. Chapitre III). Cette étape de calibration a été réalisée en laboratoire pour la TS et la TSP, et également *in situ* pour la TS. L'impact de la vitesse de courant sur l'accumulation des pesticides dans les deux EP et la mise en œuvre de l'approche PRC ou d'autres méthodes de correction de ce paramètre ont été évaluées en laboratoire à 5 et 20 cm.s^{-1} . Lors de l'expérimentation *in situ*, l'impact de la vitesse de courant a été étudié en changeant la position (intérieur ou extérieur de la cagette) et le système d'exposition (ballotin ou ressort) des TS. Les résultats obtenus ont été comparés et discutés, entre EP et entre calibrations, pour aboutir à des recommandations d'utilisations opérationnelles des TS et TSP pour les pesticides étudiés.

IV.1 Calibration des TS en laboratoire

IV.1.1 Résumé de la publication n°3 : « Calibration de tiges d'élastomère de silicone an tant qu'échantillonneurs passifs pour les pesticides à deux vitesses de courant différentes : prédiction des taux d'échantillonnage avec un contrôle par le matériau et la couche limite d'eau »

La détermination des paramètres cinétiques d'accumulation (R_s , K_{sw} et $k_{e,calc}$) des pesticides par la TS a été effectuée au cours d'une étape de calibration pendant 14 jours à deux vitesses de courant (5 et 20 cm.s^{-1}). De plus, un ensemble de 13 pesticides deutérés a été évalué pour l'approche PRC. Le système de calibration utilisé est de type statique sans renouvellement d'eau avec une source diffusive pour assurer la constance de la concentration en pesticides hydrophobes dans l'eau au cours de la calibration.

Les profils d'accumulation des pesticides sur la TS sont principalement de type pseudo-linéaire sur 7 jours à l'exception des composés les plus hydrophobes (type linéaire) ou très hydrophiles (équilibre). Ces résultats permettent de recommander une période d'exposition de 7 jours pour la TS.

L'impact de la vitesse de courant sur l'accumulation dans la TS a été démontré pour des pesticides hydrophobes ($\log K_{ow} > 3,3$). Les R_s de ces pesticides hydrophobes sont en moyenne 3,7 fois supérieures à 20 cm.s^{-1} qu'à 5 cm.s^{-1} . Ce phénomène est corrélé à l'épaisseur de la couche limite d'eau (WBL) qui contrôle la diffusion de ces composés. Pour les pesticides plus hydrophiles, la vitesse de courant a très peu d'impact ce qui indique un contrôle de la diffusion par le matériau (CM) (Cf. §I.2.3.2.3).

La correction de ce facteur environnemental par une approche PRC n'a pas donné de résultats satisfaisants lors des expérimentations en laboratoire. L'hypothèse d'échanges isotropes entre le PRC éliminé et le pesticide analogue accumulé n'a pas été confirmée dans toutes les conditions de vitesse de courant étudiées. De plus, la faible élimination des PRC hydrophobes (moins de 20%) rend leur utilisation moins pratique.

L'impact de la vitesse de courant a pu être quantifié selon un modèle de transfert de masses globale (Cf. §I.2.4). Ainsi, en utilisant une relation empirique pour déterminer l'épaisseur de la couche limite d'eau à partir de la vitesse de courant mesurée *in situ*, il est possible de recalculer les taux d'échantillonnage pour les pesticides étudiés pour d'autres

vitesse de courant. Cette solution est une nouvelle alternative à l'utilisation des PRC, cependant elle nécessite plus de données de calibration sur des élastomères de silicone renseignant une vitesse de courant pour la valider.

IV.1.2 Publication n°3 (en préparation) « Calibration of silicone rubber rods as passive samplers for pesticides at two different flow velocities: modelling of sampling rates under water boundary layer and material control »

Cette publication est en préparation pour soumission au journal « Environmental Toxicology and Chemistry » (Wiley).

Calibration of silicone rubber rods as passive samplers for pesticides at two different flow velocities: modelling of sampling rates under water boundary layer and material control

A. Martin †, C. Margoum* †, A. Jolivet †, A. Assoumani †, B. El Moujahid †, J. Randon ‡, M. Coquery †

† Irstea, UR MALY, 5 rue de la Doua, BP 32108, F-69616 Villeurbanne Cedex, France

‡ Univ Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, ENS de Lyon, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, 5 rue de la Doua, F-69100 Villeurbanne, France

*Corresponding author: Tel: + 33 4 72 20 87 11; Fax: + 33 4 78 47 78 75; Email address: christelle.margoum@irstea.fr

Abstract

There is a need to determine time-weighted average concentrations of polar contaminants such as pesticides by passive sampling in environmental waters. Calibration data for silicone rubber (SR)-based passive samplers are lacking for this class of compounds. The calibration data, sampling rate (R_s) and partition coefficient (K_{sw}) were precisely determined for 23 pesticides and 13 candidate performance reference compounds (PRCs) in a laboratory calibration system over 14 d for two water flow velocities, 5 cm s⁻¹ and 20 cm s⁻¹. Results showed that an *in situ* exposure duration of 7 d left an SR rod passive sampler configuration in the linear or curvilinear uptake period for 19 of the pesticides studied. A change in the transport mechanism from material control to water boundary layer control was observed for pesticides with a log K_{sw} of around 3.3. The PRC candidates were not fully validated to correct the impact of water flow velocity on R_s . We therefore propose an alternative method based on an overall resistance to mass transfer model to adjust R_s from laboratory experiments to *in situ* hydrodynamic conditions. We estimated diffusion coefficients (D_s) and thickness of water boundary layer (δ_w) as adjustable model parameters. Log D_s values ranged from -10.07 to -12.13 m² s⁻¹. The estimated δ_w value showed a power function correlation with water flow velocity.

Keywords: organic compounds, polydimethylsiloxane, freshwaters, mass transfer model, time-weighted average concentration

1. Introduction

The monitoring of trace levels of pesticides with a wide range of physical and chemical properties is a challenge for sampling and analysis to evaluate water resource quality. The variability in the discharge of pesticides into the environment, such as during flood events in small agricultural watersheds, requires the development of suitable methods that take temporal variations into account [1]. Passive sampling offers a promising alternative to classical grab sampling. It allows the determination of representative time-weighted average concentrations (TWACs) of contaminants, such as pesticides in freshwaters, at lower logistical and analytical costs [2].

Passive sampling community experts recently recommended monophasic polymers (e.g. silicone rubber or low density polyethylene) as passive sampler (PS) materials of choice for hydrophobic and non-ionised organic compounds [3]. Modelling of contaminant uptake mechanisms in monophasic polymers, such as silicone rubber (SR), is simple and is now well-documented for passive sampling of hydrophobic contaminants (PAHs and PCBs) [4-10]. Although silicone rubbers are strongly hydrophobic [11], they can extract organic compounds with a broad range of polarities ($\log K_{ow} > 1-2$) from water [12]. Sorption properties of SRs for polar contaminants have mainly been assessed by determining partition coefficients between the SR and water at equilibrium (K_{sw}), but only a few studies have focused on pesticides [12-16]. In addition, if equilibrium is not attained, the determination of representative TWACs in water requires determining uptake kinetic parameters such as sampling rates (R_s) or diffusion coefficients (D_s) in the SR for every compound studied [17-19]. The uptake kinetic parameters are dependent on the variation of environmental factors including water flow velocity [4, 6, 7], temperature, salinity [20] and biofouling [21, 22]. To correct for environmental variability, and especially water flow velocity, R_s can be estimated from the dissipation rates of performance reference compounds (PRCs) with which the passive sampler is spiked beforehand [23]. A second method, described by Estoppey [6], is based on correction factors derived from a power function relationship between the compound uptake and water flow velocity. Estoppey [7] recently improved their method for PCBs by using a simple linear correlation between R_s and flow velocity. For SRs, a close agreement between this second method and PRC correction was reported for flow velocities from 10 cm s^{-1} to 60 cm s^{-1} [7], and a similar linear correlation was observed by O'Brien [24] using a passive flow monitor.

The determination of R_s requires a calibration experiment with a constant concentration of contaminants and controlled experimental parameters (constant temperature and adjustable flow velocity) [25]. For SRs, few calibrations have been conducted for pesticides and especially for polar pesticides [5, 12, 14, 26]. These calibration studies highlighted the need for an experimental design adapted to pesticide properties with short exposure monitoring (<15 d). Emelogu [27] quantified urea herbicide in field studies with SR-based passive samplers, but lacked calibration data to convert mass accumulated by the SR into water concentration.

The main goal of this study was to determine R_s and K_{sw} for 24 polar and non-polar pesticides ($0.6 < \log K_{ow} < 5.5$) with an experimental calibration, in order to estimate an appropriate deployment period for the measurement of TWACs in freshwaters. We also assessed the impact of water flow velocity on the uptake of pesticides. The use of 13 deuterated pesticides as PRC candidates was evaluated to correct R_s for differences in flow velocity. The kinetic variables were determined using a home-made calibration system with adjustable water flow velocity and a diffusive source of pesticides. The theoretical model of overall resistance to mass transfer [28] was first applied to estimate D_s values. In a second step we then used this model to predict R_s of pesticides for other water flow velocities in order to simplify the calculation of TWAC in different field applications.

2. Mass transfer model in silicone rubber based passive samplers

The mass transfer of contaminants into a passive sampler depends on both the characteristics of the device and the physical and chemical properties of the sampled analytes. We focused only on the theory for membrane-free or monophasic samplers, such as SRs (rods/plates). In this configuration, the exchange process is driven by different transport mechanisms involving transport of the compound by diffusion through the water, diffusion across the thickness of the receiving phase/material, and transport across the biofilm layer for long exposure in water (neglected in our work). Each transport mechanism contributes to the resistance to mass transfer ($1/k_o$), calculated using Eq. 1, with k_w and k_s as the mass transfer coefficients in the water and the SR material respectively, and K_{sw} the silicone-water partition coefficient [25, 28, 29].

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{K_{sw}k_s} \quad (1)$$

According to Greenwood [25], and Huckins [28], the individual mass transfer for a specific compound is related to the ratio of the compound diffusion coefficient (D) and the thickness (δ) of each compartment (water or SR, respectively noted with subscripts w and s) contributing to k_o . The mass-transfer coefficients for each compartment are calculated as follows (Eq. 2 and Eq. 3):

$$k_s = \frac{D_s}{\delta_s}, \quad (2) \quad k_w = \frac{D_w}{\delta_w}. \quad (3)$$

If diffusion occurs from all sides for the SR-based passive sampler, the barrier thickness (δ_s) is considered as the half-thickness in a plate configuration or the half-diameter in cylinder or rod configurations. For the water compartment, the notion of water boundary layer (WBL) of thickness δ_w was introduced for convenience, considering the complexity of the hydrodynamics. In this work, we assumed a mass transfer model with linear concentration profiles in both the WBL and the SR (and not a two-phase Fickian model [30]).

Assuming that elimination and uptake of compounds obey first-order kinetics (isotropic exchanges), the uptake of compounds in an SR-based passive sampler over time with constant ambient water concentration (and free of compounds at deployment), is described by Eq. 4:

$$C_s(t) = C_w K_{sw} (1 - \exp(-k_e t)), \quad (4)$$

where C_s (ng L^{-1}) is the concentration of the compound accumulated in the receiving phase; C_w (ng L^{-1}) the concentration of the compound in the water phase, and t (d) the duration of exposure. Elimination and uptake constants are linked by a proportional constant K_{sw} (L L^{-1}), the silicone-water partition coefficient. It is described respectively by the ratio of the k_e (d^{-1}) and k_u (d^{-1}) constants, and also by the ratio of concentration at equilibrium of the compound in the sampler $C_{s,eq}$ (ng L^{-1}) and the concentration at equilibrium of the compound in the water phase $C_{w,eq}$ (ng L^{-1}). The elimination rate constant k_e is expressed by:

$$k_e = \frac{R_s}{K_{sw}V_s} = \frac{k_o A}{K_{sw}V_s}, \quad (5)$$

where V_s (L) is the volume of the receiving phase, R_s is the sampling rate (L d^{-1}) and A (cm^2) is the exposed surface area of the sampler. The calculation of time of sorption half-

equilibrium ($t_{1/2} = \ln 2 / k_e$) is also used to describe the calibration regime as linear ($t < t_{1/2}$), curvilinear ($t_{1/2} < t < 4t_{1/2}$) or equilibrium ($t > 4t_{1/2}$) state for the exposure period (t) [28]. Combining Eq. 1, Eq. 2, Eq. 3 and Eq. 5, and neglecting biofilm resistance, R_s , based on the properties of the compounds, is estimated by:

$$R_s = \frac{A}{\frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_s}{K_{sw}D_s}} \cdot \quad (6)$$

3. Materials and methods

3.1. Chemicals

The 24 pesticides selected, including two metabolites, covered a broad polarity range ($0.6 < \log K_{ow} < 5.5$) and are listed in Table 1. Among them, 13 additional deuterated pesticides were used as PRCs (SI-1). Pesticides, PRCs and one internal standard (diuron-d6) used for quantification were purchased from Dr Ehrenstorfer (Augsburg, Germany) and Sigma Aldrich (Saint-Quentin Fallavier, France). Acetone and dichloromethane for pesticide residue analysis, UHPLC grade acetonitrile, ethyl acetate and methanol were purchased from Biosolve (Dieuze, France). LC-MS grade formic acid (purity 98%) was supplied by Waters (Guyancourt, France). Ultrapure water was obtained using a Millipore water purification system equipped with an LC-Pak cartridge (Billerica, MA, USA). Nitrogen gas (purity 99.995%) used for thermal decontamination was purchased from Messer (Saint-Georges-d'Espéranche, France).

3.2. Passive samplers

The passive samplers used in this study were made of silicone rubber shaped into small rods. Translucent silicone rubber was obtained as flexible cord from Goodfellow (Lille, France). This silicone rubber had been selected in an earlier study for its sorption properties for pesticides [13]. The silicone rubber was cut with a clean cutter blade into rods (20×3 mm), with a surface area of 2.03 cm^2 and a volume of $141 \mu\text{L}$. Silicone rubber rods (SR rods) were selected by weight ($165 \text{ mg} \pm 2.5\%$) to ensure repeatability.

Before use, SR rods were chemically and thermally cleaned to remove most residues such as oligomers that could interfere with the instrumental analysis. First the SR rods were chemically conditioned by immersion in dichloromethane/methanol (50/50, v/v) under

sonication for 15 min. They were then wiped with a lint-free tissue and dried at 70 °C for 1 h, and thermally treated in a Gerstel tube conditioner TC (Mülheim a/d Ruhr, Germany) under a nitrogen flow (75 mL min⁻¹) with a temperature ramp of 10 °C min⁻¹ to 300 °C maintained constant for 1 h.

Cleaned SR rods ($n = 34$) were preloaded with PRCs by extraction at 600 rpm for 48 h with 650 mL of ultrapure water spiked with a mixture of 13 PRCs (water concentrations ranging from 150 to 220 µg L⁻¹). The SR rods were then gently rinsed with ultrapure water, dried with a lint-free tissue and stored at -18 °C until deployed in the calibration system. Before deployment each SR rod was inserted into a stainless steel spring (30 × 5 mm, wire diameter 0.4 mm) to simplify handling.

Table 1. Physico-chemical properties, kinetic parameters at two flow velocities and estimated diffusion coefficients of the studied pesticides.

Pesticide name	Abbreviation	Log K_{ow}^a	Water concentration ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Solvent back extraction recovery (%)		Log K_{sw} (L L^{-1})		R_s (mL d^{-1})		$t_{1/2}$ (d)		Log D_s ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
			Mean value	$n = 30$, RSD (%)	Mean value	$n = 3$, sd.	20 cm s^{-1}	5 cm s^{-1}	20 cm s^{-1}	5 cm s^{-1}	20 cm s^{-1}	5 cm s^{-1}	
Acetochlor	ATC	4.1	2.8 (13)	69 (9)	3.27 (0.01)	75 (19)	200 (14)	2.3	0.9	-11.17			
Atrazine	ATZ	2.7	1.5 (24)	86 (4)	2.66 (0.02)	8.0 (12)	18 (8)	5.3	2.3	-11.75			
Azoxystrobin	AZS	2.5	1.2 (15)	95 (6)	2.66 (0.02)	20 (10)	28 (10)	2.1	1.5	-11.35			
Boscalid	BOS	3.0	1.8 (16)	80 (7)	3.01 (0.02)	38 (16)	59 (12)	2.4	1.6	-11.36			
Carbendazim	CBZ	1.5	0.4 (16)	82 (21)	1.31 (0.03)	0.5 (27)	0.8 (27)	3.4	2.4	-11.61			
Chlorfenvinphos	CFV	3.8	2.7 (9)	82 (10)	3.70 (0.01)	155 (16)	293 (14)	3	1.6	-11.05			
Chlorpyrifos-ethyl	CPE	4.7	1.6 (14)	60 (10)	4.60 (0.03)	245 (17)	812 (17)	15.2	4.6	-10.07			
Chlorpyrifos-methyl	CPM	4	1.9 (12)	68 (6)	4.08 (0.01)	231 (13)	714 (10)	4.8	1.5	-10.67			
Chlortoluron	CTU	2.5	1.8 (11)	90 (9)	2.19 (0.01)	5.5 (17)	6.1 (12)	2.6	2.4	-11.50			
3,4-dichloroaniline	DCA	2.7	0.9 (20)	87 (6)	2.43 (0.01)	129 (13)	156 (11)	0.2	0.2	-10.20			
3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methylurea	DCPMU	2.9*	1.5 (19)	91 (10)	1.71 (0.02)	1.4 (16)	2.1 (13)	3.4	2.2	-11.59			
Diffenican	DFE	4.2	1.4 (15)	69 (15)	4.34 (0.02)	174 (24)	598 (22)	11.5	3.3	-11.15			
Diuron	DIU	2.9	2.0 (12)	87 (8)	2.22 (0.02)	5.5 (16)	8.6 (13)	2.8	1.8	-11.50			
Dimethomorph	DMM	2.7	1.8 (16)	96 (12)	2.74 (0.02)	8.0 (14)	14 (14)	6.4	3.7	-11.84			
Fenitrothion	FNT	3.3	24.1 (15)	76 (13)	3.49 (0.01)	222 (22)	495 (21)	1.3	0.6	-10.45			
Imidacloprid	IMD	0.6	1.1 (8)	91 (11)	0.71 (0.04)	0.04 (13)	0.08 (13)	12	5.9	-12.13			
Isoproturon	IPU	2.5	1.8 (11)	96 (12)	2.15 (0.02)	4.4 (16)	3.6 (13)	2.9	3.6	-11.58			
Linuron	LINU	3.0	3.1 (13)	73 (6)	3.05 (0.01)	54 (16)	109 (13)	1.9	0.9	-11.21			
Metolachlor	MTC	3.4	2.2 (10)	75 (5)	3.14 (0.01)	91 (14)	120 (10)	1.4	1.1	-11.02			
Norflurazon	NFZ	2.5	1.9 (17)	98 (8)	2.18 (0.02)	5.2 (13)	7.8 (12)	2.6	1.8	-11.48			
Procymidone	PCM	3.3	9.6 (41)	69 (19)	-	-	-	-	-	-			
Simazine	SMZ	2.3	1.5 (21)	97 (8)	2.16 (0.02)	4.1 (14)	5.7 (11)	3.2	2.3	-11.58			
Spiroxamine	SPX	5.5*	0.5 (27)	88 (9)	4.30 (0.03)	133 (11)	717 (14)	13.9	2.6	-11.15			
Tebuconazole	TBZ	3.7	23.9 (15)	87 (6)	2.77 (0.01)	35 (12)	44 (10)	1.5	1.2	-11.19			

^a University of Hertfordshire. Pesticide Properties DataBase: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>

* Predicted by ChemAxon: <http://www.chemicalize.org/structure>

3.3. Characteristics of the calibration system

The calibration system was custom-made (Colas & Gire, Saint-Genis-les-Ollières, France). It consisted of a stainless steel cylindrical tank (diameter 40 cm, height 35 cm), with a stirring system and hooks fixed on the inner wall of the tank at 4 levels, each level enabling the experimenter to expose 8 SR rods or 8 SR dosing sheets (Figure 1).

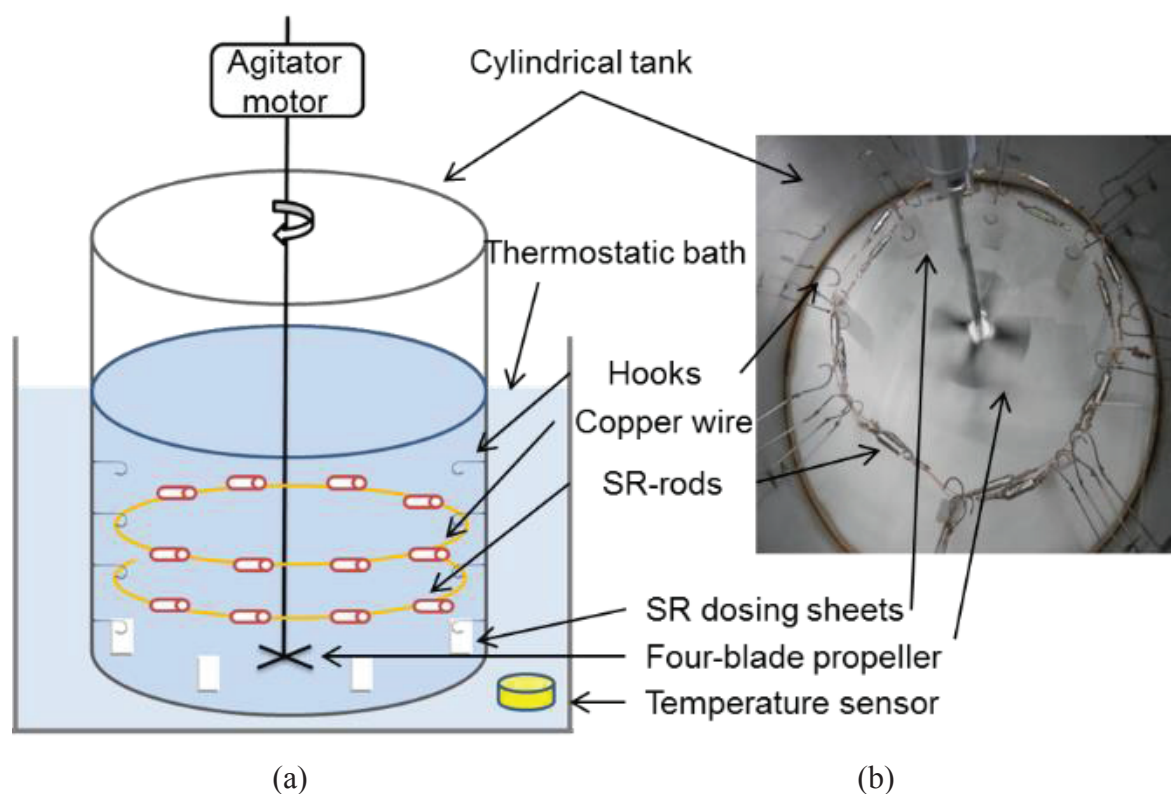


Figure 1. Schematic diagram of the laboratory static calibration system (a) and depiction of the inside of the calibration tank with the SR rods (b).

Two copper wire hoops were fitted in the middle of the tank. Eight magnetic stir bars, wrapped in aluminium foil, were fixed on the copper wire between each hook; in this way the SR rods in their springs were retained magnetically at each position. The stainless steel tank was filled with 31.4 L of tap water and placed in a thermostatic bath at 20 °C. The tank was covered with an aluminium plate to prevent evaporation and photo-degradation in the water compartment. A Tinytag temperature sensor (Gemini Data Loggers Ltd, Chichester, United Kingdom) was immersed in the thermostatic bath to continuously follow the water temperature during the experiment.

Stirring was done by a four-blade motor-driven propeller composed of an agitator motor (RZR 2020 Control from Heidolph Instrument, Schwabach, Germany) and a propeller (type R1345 from IKA, Staufen, Germany). The rotation generated a linear water flow velocity

near the SR rod positions (set at 5 and 20 cm s⁻¹). These flow velocities were measured with a propeller-type current meter (Streamflo430, Nixon, Cheltenham, United Kingdom) in the same way for all positions in the tank.

Constant concentrations of pesticides of about 1 µg L⁻¹ in the water were ensured by two methods. Some polar pesticides (CBZ, CTU, DIU, FLZ, IMD, IPU, NFZ) were directly added to the water using 5 mL of a highly concentrated solution in acetone. For more apolar pesticides, spiked SR sheets acted as diffusive contaminant sources in the water [4, 9]. Eight SR sheets (2 × 7.5 × 0.3 cm, Goodfellow) were fixed with hooks at the bottom of the tank. The total volume of the dosing sheets was 20 times that of the SR rods, ensuring that depletion caused by uptake would be negligible. Before being spiked, the sheets were cleaned by shaking in ethyl acetate and then rinsing in ultrapure water [31]. The quantity of pesticides absorbed by the sheets was assessed with partition coefficients determined by Martin [13]. For the spiking step, the SR sheets were placed in a bottle containing 2.5 L of ultrapure water contaminated with highly concentrated pesticide solutions (concentrations ranging from 56 to 923 mg L⁻¹ in acetone) and the bottle was shaken for 72 h at 300 rpm. Before the exposure of PRC preloaded passive samplers, the system was run for 72 h to allow the stabilization of the pesticide concentrations by reaching equilibrium between water and the spiked sheets for all the compounds (including added polar pesticides).

3.4. *Experimental design*

Two calibration experiments lasting 14 days were performed with SR rods spiked with PRCs to simultaneously follow uptake and elimination of compounds at an effective water flow velocity of 5.5 ± 2.3 cm s⁻¹ ($n = 14$) and 19.9 ± 3.5 cm s⁻¹ ($n = 19$). A total of 20 SR rods were exposed in the experiment. Three SR rods spiked with PRCs were analysed to determine the initial concentrations of PRCs. The first SR rod was removed from the tank 30 min after the beginning of the experiment and then after 1, 2, 4, 8 h, and 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 14 days. Additional triplicates of SR rods were also exposed and analysed to evaluate overall repeatability for both uptake of pesticides and elimination of PRCs. During the experiments a 10 mL water sample was taken in an amber flask every time an SR rod was collected from the tank to measure concentrations of pesticides. All the SR rods and water samples were stored at -18 °C before analysis.

3.5. Analytical procedure

Pesticides were desorbed from SR rods by chemical extraction according to the protocol developed by Martin [13]. Briefly, SR rods were rinsed with ultrapure water, wiped with precision paper and stored at $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Before analysis the pesticides absorbed in the SR rods were desorbed in $200\text{ }\mu\text{L}$ of acetonitrile/methanol (50/50) for 15 minutes under sonication. Finally, $40\text{ }\mu\text{L}$ of the desorbate was added to $150\text{ }\mu\text{L}$ of ultrapure water and $10\text{ }\mu\text{L}$ of a diuron-d6 solution ($200\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) to prepare the extract for analysis by UHPLC-MS-MS (Nexera X2 UHPLC system, Shimadzu and API 4000, AB Sciex). For calibration experiments, the analysis of the water samples was performed by direct injection. A volume of $10\text{ }\mu\text{L}$ of diuron-d6 at a concentration of $1000\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ was added to $990\text{ }\mu\text{L}$ of an aliquot of water to obtain a diuron-d6 concentration of $10\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ as for the SR rod extract analysis. Chromatographic parameters, limit of quantification (LOQ) and settings for MS/MS (SI-1) analysis are reported elsewhere by Martin [13].

4. Results and discussion

4.1. Monitoring of experimental parameters

During the two 14-day exposure experiments, the mean water temperature recorded was $19.7 \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Considering two measures per experiment and the results of both experiments, we observed a slight variation of pH, from 7.9 ± 0.6 at the start of the calibration to 8.6 ± 0.1 at the end. No influence of pH on the properties of the selected pesticides or the range of fluctuation was expected. A mean value of total organic carbon (TOC) for the two experiments was measured at $3.5 \pm 1.1\text{ mg L}^{-1}$.

The mean pesticide concentrations in the water of the tank ranged from $0.4\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ to $3.1\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ (Table 1). We opted to work at higher concentrations for some pesticides (TBZ at $23.9\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, FNT at $24.1\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ and PCM at $9.6\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) that had a higher LOQ or could be partly degraded or absorbed by our experimental calibration system. The concentrations of the 23 pesticides remained stable (RSD between 8% and 27%, $n = 30$). By contrast, a higher RSD was obtained for PCM (41%), which may have been partly degraded (aqueous hydrolysis DT_{50} of PCM: 25 d). Nevertheless, the SR sheets added into the tank acted as a contaminant source as expected for the other pesticides. No release of PRCs by SR rods in the water of the tank was quantified ($<\text{LOQ}$) at the end of either experiment.

4.2. Determination of kinetic parameters

Considering the two experiments, repeatability of sorbed mass on triplicates of SR rods sampled in experiments, expressed as RSD ($n = 3$), ranged from an average value of 3.6% (DMM) to 14.5% (SPX), except for PCM (21.5 %). These RSD values take into account the accumulation of target pesticides in the SR rods, the liquid desorption process and the UHPLC-MS/MS analysis. We therefore excluded PCM from this study owing to high variability in uptake on SRs and in the water of the tank (cf. §4.1).

For each pesticide, the concentration factor (C_s/C_w) was calculated according to the ratio between the concentration in the SR rod (ng L^{-1}) and the concentration in water (ng L^{-1}) at the same sampling time. The concentration factors of the pesticides for various time periods were fitted to a first order uptake model (Eq. 7 derived from Eq. 4 and Eq. 5) using R_s and K_{sw} as adjustable variables. We optimised the sum of the squared differences between the experimental and calculated values to a minimum using non-linear regression with XLSTAT software (version 2015.3.01.19703). The RSD values of the kinetic parameters were calculated using the derivative of the function for each parameter.

$$\frac{C_s}{C_w}(t) = K_{sw} \left(1 - \exp\left(-\frac{R_s t}{K_{sw} V_s}\right) \right) \quad (7)$$

We obtained satisfactory correlation coefficients (r^2) of fitted data with the first order uptake model, ranging from 0.938 to 0.993. The calculation of kinetic parameters (R_s , K_{sw} , $t_{1/2}$) took into account solvent back extraction recoveries determined in Martin [13]. The calculated kinetic parameters are detailed in Table 1, and the fitted curves are illustrated in SI-2. The constants of elimination of pesticides in uptake experiments ($k_{e\ up}$) were calculated using their associated R_s and K_{sw} values according to Eq. 5.

The times of sorption half-equilibrium ($t_{1/2}$) ranged from 0.2 d for DCA, reaching equilibrium very quickly in SR rods, up to nearly 15.2 d for CPE at $5\ \text{cm s}^{-1}$. Comparing DCA properties with DMM, which has an equivalent $\log K_{ow}$, the fast uptake kinetic of DCA may be related to its low molecular volume (121 Å and $\log K_{ow}$ of 2.69). DMM has a larger molecular volume (342 Å and $\log K_{ow}$ of 2.68), and we observed a longer $t_{1/2}$ (6.4 d) at $5\ \text{cm s}^{-1}$. Thus mainly curvilinear and equilibrium patterns were observed for the uptake of pesticides in SR rods at $5\ \text{cm s}^{-1}$ for 14 d exposure. Equilibrium state was reached more frequently in the calibration experiment at $20\ \text{cm s}^{-1}$. The impact of flow velocity is discussed in the next section.

According to low flow velocities measured near PS in freshwaters (close to 5 cm s^{-1} with a deployment system), we found that an *in situ* exposure duration of 7 d was a good compromise in this SR rod passive sampler configuration to stay in the linear or curvilinear uptake period for 19 out of 23 pesticides ($4t_{1/2} > 7 \text{ d}$ except for DCA, FNT, MTC and TBZ). These $t_{1/2}$ values are greater than those previously reported for a selection of 19 pesticides with “Passive SBSE” [26]. The authors obtained a $t_{1/2}$ ranging from 1.5 to 4 d in an experiment with flow velocity at 2.5 cm s^{-1} . This difference is due to the difference in design (area and volume) between the two passive samplers ($A/V = 17.0 \text{ cm}^{-1}$ and 14.3 cm^{-1} respectively for Passive SBSE and SR rod) [8] or differences in diffusion coefficients (D_s). Pesticides potentially diffuse into the half-diameter of SR rods (1.5 mm), whereas the thickness of the SBSE coating is only 1 mm.

Calculated sampling rates (R_s) for the two experiments are reported in Table 1 with their relative standard deviations (RSD). Sampling rates ranged between $3.9 \cdot 10^{-2} \text{ mL d}^{-1}$ (IMD) and 812 mL d^{-1} (CPE), with RSD ranging from 8% to 27%. In comparison, “Passive SBSE” exhibited lower R_s values by a mean factor of 4.7 for 19 pesticides studied in common, excluding DCA, which differed by a factor of 68 [26]. Differences in D_s due to a specific SR formulation could explain this difference for DCA, as no differences in sorption at equilibrium were found for this compound by Martin [13].

The partition coefficients calculated in both experiments were compared with results obtained on the same SR in an earlier study by sorption isotherm experiments reported by Martin [13] (SI-3). For pesticides with $\log K_{sw} < 3$, K_{sw} values obtained in the present study were 1.8 to 8.9 times greater than K_{sw} previously determined. Martin [13] suggested a possible adsorption of the pesticides on the SR following a non-linear sorption isotherm depending on water concentration (Freundlich model). However, $K_{sw \text{ Freundlich}}$ calculated with the mean concentration in water does not match the K_{sw} values obtained in this study. This difference could be due to different experimental approaches and calculation methods, or to the influence of water characteristics on adsorption (Evian® water vs. tap water). We adopted K_{sw} values derived from Eq. 7 in the experiment at 20 cm^{-1} as reference values (Table 1), because equilibrium state was reached more frequently in calibration experiments at 20 cm s^{-1} than at 5 cm s^{-1} for most pesticides after 14-d exposure (Cf. §4.3), leading to more accurate values.

4.3. Impact of flow velocity on uptake of pesticides

As predicted by the theoretical model (cf. § 2), a correlation of sampling rate, expressed as $\log R_s$ normalised per 100 cm², with $\log K_{sw}$ should highlight the control of uptake kinetics by the WBL or by the material. This change in transport mechanism was expected for compounds with polarities ($\log K_{ow}$) in the range 3.5–5 [10, 32]. For hydrophilic compounds theoretically under material control ($R_s \approx AK_{sw}D_s/\delta_s$), R_s values were expected to increase with increasing K_{sw} . On the contrary, for more hydrophobic compounds, such as PCBs and PAHs (with $\log K_{ow} > 3.3$) not investigated in this study, R_s values were expected to be constant and slowly decrease with increasing K_{sw} [4] in accordance with WBL control theory ($R_s \approx AD_w/\delta_w$) (compounds with high K_{sw} also have a lower D_w).

In our experiments (Figure 2), for polar pesticides with a low affinity for SR, we observed that the R_s values increased with increasing values of $\log K_{sw}$ up to around 3, whereas for more hydrophobic pesticides, R_s remained constant irrespective of the $\log K_{sw}$ values.

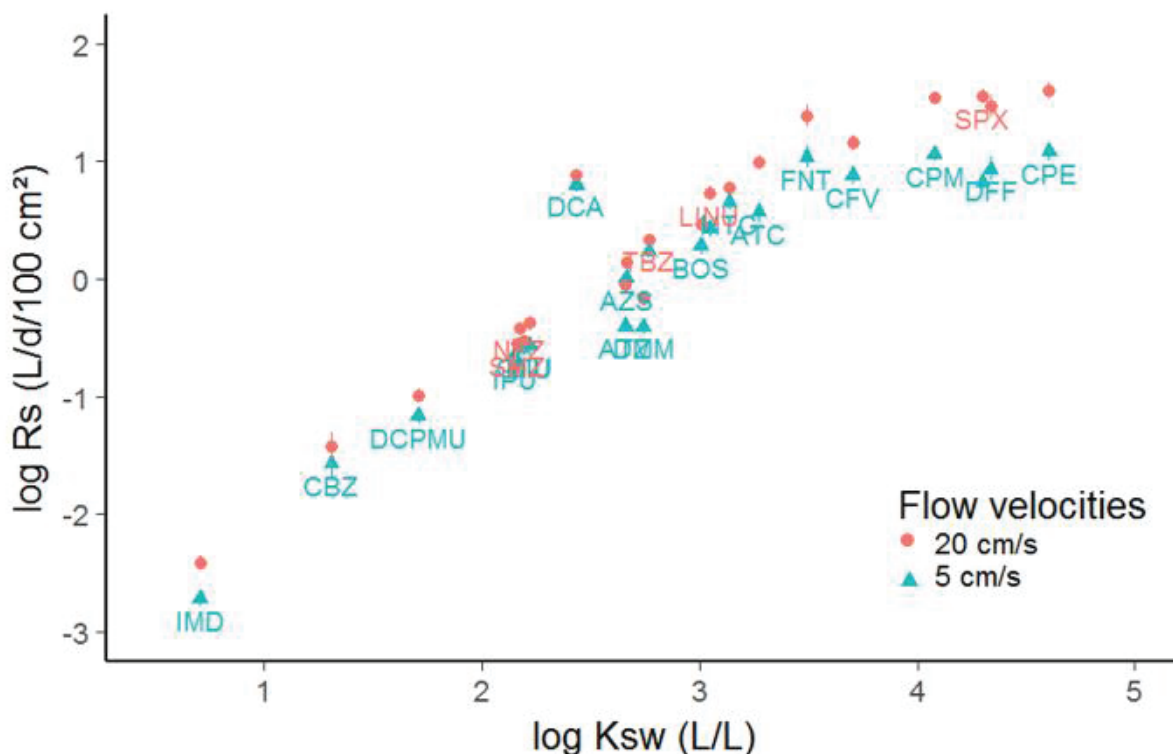


Figure 2. Plot of $\log R_s$ normalised per 100 cm² versus $\log K_{sw}$ in our experiment at two flow velocities. Error is expressed as standard deviation.

The plot of $\log R_s$ at the two velocities (Figure 2) shows similar R_s values for polar pesticides, and highlights a significant separation of the two plots at $\log K_{sw}$ around 3.3, with higher values of R_s for the experiments at 20 cm s⁻¹. This change in behaviour demonstrates the

impact of hydrodynamics on the thickness of the WBL and on R_s values. A higher flow velocity leads to a thinner WBL, resulting in an increase in R_s proportional to $1/\delta_w$. To our knowledge, this is the first time that the change from material control to WBL control for $\log K_{sw} > 3.3$ has been experimentally confirmed with polar and non-polar compounds ($0.6 < \log K_{ow} < 5.5$) using different flow velocities. This result is consistent with those of Assoumani [26], suggesting a WBL control for pesticides with $\log K_{ow}$ above 3.3 (FNT) in “Passive SBSE” (made of silicone rubber).

4.4. PRCs desorption kinetics: isotropic exchanges?

The elimination of PRC obeys first-order kinetics described by:

$$m_s(t) = m_0 \exp(-k_{e\text{ PRC}} t), \quad (8)$$

where m_s (ng) is the mass of PRC remaining in the receiving phase of the sampler, and m_0 (ng) is the initial mass of spike PRC in the receiving phase. The repeatability of mass measurement on triplicates of SR rods sampled in experiments was similar for the release of 13 PRCs and for the uptake of pesticides (RSD from 4.3% to 12.2%). The release of PRCs from the SR rods was fitted by nonlinear regression of PRCs fractions ($f = m_s(t)/m_0$) remaining in the SR rod as a function of exposure time (t) using Eq. 8 (XLSTAT) with the elimination constant ($k_{e\text{ PRC}}$) as an adjustable parameter (fitted curves are available in SI-2). Unlike in uptake experiments, not all correlation coefficients (r^2) were satisfactory (ranging from 0.15 to 0.91). Some PRCs seemed to obey elimination kinetics with an inflexion point (or two slopes) that could not be described by Eq. 8. This was also observed for some compounds with another passive sampler (POCIS) by Morin [33]. Accordingly only PRCs obeying first order kinetics were considered for this study. The following data were removed: ATZ-d5, CBZ-d4, IPU-d6, MTC-d6 at 5 cm s^{-1} and CBZ-d4, FNT-d6 at 20 cm s^{-1} .

Several hypotheses can be advanced to explain these deviations from the first order kinetic model. Adsorption on SR could be involved instead of absorption for these strongly polar PRCs. Another explanation is that the geometry of SR rods with a half-thickness of 1.5 mm makes them larger than the silicone plates (0.25 mm) for which isotropic exchanges have been demonstrated [4]. It may be that the distribution of PRCs within this thicker SR-based passive sampler was not homogeneous. Also, SR rods were preloaded with PRCs without methanol, which allows fast and homogeneous equilibrium by swelling the polymeric structure [34].

Calculated values of $k_{e\ PRC}$ for the two experiments are reported in Figure 3. RSD ranged from 7% to 34% similarly to $k_{e\ up}$ derived from the uptake experiments.

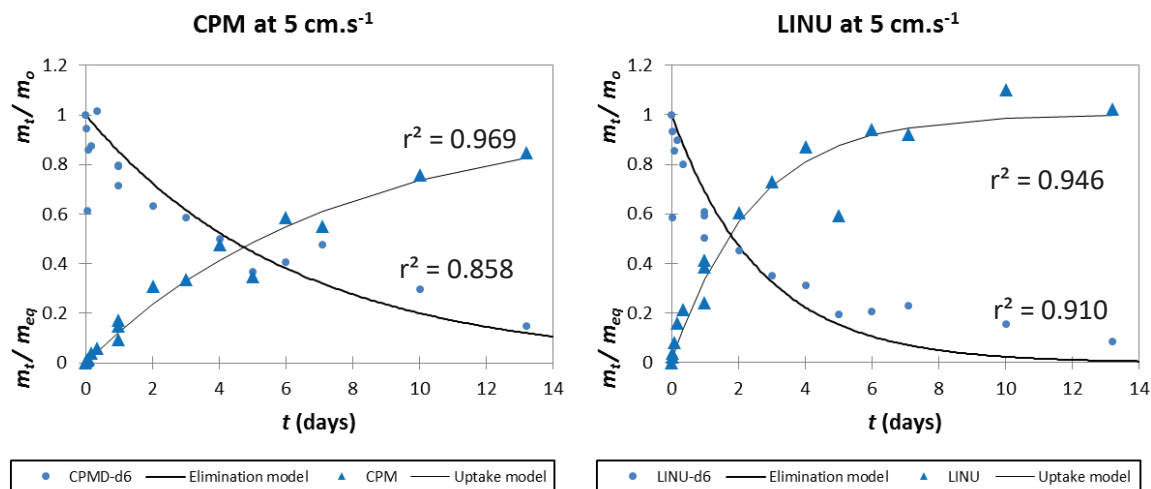


Figure 3. The uptake of CPM and LINU and release of corresponding deuterated pesticides (CPM-d6 and LINU-d6) by SR rods. Mass ratios are plotted relative to the initial mass for the release (m_0) and to the predicted equilibrium mass for the uptake (m_{eq}) with triangles for 5 cm s^{-1} and circles for 20 cm s^{-1} .

The use of several pairs of deuterated (PRCs) and non-deuterated pesticides allowed direct comparison of the uptake and release processes. We opted to use the graphical comparison of uptake/release instead of checking the equality of elimination constants ($k_{e\ up}$ and $k_{e\ PRC}$) due to different equations and lower r^2 for $k_{e\ PRC}$. We considered a confidence interval of 10% for the intersection of uptake/release: isotropic exchanges were thus validated for an intercept between 40% and 60%.

As shown in Figure 3, curves describing the uptake of CPM and LINU and the release of CPM-d6 and LINU-d6 at 5 cm s^{-1} intersect at about 50% of the concentration interval, indicating that the exchange process is isotropic. These profiles were observed for the following deuterated analogues: ATC, CPM, CPE, FNT, and LINU (SI-2). Isotropic exchange of FNT and FNT-d6 with “Passive SBSE” was also confirmed by Assoumani [26] by comparison of k_e values determined by elimination experiments for the two compounds. The release of the 5 selected PRCs therefore seems pertinent for the correction of R_s in *in situ* applications at 5 cm s^{-1} .

In Figure 4, the $\log k_{e\ PRC}$ at the two flow velocities are plotted against $\log K_{sw}$ of non-deuterated corresponding pesticides. A change of transport mechanism is again highlighted by a global increase and then a decrease in $k_{e\ PRC}$ with increasing K_{sw} values. However, in contrast to uptake, no differences in the release of hydrophobic PRCs ($k_{e\ PRC}$) (ATC, CFV,

CPM, CPE, DFF) were observed between the two flow velocities studied (Figure 4). This is surprising considering the impact of flow velocity on uptake for these hydrophobic pesticides. The cause of this discrepancy might arise from (i) a non-isotropic exchange for the two velocities or (ii) ill-suited design of the calibration system for the elimination experiments.

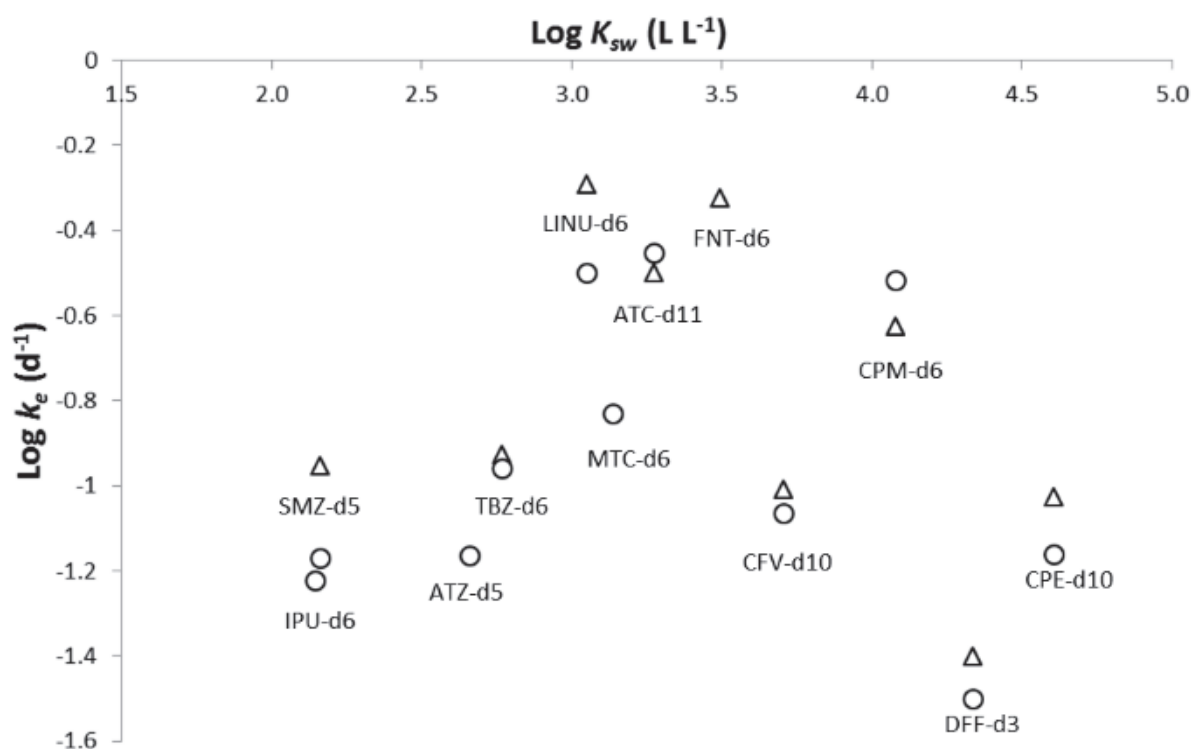


Figure 4. Plot of $\log k_e$ PRC versus $\log K_{sw}$ in experiment at two flow velocities (5 and 20 cm s^{-1}).

The graphical comparison of uptake/release of PRCs at 20 cm s^{-1} showed non-isotropic exchange for all pesticides; the uptake was faster than the release of PRCs (SI-2). The alternative explanation is that the static calibration system design (without continuous renewal of water) was not suited to following elimination kinetics. Remaining PRC concentrations in the water tank, though below LOQ (SI-1), could modify the elimination kinetics, resulting in an incomplete elimination from the passive sampler.

Hence it is difficult to conclude on the use of selected deuterated pesticides as PRC candidates in this study to take into account variation of flow velocity for R_s correction. Other experiments in continuous flow calibration system will be needed to validate this statement. Considering these results from PRCs, we propose an alternative method based on an overall resistance to mass transfer model to adjust R_s from laboratory experiments to other hydrodynamic conditions by measuring *in situ* flow velocity.

4.5. Application of the overall resistance to mass transfer model

We first applied the overall resistance to mass transfer model on our experimental results. The application of Eq. 6 required knowledge of diffusion parameters (D_w and D_s) for the pesticides studied. Diffusion coefficients in water (D_w) were calculated using the method of [35] from the molar volume of pesticides (SI-4). We chose this method according to the recommendation of the US Environmental Protection Agency and the conclusions of Pintado-Herrera [18]. Experimental D_s values in SR are scarce in the literature, and have been estimated only for a few classes of contaminants (Rusina [19] for PCBs and HAPs, Narvaez Valderrama [17] for PBDE, Pintado-Herrera [18] for emerging contaminants) and unfortunately not determined for pesticides. We therefore opted to estimate D_s values for pesticides by simultaneously fitting the data at the two flow velocities to the overall resistance to mass transfer model. The WBL thickness (δ_w), not available by direct measurement, was defined as an adjustment factor for the model.

To estimate the initial δ_w parameters for the model, we used the approximation of a theoretical WBL control model ($R_s \approx AD_w / \delta_w$) with six pesticides that had $\log K_{sw} > 3.3$ and were considered in WBL control (FNT, CFV, CPM, SPX, DFF, CPE) for both experiments. We obtained δ_w values of 59.6 μm at 5 cm s^{-1} ($\delta_{w5\text{ ini}}$) and 19.1 μm at 20 cm s^{-1} ($\delta_{w20\text{ ini}}$). These values are in the range of typical values (from a few μm to 1 mm) reported by Huckins [28] for SPMD.

We then used R_s and K_{sw} for all pesticides at the two flow velocities ($n = 48$) to calculate more accurate δ_w values (δ_{w5} and δ_{w20}) and D_s values for 23 pesticides according to Eq. 6. Predicted R_s values were fitted simultaneously to the experimental R_s values with adjustable parameters (δ_w values and D_s values) by minimising the sum of the squares of the residuals weighted by the average of the residuals with the “optim” function of R software (version 2.15.2) and a limited memory algorithm for bound constrained optimisation (L-BFGS-B). The initial values of adjustable parameters were $\delta_{w\text{ ini}}$ values and a $\log D_s$ value of $-11 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ for all pesticides (approximated mean value for PAHs and PCBs as initial parameters), and lower and upper bounds were respectively 0 and 1000 mm for δ_w , and -10 and -14 for $\log D_s$.

Predicted R_s values (normalised to 100 cm^2) adjusted to our experimental data were plotted against $\log K_{sw}$ (Figure 5). Estimated δ_w values ($\delta_{w5} = 42.9 \mu\text{m}$ and $\delta_{w20} = 9.8 \mu\text{m}$) were slightly lower than those evaluated initially. Estimated $\log D_s$ for pesticides are given in Table 1.

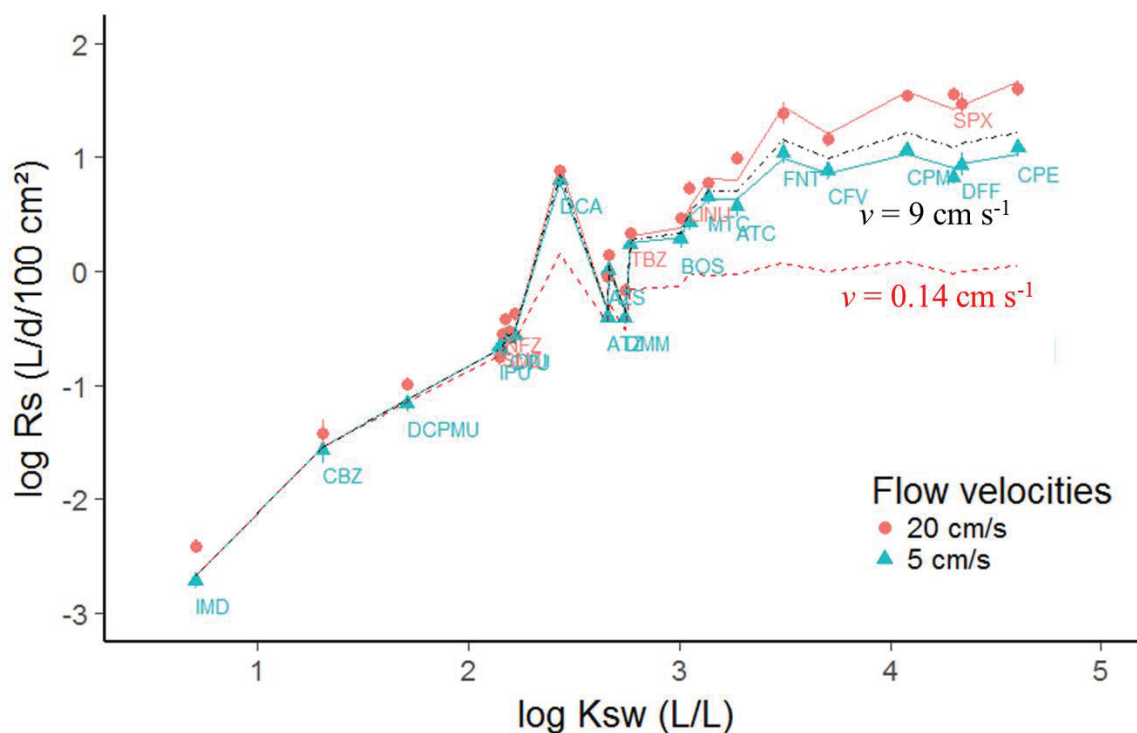


Figure 5. Plot of $\log R_s$ normalised per 100 cm² versus $\log K_{sw}$ in experiments at two flow velocities (5 and 20 cm s⁻¹) with theoretical model (solid lines) and estimated by theoretical model (dotted lines) for other flow velocities (0.14 and 9 cm s⁻¹ with data from Rusina [4]).

Estimated $\log D_s$ values in this study were in the range -12.13 to -10.07 (CPE) m² s⁻¹. The lowest $\log D_s$ for pesticides (-12.13) was for IMD, the most hydrophilic compound studied ($\log K_{ow} = 0.6$) with the lowest affinity for SR ($\log K_{sw} = 0.71$). By contrast, the highest $\log D_s$ was for CPE, the second most hydrophobic pesticide ($\log K_{ow} = 4.7$) with the highest affinity for SR ($\log K_{sw} = 4.60$). The most hydrophobic pesticide, SPX ($\log K_{ow} = 5.5$), also had a high molar volume reported to influence the diffusion of compounds in polymers [19, 36] and resulting in a decreased diffusivity in SR. Other trends of the diffusion coefficients related to chemical structures are illustrated in SI-5 with $\log D_s$ plotted to molar volumes and molar mass.

This is a first evaluation of D_s values for pesticides using calibration data instead of direct measurement. They therefore need to be validated with further experiments. In regard to other experimental values for PAHs and PCBs for another silicone rubber formulation (supplied by Altec) [19], ranging from -9.8 to -11.0 m² s⁻¹; our data seem relevant. In comparison, diffusion coefficient values for the studied pesticides were lower and with a wider range (2 orders of magnitude) than for PCBs and PAHs (1 order of magnitude).

4.6. Modelling of water flow velocity influence on sampling rates

The knowledge of D_s for each pesticide and δ_w values related to flow velocity enabled us to estimate R_s for other hydrodynamic conditions. Also, the change from the material control to the WBL control could be predicted. This model aims at estimating δ_w by a correlation related to a hydrodynamic parameter such as water flow velocity. Such a correlation was proposed by Estoppey [6, 7] for PCBs by *in situ* passive sampler exposures using LDPE and SR plates.

Our estimated δ_w values for two different flow velocities were insufficient to demonstrate such a correlation; we therefore used calibration data for which water flow velocities were estimated to determine complementary δ_w values. The study of Rusina [4] describes calibration experiments for PAHs and PCBs with SR flat plate passive samplers at two flow velocities (Exp A = 0.14 cm s⁻¹ and Exp B = 9 cm s⁻¹), assuming that uptake was controlled by diffusion in the WBL in both cases. We applied the overall resistance to mass transfer model with the available experimental values of D_s for PAHs and PCBs [19]. Experimental and modelled R_s values were graphically reported in SI-6. The estimated δ_w values were $\delta_w_{0.1} = 411.9 \mu\text{m}$ and $\delta_w_9 = 27.1 \mu\text{m}$. In quasi-static hydrodynamics conditions (0.14 cm s⁻¹), the WBL thickness was more than 7 times greater than at 5 cm s⁻¹ in our experiment.

The estimated δ_w values from the two studies ($n = 4$) were plotted against the flow velocities (v) reported in experiments in Figure 6. A power function correlation was observed between δ_w values and v ($n = 4$, $\delta_w = 111.6 v^{-0.71}$, $r^2 = 0.98$). Such a correlation was indirectly demonstrated by Estoppey [6] with power function relations between amounts of PCB accumulated and flow velocity in the range 1.9 to 37.7 cm s⁻¹. They then provided individual linear correlations for 6 PCBs between PRC-based R_s and water flow velocities above 10 cm s⁻¹ for SR: assuming that PCB uptake was under WBL control, the R_s is proportional to $1/\delta_w$, which was indirectly linked to v . Our results confirm that this relationship could also be approximated by a linear correlation above 5 cm s⁻¹ ($n = 3$, $\delta_w = -2.1 v + 51$, $r^2 = 0.93$).

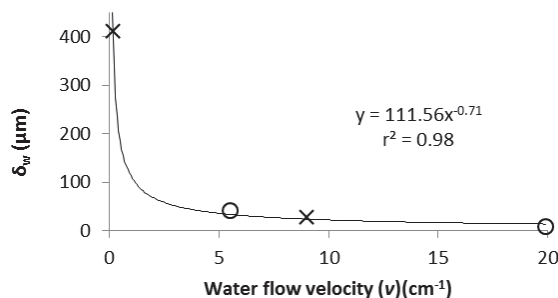


Figure 6. Plot of water boundary layer thickness (δ_w) estimated by theoretical model (Eq. 6) versus water flow velocity (v) from this study (circles) and Rusina [4] (crosses). These results acquired using different SR based passive sampler designs (plate or cylinder) suggest that the effect of flow velocity on the water boundary layer thickness calculated from Eq.6 could be weakly influenced by the geometry of the passive samplers used. Considering the complexity of hydrodynamic conditions near a passive sampler, and the different positions of the passive sampler in the fluid, this approximation yields a simple model that will need to be validated with further data.

In Figure 5, we calculated R_s values for pesticides with SR rods at flow velocities recorded by Rusina [4] (SI-4). At low flow velocity ($v = 0.14 \text{ cm s}^{-1}$), the estimated R_s values for WBL controlled pesticides ($\log K_{sw} > 2.7$) were lower by a mean factor of 10 than those experimentally determined at 5 cm s^{-1} , and the change in transport mechanism occurred at $\log K_{sw}$ around 2.7 instead of 3.3. These extrapolated data could be used to calculate TWACs of pesticides in freshwaters with only a representative field measurement of water flow velocity. Another way to calculate δ_w could be to use an adaptation of the PRCs model with deuterated PAHs or PCBs as described by Booij [34].

5. Conclusion

The calibration data for SR rods, R_s and K_{sw} were determined for 23 pesticides and 13 candidate PRCs in a laboratory calibration system over 14 d at two flow velocities. The results show that an *in situ* exposure duration of 7 d kept the SR rod passive sampler configuration in the linear or curvilinear uptake period for 19 pesticides. A change in transport mechanism from material control to WBL control was observed for a log K_{sw} of around 3.3. The isotropic exchange of candidate PRCs was demonstrated for 5 PRCs at 5 cm s⁻¹. However, the influence of water flow velocity on elimination was not demonstrated. Hence the use of these PRCs was not validated to correct R_s for pesticides with WBL-controlled uptake kinetics.

Considering the PRC results, we propose an alternative method based on the overall resistance to mass transfer model to adjust R_s from laboratory experiments to other hydrodynamic conditions by measuring *in situ* flow velocities. The theoretical model of overall resistance to mass transfer was applied to our experimental data using log D_s values and δ_w as adjustable parameters. The estimated log D_s values ranging from -10.07 to -12.13 m² s⁻¹ for pesticides were consistent with values previously determined for PAHs and PCBs. We demonstrated a power function correlation between δ_w and water velocity using a compilation of data from this study and from Rusina [4]. This correlation is apparently not influenced by passive sampler geometry. Thus the estimation of new R_s required only direct measurements of flow velocity in the deployment location of the SR-based passive sampler. Considering isotropic exchanges, δ_w values could also be estimated with WBL-controlled PRCs (PAHs, PCBs). However, further experiments are required to address isotropic exchange and significant dissipation of PRCs with the SR rod configuration.

6. Acknowledgments

The authors thank Claire Lauvernet (Irstea) for help in R script programming and Matthieu Masson's team (Irstea) for analysis of water. This work was funded by the French National Agency for Water and Aquatic Environments (ONEMA) and the French National Research Agency (ANR) through the PoToMAC project (ANR 2011 CESA 022 02). We thank ATT for English language editing. The authors declare no conflict of interest.

7. References

1. Rabiet M, Margoum C, Gouy V, Carluer N, and Coquery M. 2010. Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment--effect of sampling frequency. *Environ. Pollut.* 158:737-748.
2. Poulhier G, Lissalde S, Charriau A, Buzier R, Delmas F, Gery K, Moreira A, Guibaud G, and Mazzella N. 2014. Can POCIS be used in Water Framework Directive (2000/60/EC) monitoring networks? A study focusing on pesticides in a French agricultural watershed. *Sci. Total Environ.* 497-498:282-292.
3. 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 Anal. Chem.* 8:20-26.
4. Rusina TP, Smedes F, Koblizkova M, and Klanova J. 2010. Calibration of Silicone Rubber Passive Samplers: Experimental and Modeled Relations between Sampling Rate and Compound Properties. *Environ. Sci. Technol.* 44:362-367.
5. Vrana B, Komancova L, and Sobotka J. 2016. Calibration of a passive sampler based on stir bar sorptive extraction for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Talanta.* 152:90-97.
6. Estoppey N, Schopfer A, Omlin J, Esseiva P, Vermeirssen ELM, Delémont O, and De Alencastro LF. 2014. Effect of water velocity on the uptake of polychlorinated biphenyls (PCBs) by silicone rubber (SR) and low-density polyethylene (LDPE) passive samplers: An assessment of the efficiency of performance reference compounds (PRCs) in river-like flow conditions. *Sci. Total Environ.* 499:319-326.
7. Estoppey N, Schopfer A, Fong C, Delemont O, De Alencastro LF, and Esseiva P. 2016. An in-situ assessment of low-density polyethylene and silicone rubber passive samplers using methods with and without performance reference compounds in the context of investigation of polychlorinated biphenyl sources in rivers. *Sci. Total Environ.* 572:794-803
8. Belles A, Alary C, and Mamindy-Pajany Y. 2016. Thickness and material selection of polymeric passive samplers for polycyclic aromatic hydrocarbons in water: Which more strongly affects sampler properties? *Environ. Toxicol. Chem.* 35:1708-1717.
9. Jacquet R, Miege C, Smedes F, Tixier C, Tronczynski J, Togola A, Berho C, Valor I, Llorca J, Barillon B, Marchand P, and 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.
10. Allan IJ, Booij K, Paschke A, Vrana B, Mills GA, and Greenwood R. 2010. Short-term exposure testing of six different passive samplers for the monitoring of hydrophobic contaminants in water. *J. Environ. Monit.* 12:696-703.
11. Schellin M and Popp P. 2007. Application of a polysiloxane-based extraction method combined with large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry of organic compounds in water samples. *J. Chromatogr. A.* 1152:175-183.
12. Ahrens L, Daneshvar A, Lau AE, and Kreuger J. 2015. Characterization of five passive sampling devices for monitoring of pesticides in water. *J. Chromatogr. A.* 1405:1-11.

13. Martin A, Margoum C, Randon J, and Coquery M. 2016. Silicone rubber selection for passive sampling of pesticides in water. *Talanta*. 160:306-313.
14. Heltsley RM. 2004. Novel methods for monitoring chlorinated contaminants in aquatic environments. PhD thesis. Department of environmental and molecular toxicology. North Carolina State University, US.
15. Kwon JH, Wuethrich T, Mayer P, and Escher BI. 2007. Dynamic permeation method to determine partition coefficients of highly hydrophobic chemicals between poly(dimethylsiloxane) and water. *Anal. Chem.* 79:6816-6822.
16. Magner JA, Alsberg TE, and Broman D. 2009. Evaluation of poly(ethylene-co-ninyl acetate-co-carbon monoxide) and polydimethylsiloxane for equilibrium sampling of polar organic contaminants in water. *Environ. Toxicol. Chem.* 28:1874-1880.
17. Narvaez Valderrama JF, Baek K, Molina FJ, and Allan IJ. 2016. Implications of observed PBDE diffusion coefficients in low density polyethylene and silicone rubber. *Environ. Sci.: Processes Impacts*. 18:87-94.
18. Pintado-Herrera MG, Lara-Martin PA, Gonzalez-Mazo E, and Allan IJ. 2016. Determination of silicone rubber and low-density polyethylene diffusion and polymer/water partition coefficients for emerging contaminants. *Environ. Toxicol. Chem.* 35:2162-2172.
19. Rusina TP, Smedes F, and Klanova J. 2010. Diffusion Coefficients of Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Polydimethylsiloxane and Low-Density Polyethylene Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 116:1803-1810.
20. Jonker MTO, van der Heijden SA, Kotte M, and Smedes F. 2015. Quantifying the Effects of Temperature and Salinity on Partitioning of Hydrophobic Organic Chemicals to Silicone Rubber Passive Samplers. *Environ. Sci. Technol.* 49:6791-6799.
21. Booij K, van Bommel R, Mets A, and Dekker R. 2006. Little effect of excessive biofouling on the uptake of organic contaminants by semipermeable membrane devices. *Chemosphere*. 65:2485-2492.
22. Allan IJ, Harman C, Kringstad A, and Bratsberg E. 2010. Effect of sampler material on the uptake of PAHs into passive sampling devices. *Chemosphere*. 79:470-475.
23. Booij K and Smedes F. 2010. An Improved Method for Estimating in Situ Sampling Rates of Nonpolar Passive Samplers. *Environ. Sci. Technol.* 44:6789-6794.
24. O'Brien D, Komarova T, and Mueller JF. 2012. Determination of deployment specific chemical uptake rates for SPMD and PDMS using a passive flow monitor. *Mar. Pollut. Bull.* 64:1005-1011.
25. Greenwood R, Mills G, and Vrana B. 2007. Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring, 1st Edition. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
26. Assoumani A, Margoum C, Chataing S, Guillemain C, and 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. *J. Chromatogr. A*. 1333:1-8.
27. Emelogu ES, Pollard P, Robinson CD, Webster L, McKenzie C, Napier F, Steven L, and Moffat CF. 2013. Identification of selected organic contaminants in streams associated with agricultural activities and comparison between autosampling and silicone rubber passive sampling. *Sci. Total Environ.* 445:261-272.

28. Huckins JN, Petty JD, and Booij K. 2006. *Monitors of Organic Chemicals in the Environment*. Springer, New York, NY, USA.
29. Allan IJ, Harman C, Ranneklev SB, Thomas KV, and Grung M. 2013. Passive sampling for target and nontarget analyses of moderately polar and nonpolar substances in water. *Environ. Toxicol. Chem.* 32:1718-1726.
30. Thompson JM, Hsieh C-H, and Luthy RG. 2015. Modeling Uptake of Hydrophobic Organic Contaminants into Polyethylene Passive Samplers. *Environ. Sci. Technol.* 49:2270-2277.
31. Rusina TP, Smedes F, Klanova J, Booij K, and Holoubek I. 2007. Polymer selection for passive sampling: a comparison of critical properties. *Chemosphere.* 68:1344-1351.
32. Allan IJ, Booij K, Paschke A, Vrana B, Mills GA, and Greenwood R. 2009. Field Performance of Seven Passive Sampling Devices for Monitoring of Hydrophobic Substances. *Environ. Sci. Technol.* 43:5383-5390.
33. 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.* 109:61-73.
34. Booij K, Smedes F, and van Weerlee EM. 2002. Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere.* 46:1157-1161.
35. Hayduk W and Laudie H. 1974. Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. *AIChE Journal.* 20:611-615.
36. ter Laak TL, Busser FJ, and Hermens JL. 2008. Poly(dimethylsiloxane) as passive sampler material for hydrophobic chemicals: effect of chemical properties and sampler characteristics on partitioning and equilibration times. *Anal. Chem.* 80:3859-3866.

IV.1.3 Supplementary information n°3

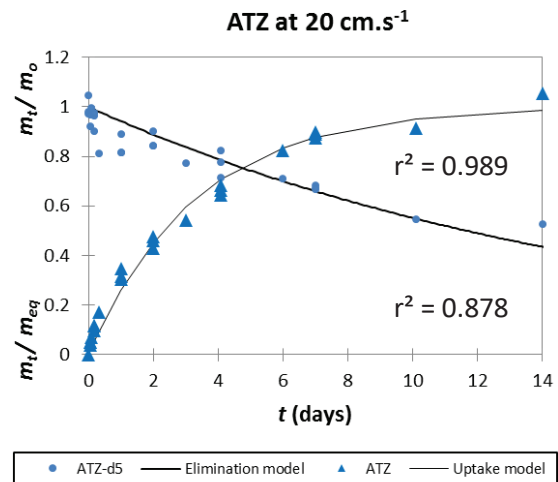
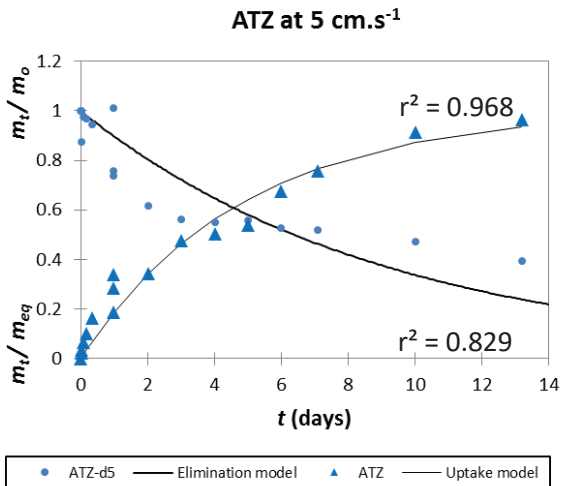
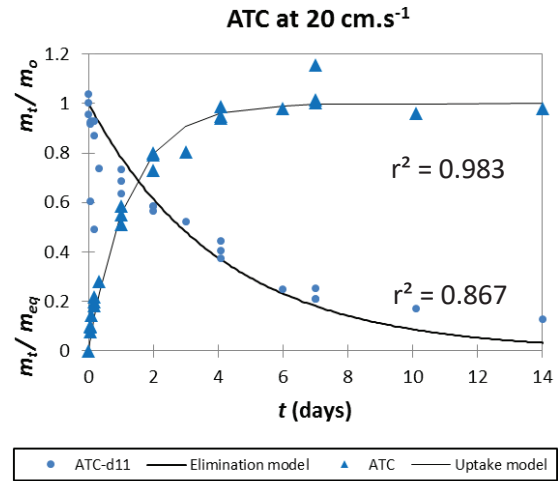
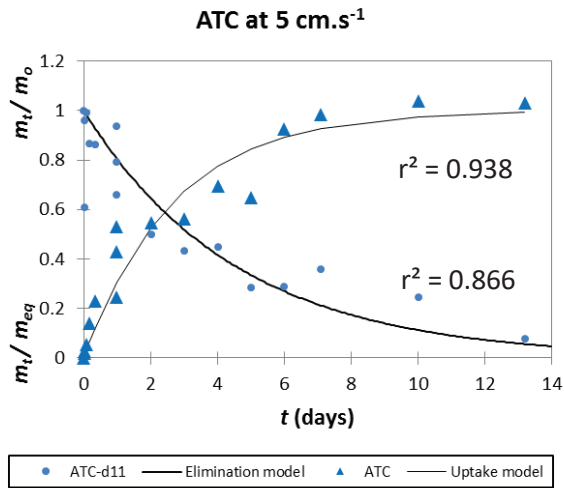
SI-1. Pesticide parameters for UHPLC-MS/MS analysis.

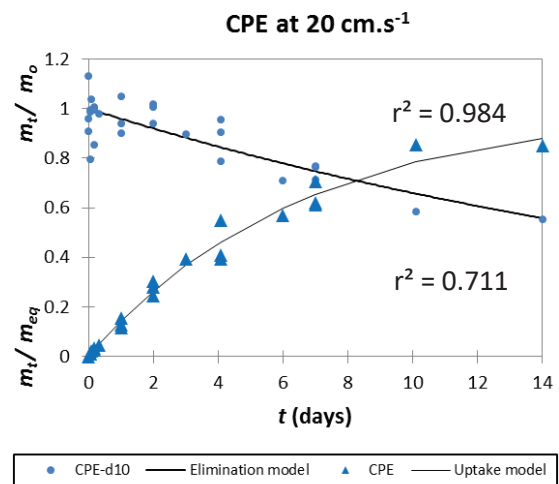
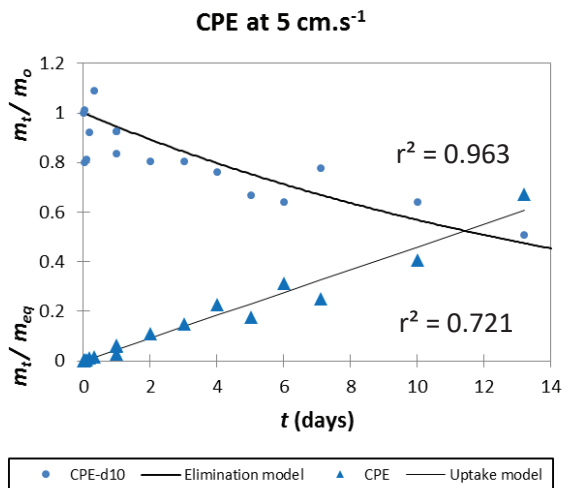
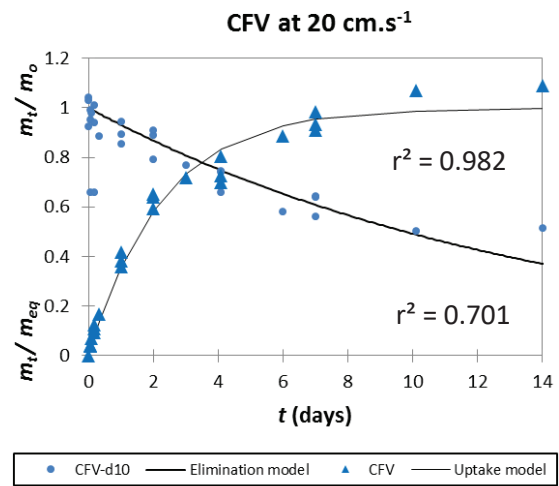
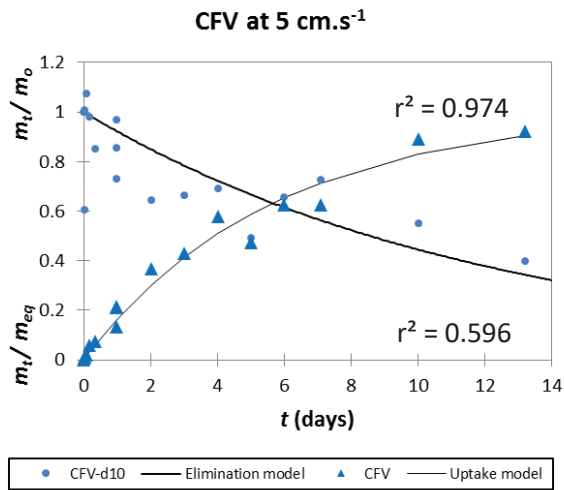
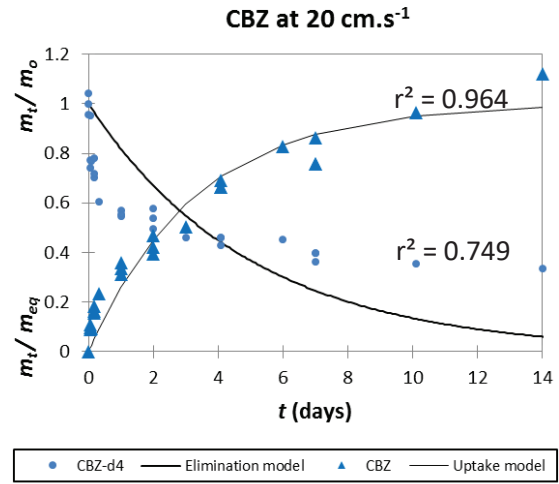
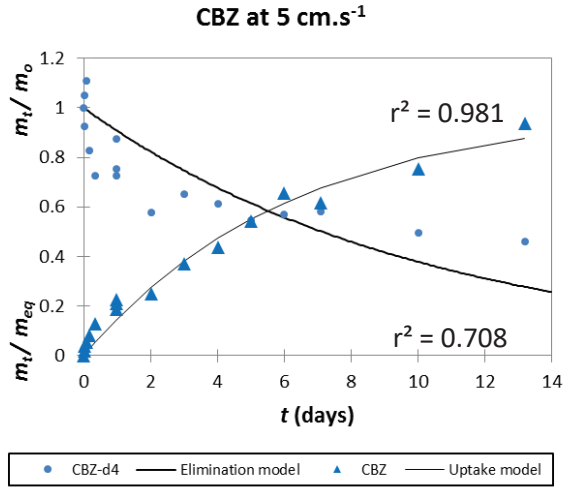
Compound	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Quantification transitions (m/z)	Declustering potential (V)	Collision energy (V)	Collision exit potential (V)
ATC	0.40	269.9 > 224.2 ;	31	15	16
		269.9 > 148.1	31	27	14
ATZ	0.10	215.9 > 174.1 ;	66	25	16
		215.9 > 104.1	66	41	8
AZS	0.02	404 > 372 ;	61	33	26
		404 > 344	61	35	28
BOS	0.20	343 > 307 ;	81	25	28
		343 > 140	81	29	8
CBZ	0.02	192 > 160 ;	56	25	16
		192 > 132	56	41	24
CFV	0.16	359 > 155 ;	76	17	20
		359 > 99	76	43	8
CPE	0.40	352 > 200 ;	45	30	38
		350 > 97	61	55	4
CPM	0.40	322 > 125 ;	71	29	22
		322 > 290	71	23	54
CTU	0.40	213 > 72 ;	51	25	12
		213 > 140	51	37	6
DCA	0.40	162 > 127 ;	51	31	24
		162 > 74	51	73	14
DCPMU	0.16	219 > 162 ;	66	21	26
		219 > 127	66	37	22
DFF	0.40	395 > 266 ;	86	35	28
		395 > 246	86	47	40
DIU	0.40	233 > 72 ;	46	51	6
		233 > 46	46	37	8
DMM	0.16	388 > 301 ;	76	31	36
		388 > 165	76	43	28
FNT	4.00	278 > 125 ;	71	29	22
		278 > 109	71	25	16
IMD	0.10	256 > 209.1 ;	61	23	38
		256 > 175.1	61	27	12
IPU	0.16	207 > 72 ;	51	37	8
		207 > 165	51	19	28
LINU	0.16	249 > 160 ;	61	25	32
		249 > 182	61	19	12
MTC	0.04	284.1 > 252.2 ;	46	21	20
		284.1 > 176.2	46	37	4
NFZ	0.40	304 > 284 ;	101	35	26
		304 > 88	101	61	16
PCM	1.60	284 > 256	76	25	46
SMZ	0.02	202.1 > 132.2 ;	56	29	10
		202.1 > 124.1	56	27	10
SPX	0.16	298 > 144 ;	51	31	8
		298 > 100	51	45	18
TBZ	0.16	308 > 70 ;	76	51	12
		308 > 125	76	57	12
ATC-d11	0.40	281.1 > 235.1 ;	31	13	20
		281.1 > 159.1	31	29	12

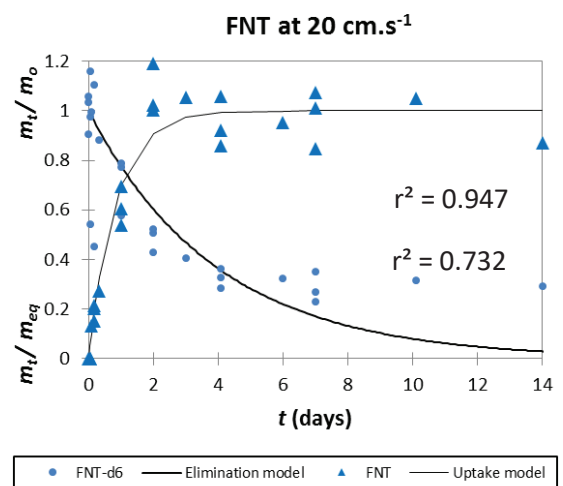
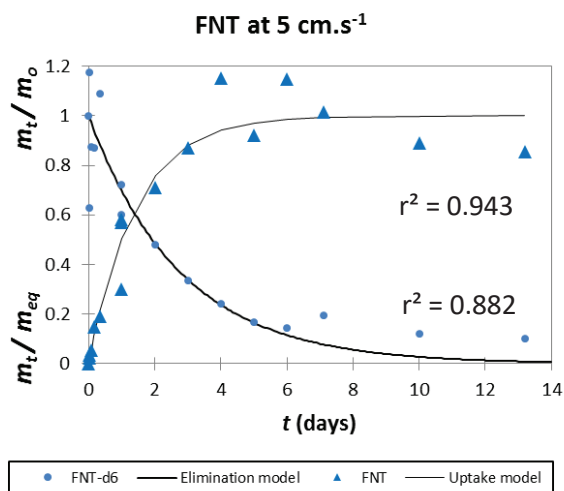
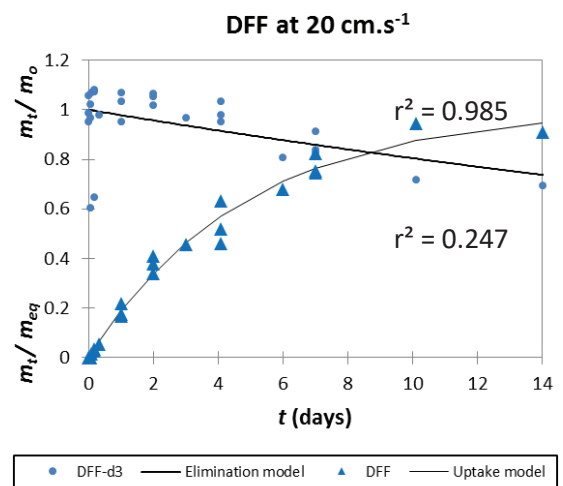
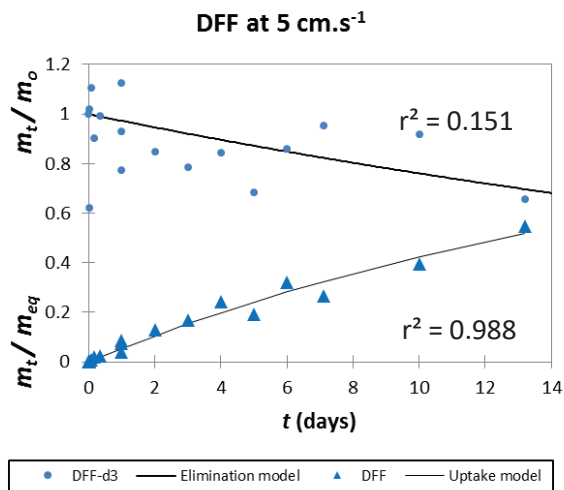
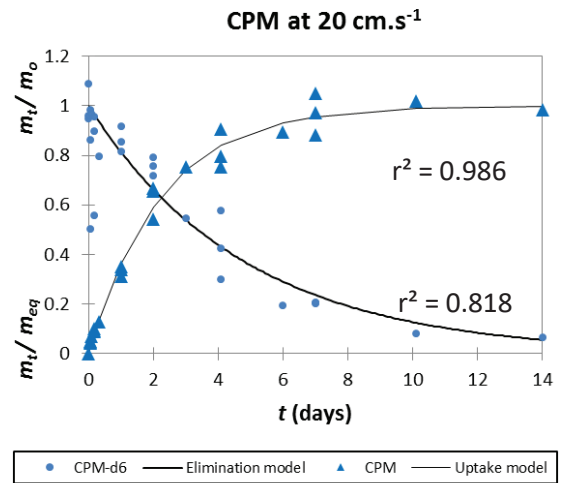
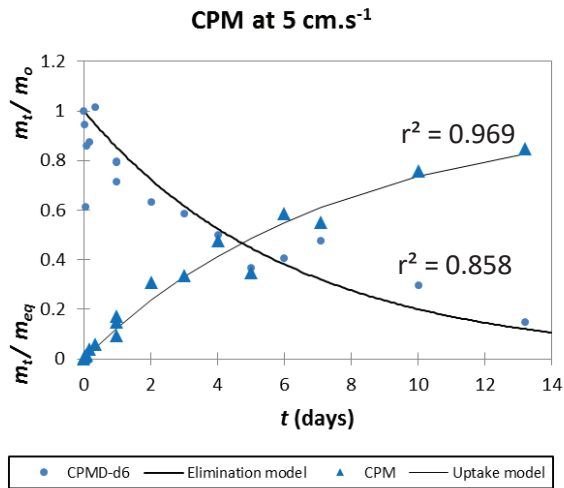
Chapitre IV. Détermination de concentrations en pesticides à travers diverses applications

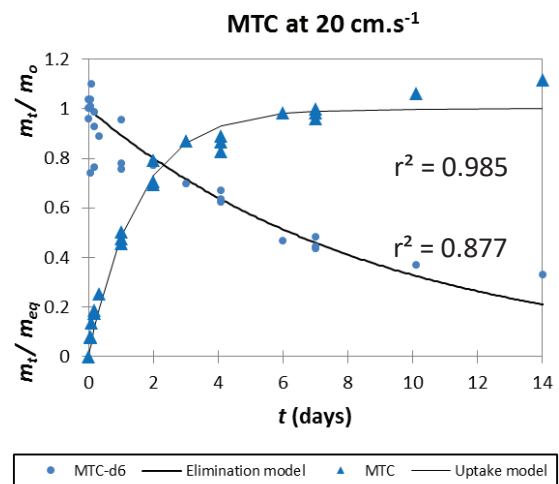
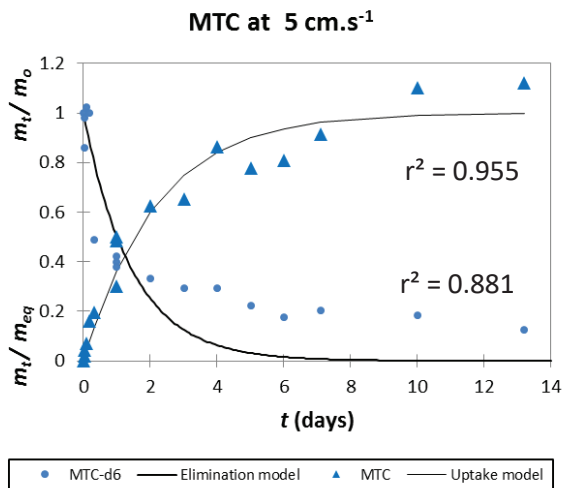
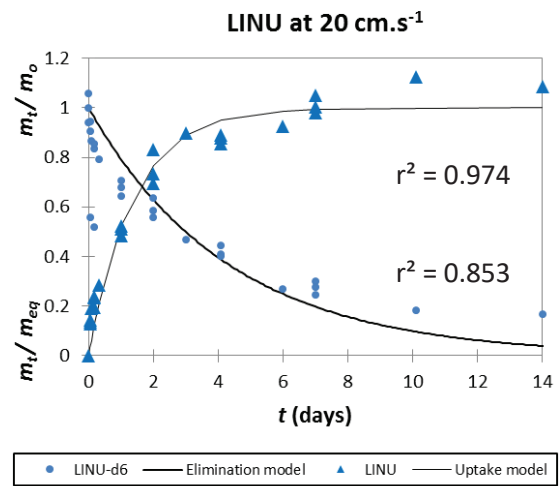
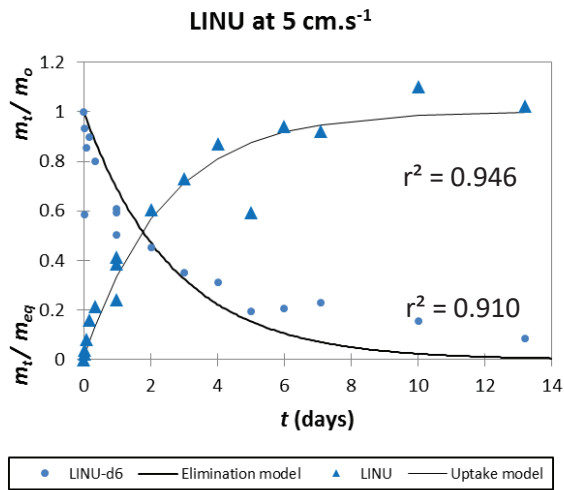
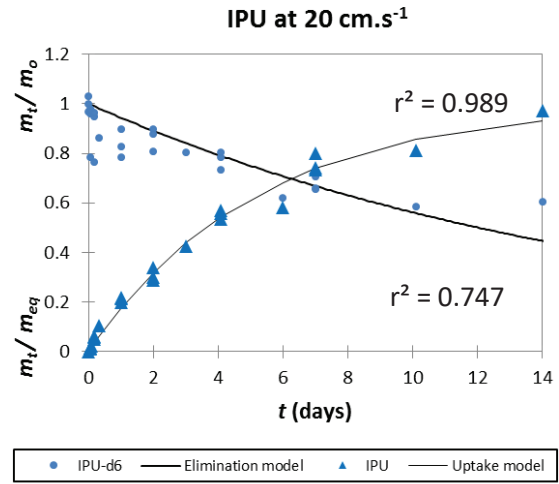
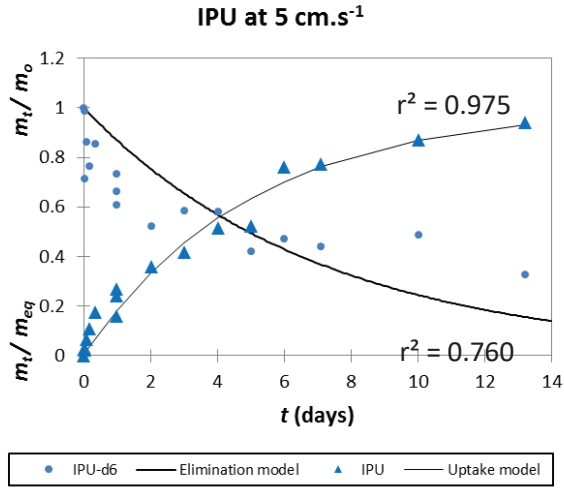
ATZ-d5	0.10	221.06 > 179.1 ;	46	27	18
		221.06 > 101.1	46	35	18
CBZ-d4	0.02	196 > 164.1 ;	61	29	12
		196 > 138.1	61	41	8
CFV-d10	0.16	369.1 > 165.2 ;	56	19	10
		369.1 > 101.2	56	45	10
CPE-d10	0.40	360 > 199 ;	66	29	14
		360 > 163	66	21	14
CPM-d6	0.40	328 > 131.2 ;	66	31	8
		328 > 292.9	66	23	22
DFZ-d3	0.40	398 > 268 ;	76	31	16
		398 > 248	76	49	20
DIU d6	0.40	239 > 78 ;	66	43	14
		239 > 52	66	37	10
FNT-d6	4.00	284 > 131 ;	61	27	18
		284 > 249	61	25	12
IPU-d6	0.16	213.1 > 78.3 ;	66	27	24
		213.1 > 171.2	66	21	10
LINU-d6	0.16	255 > 159.9 ;	56	25	8
		255 > 185	56	21	14
MTC-d6	0.04	290.1 > 258.1 ;	65	21	22
		290.1 > 182.2	65	35	32
SMZ-d5	0.02	207 > 129.1 ;	71	29	6
		207 > 137.1	71	27	8
TBZ-d6	0.16	314 > 72 ;	81	77	12
		314 > 125	81	53	10

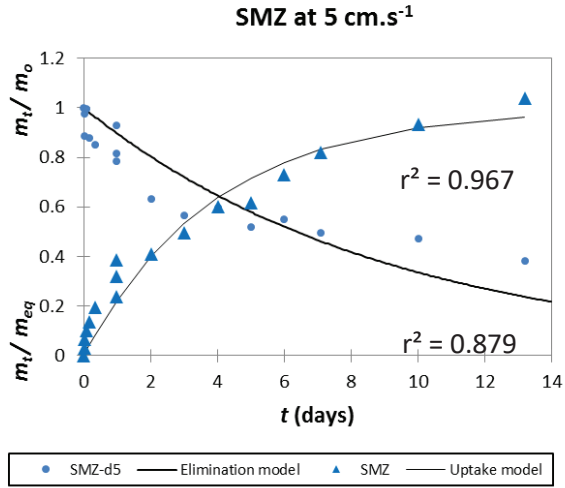
SI-2. Uptake of pesticides and release of corresponding deuterated pesticide (candidate PRCs) by the silicone rods (SRs) at two flow velocities (5 and 20 cm·s⁻¹). Accumulated mass (*m*) is plotted relative to the initial mass for the release (*m*₀) and to the predicted equilibrium mass for the uptake (*m*_{eq}).



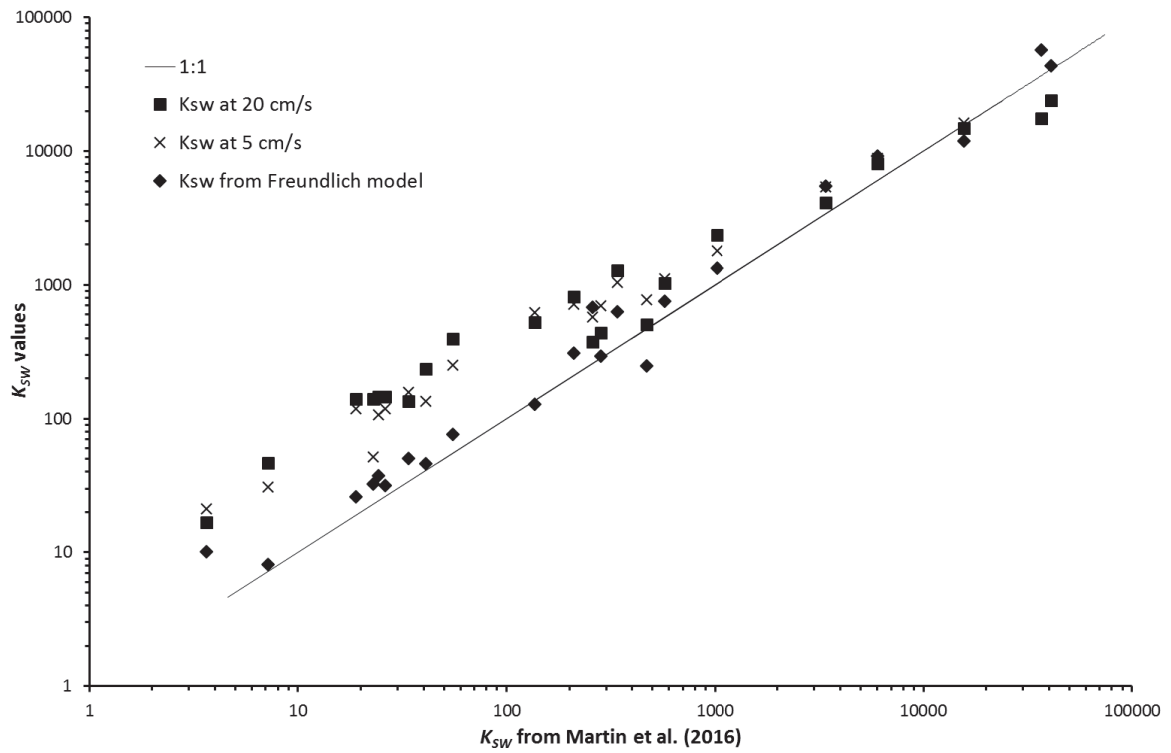








SI-3. Plot of K_{sw} values from the experiments at two flow velocities (Eq.7) and estimated by the Freundlich model ($K_{sw} = K_f C_w eq^{1/n-1}$ with parameters from Martin et al. [1]) at the concentration of this experiment against K_{sw} estimated in Martin et al. [1].



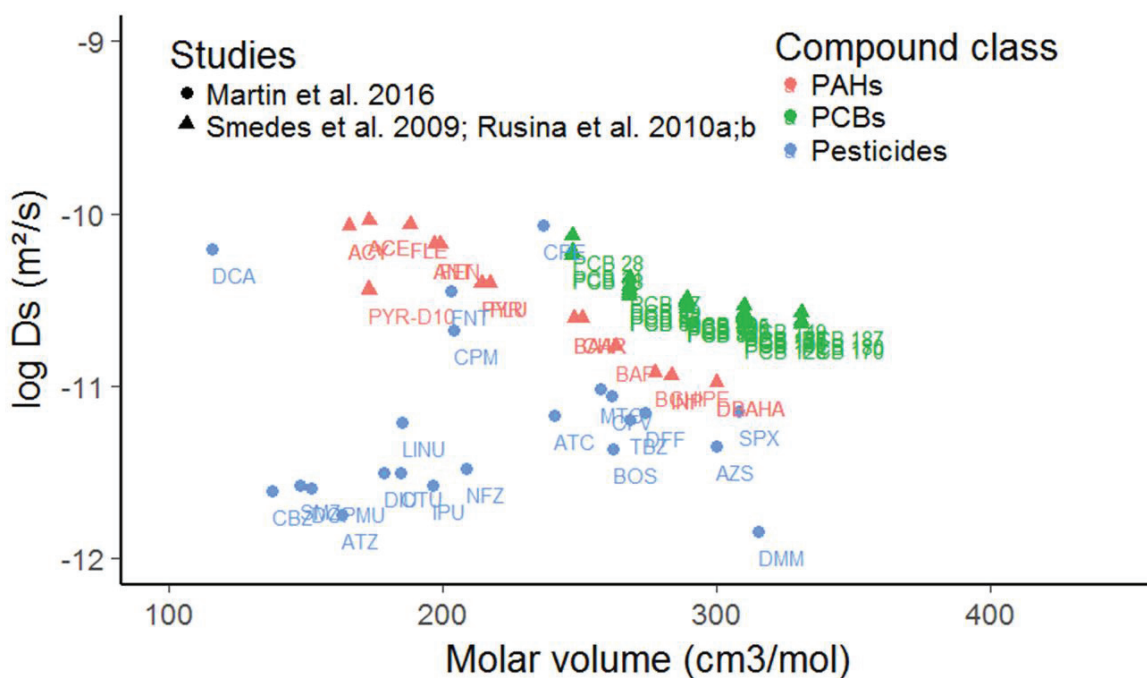
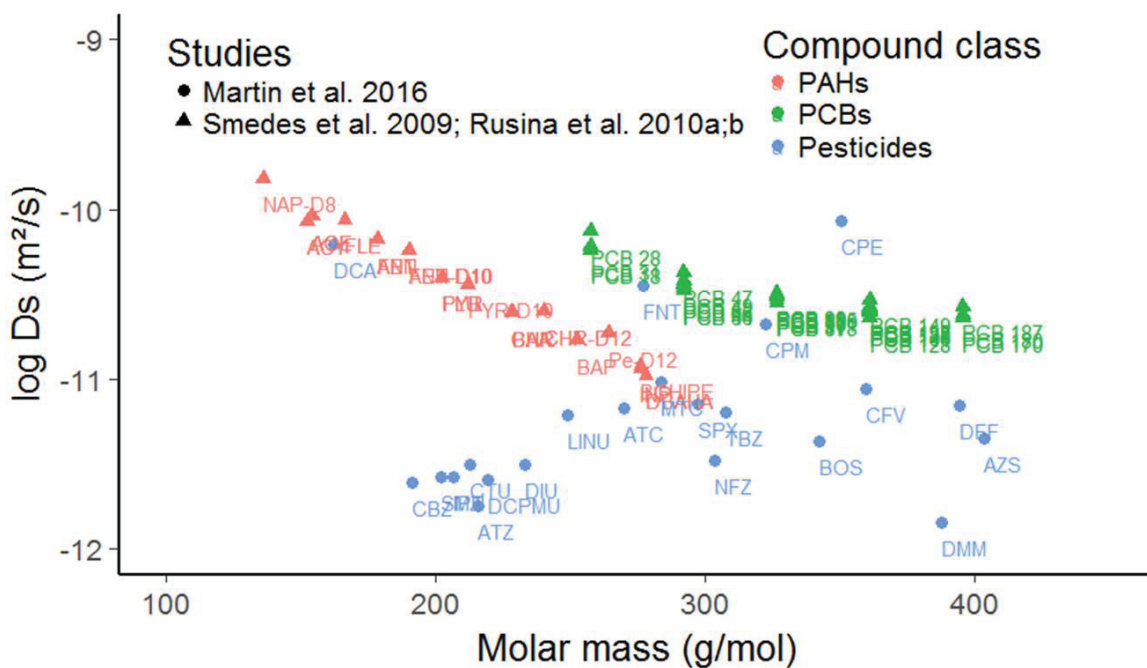
SI-4. Molecular properties (M , V_m , $\text{Log } D_w$) of pesticides and predicted calibration data (sampling rate, R_s at 0.14 and 9 cm s⁻¹).

Pesticide	M^a (g mol ⁻¹)	V_m^a (cm ³ mol ⁻¹)	$\text{Log } D_w^b$ (m ² s ⁻¹)	R_s (L j ⁻¹ 100 cm ⁻²)	
				0.14 cm.s ⁻¹	9 cm.s ⁻¹
ATC	269.8	240.9	-9.28	0.95	5.07
ATZ	215.7	163.1	-9.18	0.35	0.46
AZS	403.4	300.1	-9.34	0.53	1.1
BOS	342.2	262.1	-9.3	0.74	2.18
CBZ	191.2	137.5	-9.14	0.03	0.03
CFV	359.6	261.8	-9.30	1.00	9.81
CPE	350.6	236.8	-9.28	1.11	16.72
CPM	322.5	203.8	-9.24	1.20	16.37
CTU	212.7	184.5	-9.21	0.23	0.28
DCA	162.0	115.6	-9.09	1.44	7.09
DCPMU	219.1	152.1	-9.16	0.07	0.07
DFE	394.3	274.0	-9.31	1.01	13.15
DIU	233.1	178.6	-9.21	0.25	0.3
DMM	387.9	315.1	-9.35	0.31	0.44
FNT	277.2	202.8	-9.24	1.19	14.33
IMD	255.7	160.1	-9.18	0.0022	0.0022
IPU	206.3	196.3	-9.23	0.18	0.21
LINU	249.1	185.2	-9.21	0.97	3.29
MTC	283.8	257.8	-9.30	0.93	5.14
NFZ	303.7	208.8	-9.24	0.23	0.28
PCM	284.1	189.1	-9.22	-	-
SMZ	201.7	147.9	-9.16	0.19	0.22
SPX	297.5	308.2	-9.34	0.94	12.29
TBZ	307.8	268.1	-9.31	0.70	1.90

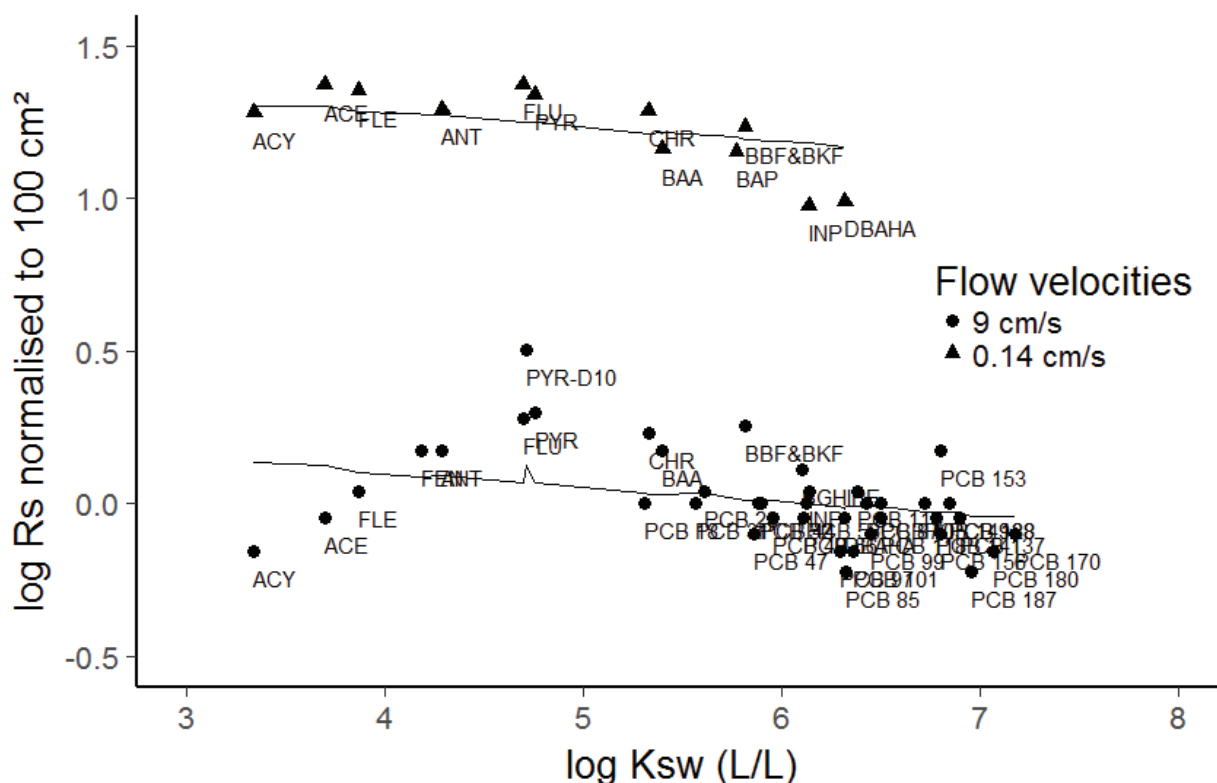
^a Predicted by ACD/Labs: <http://www.chemspider.com>

^b Calculated from Hayduk and Laudie (1974)

SI-5. Plot of $\log D_s$ versus molar mass (M) and molar volume (V_m) for PAHs and PCBs (experimental values from Rusina et al. [2]) and for pesticides (estimated from this study).



SI-6. Plot of $\log R_s$ normalised per 100 cm² versus $\log K_{sw}$ at two flow velocities for PCBs and PAHs from Rusina et al. [3] and application of the theoretical model (solid lines) (Eq. 7).



References

- [1] Martin A, Margoum C, Randon J, Coquery M. 2016. Silicone rubber selection for passive sampling of pesticides in water. *Talanta* 160:306-313.
- [2] Rusina TP, Smedes F, Klanova J. 2010. Diffusion Coefficients of Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Polydimethylsiloxane and Low-Density Polyethylene Polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 116:1803-1810.
- [3] Rusina TP, Smedes F, Koblizkova M, Klanova J. 2010. Calibration of silicone rubber passive samplers: experimental and modeled relations between sampling rate and compound properties. *Environmental Science & Technology* 44:362-367.

IV.2 Calibration *in situ* des TS et comparaison avec la calibration en laboratoire

IV.2.1 Caractérisation du milieu pendant l'exposition des EP

Pendant la semaine de calibration *in situ*, une augmentation du débit due à un évènement pluvieux sur le bassin s'est produite. Le débit de la rivière Ardières à Beaujeu en amont de Pizay (station U4505010 (HYDRO)) et l'intensité des précipitations mesurées sur un point central du bassin versant (BDOH) sont reportées pour la période d'exposition dans la Figure 36. Le débit de base sur la semaine d'exposition est d'environ $0,18 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. La valeur maximale du débit de $0,53 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ a été atteinte au cours de la première journée d'exposition des TS.

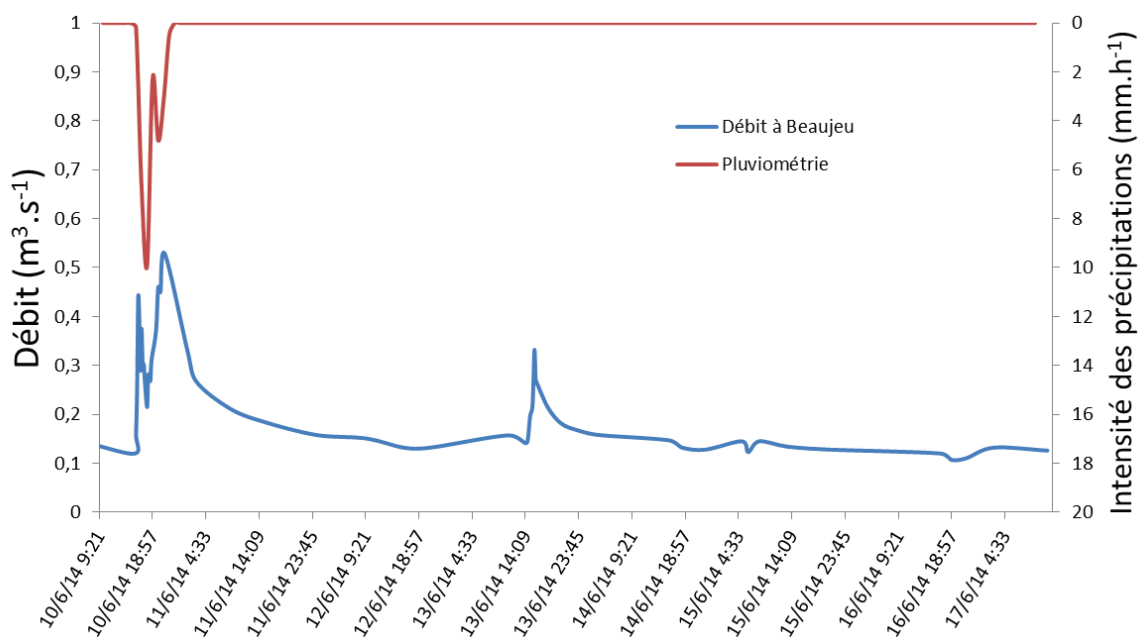


Figure 36 : Mesure du débit dans l'Ardières (station Beaujeu (HYDRO)) et de l'intensité des précipitations (BDOH) pendant la semaine de calibration *in situ* des TS.

Les principales données physico-chimiques qui caractérisent le milieu d'exposition pendant la période de calibration sont regroupées dans le Tableau 20 (Cf. §V.1.2). Des mesures de vitesse de courant ont été faites dans le cours d'eau à proximité des cagettes à l'aide d'un courantmètre. Les variations de débit ont engendré une fluctuation importante de la vitesse de courant aux abords de la cagette (de 5 à $25 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) au cours de la semaine. Quelques mesures de vitesse du courant réalisées à l'intérieur de la cagette, lorsque la vitesse extérieure était la plus élevée, ont permis de vérifier que la cagette réduisait la vitesse de courant d'un facteur 2.

Au cours de cette calibration *in situ*, 18 pesticides ont été quantifiés dans les échantillons aqueux prélevés parmi les 26 recherchés (BOS et IMD non recherchés). Un pic de concentration en pesticides dans l'eau est observé le premier jour, en accord avec le débit plus fort de l'Ardières, pour 13 des 18 pesticides quantifiés (i.e. exemple de NFZ, DIU, CPM et DMM en Figure 37). Des études précédentes menées sur la Morcille, un affluent de l'Ardières (Rabiet et al., 2008, 2010), ont montré l'importance des crues sur l'augmentation

des niveaux de concentrations en pesticides dans les cours d'eau de petits bassins versants viticoles (Cf. §I.1.2.5). Les fluctuations des concentrations journalières en pesticides observées durant la semaine d'expérimentation sont en accord avec ces études. Seul l'ATZ a une concentration stable et faible sur la durée d'exposition (environ $2,5 \text{ ng.L}^{-1}$), ce qui s'explique par sa rémanence dans les sols car il est interdit d'utilisation depuis 2003. Les quatre pesticides restants ont des concentrations plus fluctuantes. Le CPE est ainsi quantifié uniquement au 2^{ème} et 3^{ème} jour, la DCA et le FLZ sont uniquement quantifiés sur trois jours (2^{ème}, 3^{ème} et 4^{ème} jour) et la concentration en diméthomorphe (DMM) est très fluctuante sur la durée de calibration avec trois augmentations successives de la concentration (Figure 37).

IV.2.2 Cinétique d'accumulation *in situ* sur les TS

Au cours de cette calibration *in situ* 16 pesticides ont été accumulés par les TS parmi les 28 recherchés. Le FLZ et la DCA ne sont pas accumulés sur les TS. Les cinétiques d'accumulation au cours de la calibration ont été suivies pour ces pesticides. Les résultats sont exprimés en masse de composés accumulés au cours du temps. Les résultats complets des concentrations en pesticides pour les TS exposées à l'intérieur et à l'extérieur de la cagette dans des ballotins avec en parallèle les concentrations en pesticides dans les échantillons ponctuels sont disponibles en Annexe 10 et les résultats de quatre pesticides (NFZ, DIU, CPM et DMM) sont reportés en Figure 37. Trois types d'accumulation ont été observés pour les 16 pesticides quantifiés en se basant sur les cinétiques à l'intérieur des cagettes. Ce classement est principalement basé sur les caractéristiques cinétiques de l'accumulation pour une variation des concentrations dans l'eau similaire :

- (I) une accumulation rapide des composés avec un maximum atteint dès le premier jour, suivie d'une faible et lente désorption (DCPMU, DIU, SMZ, TBZ) ;
- (II) une accumulation progressive des composés, suivie d'une stagnation ou d'une très faible désorption au 6^{ème}-7^{ème} jour (AZS, CBZ, NFZ, NFZD, PCM) ;
- (III) une accumulation des composés avec un maximum décalé dans le temps (maximum atteint entre le 2^{ème} et 5^{ème} jour), suivi d'une faible désorption (CPM, DFF, MTC, SPX, TBZ).

Certaines données pour le DCPMU sont manquantes car la masse accumulée était proche de la LQ analytique, mais ce composé a tout de même été classé dans le type I. Le TBZ est classé dans le type I et/ou le type III, car sa cinétique est proche du type I mais le maximum d'accumulation est décalé au 2^{ème} jour. Le classement dans un type d'accumulation pour l'ATZ, le CPE, et le DMM est impossible car la variation de la concentration dans l'eau est différente des autres composés (concentration stable pour l'ATZ et plusieurs pics de contamination pour le CPE et le DMM). Néanmoins, pour ces trois composés aucune désorption de la TS n'est observée au cours de la calibration.

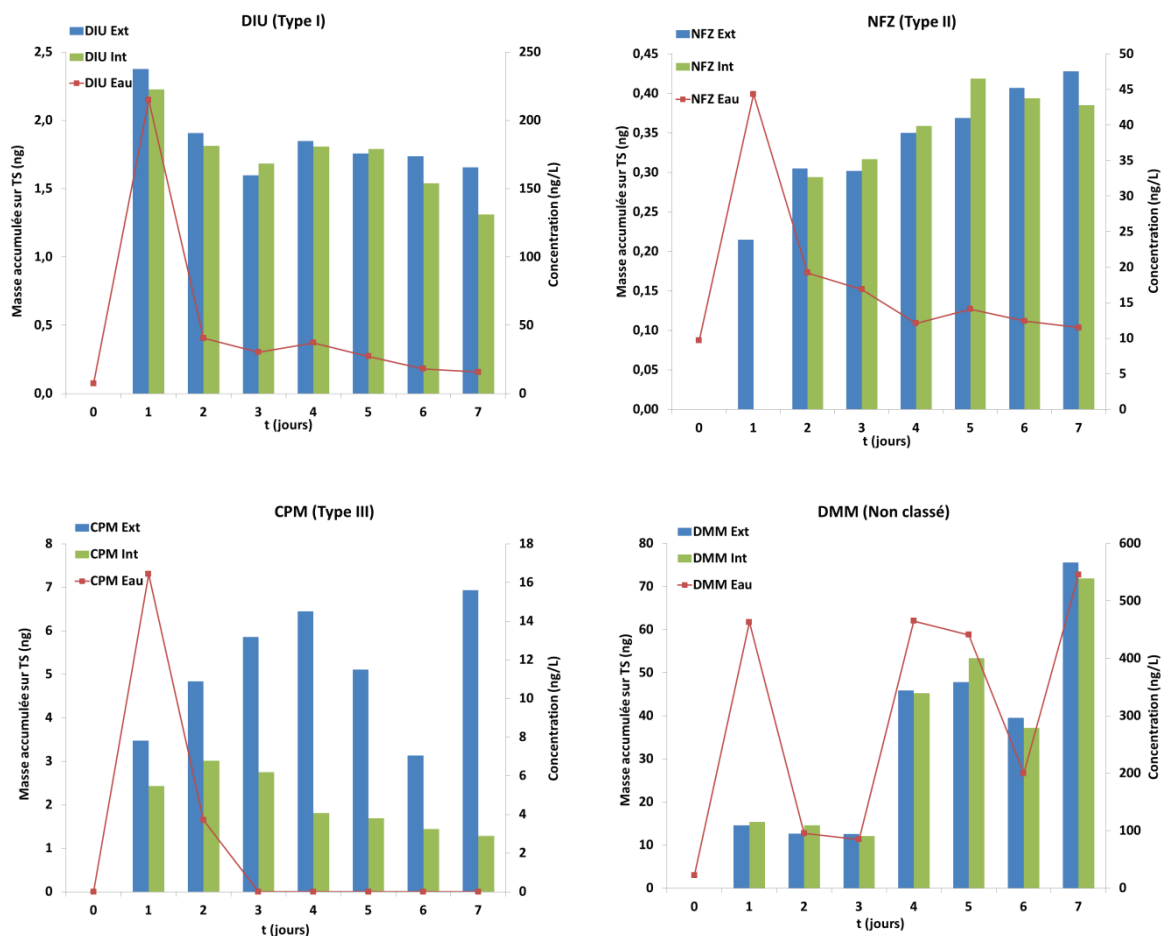


Figure 37 : Accumulation des pesticides sur les TS (représentée par des barres) de 1 à 7 jours d'exposition, à l'intérieur et à l'extérieur des cagettes pour 4 pesticides aux comportements différents (Type I, II, III ou non classé), et concentrations ponctuelles dans l'eau (représentée par les points) mesurées à chaque retrait de TS.

IV.2.3 Détermination des constantes de calibration *in situ*

Les paramètres de calibration $R_{S_{in situ}}$ et $K_{sw, in situ}$ ont été déterminés pour 16 pesticides quantifiés sur TS. Ils ont été calculés de la même manière que pour la calibration en laboratoire (Cf. §II.4.2), en normalisant la concentration en pesticides dans le silicone (C_s) à chaque temps d'exposition par la moyenne des concentrations des échantillons ponctuels (C_w moyen) à chaque temps d'exposition (C_s/C_w moyen) (Cf. représentation graphique en Annexe 10 pour la cinétique en extérieur de cagette). Les paramètres de calibration obtenus sont regroupés dans le Tableau 15 avec les $t_{1/2}$ calculés et le régime d'accumulation pour 7 jours d'exposition en intérieur et en extérieur des cagettes.

La modélisation de l'accumulation des 16 pesticides dans la TS selon l'Éq. 16 est moins adaptée pour la calibration *in situ* ($0,68 < R^2 < 0,99$) que pour la calibration en laboratoire (Cf. §IV.1.2). Ce biais est lié à la variation importante de la concentration en pesticides au cours de temps. Ces variations non contrôlables sont le principal défaut de la calibration *in situ* (Cf. §I.2.8.2). En conséquence, les paramètres de calibration *in situ* avec un $R^2 < 0,90$ ont été exclus du Tableau 15 (CPE, CPM, DCPMU et DMM en extérieur de cagette et CPE, CPM, DCPMU, DMM et SPX en intérieur de cagette). Le CPE, le CPM et

le DCPMU sont exclus dans les deux conditions d'exposition car des données non quantifiées ($< LQ$) dans la phase aqueuse (CPE et CPM) ou dans la TS (DCPMU) ne permettent pas de déterminer les paramètres de calibration, ce qui constitue le second inconvénient majeur des calibrations *in situ*.

De manière générale, les cinétiques *in situ* sont plus rapides que celles en laboratoire. Une majorité de régimes d'accumulation sont à l'équilibre, 10 sur 13 composés en extérieur de cage et 6 sur 12 en intérieur de cage. Les autres régimes d'accumulation sont de type pseudo-linéaire (PL) et aucun profil d'accumulation linéaire n'a été observé pour 7 jours d'exposition.

Ces cinétiques proches de l'équilibre permettent de comparer les coefficients de partage déterminés entre la calibration en laboratoire et *in situ*. La comparaison des coefficients de partage révèle un état d'équilibre différent pour les 15 autres pesticides entre l'expérimentation *in situ* et la calibration en laboratoire (Cf. §IV.1.3). Les K_{sw} varient d'un facteur 0,4 à 2,5. Il est possible que les caractéristiques de l'eau entre *in situ* et laboratoire (Ardières ou eau du robinet) aient un impact sur l'état d'équilibre entre les pesticides et l'EP.

Seules les paramètres cinétiques de calibration déterminés pour l'ATZ peuvent être comparés rigoureusement aux données de calibration en laboratoire car la concentration dans le milieu aquatique était relativement stable. Pour l'ATZ à 5 cm.s^{-1} , une comparaison des paramètres déterminés en laboratoire aux paramètres *in situ* met en évidence une différence significative pour la détermination du K_{sw} ($p = 0,03$) et du R_s ($p = 2 \times 10^{-4}$) mais cette différence est non significative sur la constante d'élimination calculé $k_{e,calc}$ ($p = 0,09$). La détermination des paramètres cinétiques dans les deux expérimentations est donc différente mais ce constat est à nuancer car les $k_{e,calc}$ sont équivalents. Le paramètre de calibration qui génère une différence sur le calcul de concentration dans le milieu aquatique est donc le K_{sw} hors du terme exponentiel de l'Éq. 16 qui définit l'atteinte de l'équilibre. Pour l'ATZ, composé hydrophile dont la cinétique d'accumulation est contrôlée par la membrane (MC), on peut conclure que les cinétiques d'accumulation ne sont pas différentes en laboratoire et en milieu naturel mais que les conditions d'équilibre sont différentes.

Etant donné qu'il n'est pas rigoureux de comparer les paramètres cinétiques de calibration pour les autres pesticides, car la concentration en pesticides dans le milieu n'est pas stable, nous avons profité de la variation de concentration observée pour discuter de la réponse d'une TS à un pic de contamination.

Tableau 15 : Paramètres cinétiques et régime d'accumulation sur les TS exposées en intérieur et extérieur de cagette dans des ballotins pour les calibrations *in situ* pour les 16 pesticides quantifiés (Eq = équilibre ; PL = pseudo-linéaire ; L = linéaire).

Composés	Rs (mL.j ⁻¹)		σ Rs (mL.j ⁻¹)		Log K _{sw}		σ Log K _{sw}		k _{e,calc} (j ⁻¹)		σ k _{e,calc} (j ⁻¹)		t _{1/2} (j)		Régime à 7 jours	
	Int	Ext	Int	Ext	Int	Ext	Int	Ext	Int	Ext	Int	Ext	Int	Ext	Int	Ext
ATZ	19	19	1	2	2,67	2,64	0,02	0,02	0,31	0,33	0,03	0,04	2,24	2,08	PL	PL
AZS	42	38	3	6	2,84	2,94	0,02	0,05	0,45	0,33	0,04	0,07	1,53	2,09	PL	Eq
CBZ	1,6	1,2	0,3	0,2	1,42	1,45	0,04	0,07	0,5	0,31	0,1	0,08	1,49	2,20	PL	Eq
CPE	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
CPM	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
DCPMU	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
DFF	250	500	30	100	3,63	3,97	0,03	0,06	0,4	0,4	0,1	0,1	1,57	1,69	Eq	Eq
DIU	26	22	5	5	2,32	2,37	0,02	0,03	0,9	0,7	0,2	0,2	0,73	0,99	Eq	Eq
DMM	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
MTC	90	120	10	20	3,12	3,26	0,03	0,03	0,48	0,50	0,08	0,1	1,44	1,39	Eq	Eq
NFZ	8	7	1	1	2,29	2,33	0,03	0,05	0,30	0,25	0,04	0,04	2,34	2,80	PL	PL
NFZD	1,7	1,4	0,1	0,2	1,47	1,46	0,02	0,03	0,44	0,38	0,04	0,06	1,58	1,83	PL	Eq
PCM	140	190	10	20	3,42	3,56	0,02	0,03	0,41	0,40	0,04	0,06	1,68	1,74	Eq	Eq
SMZ	22	20	4	6	2,13	2,12	0,02	0,02	1,2	1,1	0,2	0,3	0,57	0,61	Eq	Eq
SPX	/	580	/	100	/	3,81	/	0,04	/	0,68	/	0,2	/	1,02	/	Eq
TBZ	150	110	30	20	2,99	3,09	0,02	0,02	1,2	0,64	0,2	0,1	0,59	1,09	Eq	Eq

IV.2.4 Réponse théorique et expérimentale d'un EP à un pic de contamination

Au vu des conditions expérimentales particulières survenues lors de la calibration *in situ*, nous pouvons évaluer la réponse théorique et expérimentale d'un EP à un pic de contamination. La modélisation de la réponse d'un EP à un pic de concentration a été décrite par Hawker (2010) en considérant l'atteinte d'un état d'équilibre. Ainsi, la réponse attendue pour un événement comme celui rencontré au cours de la calibration *in situ* est décrite dans la Figure 38a.

D'autres travaux de modélisation de l'accumulation par compartiment (membrane et phase réceptrice) ont été entrepris pour mieux comprendre les paramètres cinétiques contrôlant l'accumulation sur des EP tels que dans le cas du POCIS (Belles, 2012) et du SMPD (Gale, 1998).

Expérimentalement, les composés du type I sont des composés à l'équilibre avec la phase aqueuse car nous observons que les concentrations dans les deux phases suivent parfaitement le même profil en fonction du temps (Figure 38b, c, d). Ce sont principalement des composés hydrophiles (*DCPMU*, *DIU*, *SMZ*, *TBZ*) dont la cinétique d'accumulation est contrôlée par la membrane (MC). La désorption lente observée est liée à un retour vers un état d'équilibre avec une contamination qui diminue et se stabilise dans le milieu. Cependant le ratio de concentrations $C_s/C_w \text{ moyen}$ ($\approx K_{sw}$) entre l'eau et la TS n'est pas strictement constant sur la durée de l'exposition et en particulier pour le pic de contamination (Annexe 10). Par l'observation des courbes de calibration nous constatons que le ratio $C_s/C_w \text{ moyen}$ augmente légèrement alors qu'il devrait théoriquement diminuer avec la baisse de concentration en pesticides dans l'eau. Il est possible qu'une fraction de pesticides ne puisse pas être désorbée de la TS comme lorsqu'un double mécanisme d'adsorption et d'absorption de ces composés hydrophiles est mis en jeu (Cf. §0). Ce cas de figure pourrait aboutir à un comportement de sorption non isotrope.

Pour les composés de type II, l'accumulation dans la TS est constante avec une accumulation rapide lors du pic de contamination et plus lente lorsque la concentration dans l'eau se stabilise puis diminue. La principale différence avec le type I est la vitesse d'atteinte du maximum de pesticide accumulé, qui est plus lente pour le type II (entre 2^{ème} et 5^{ème} jour) que pour le type I (1^{er} jour). Les composés du type II ont des $t_{1/2}$ plus importants que ceux du type I en milieu naturel. Le type II correspond à des pesticides (*AZS*, *CBZ*, *NFZ*, *NFZD*, *PCM*) dont la cinétique d'accumulation est contrôlée par la nature de la membrane (MC) ou dans la zone de transition (MC-WBLC) selon les résultats de la calibration en laboratoire (Cf. §I.2.3.2.3). Ce comportement est proche d'un régime d'accumulation dit « intégratif dans le temps » car une désorption n'est pas observée en dépit de la forte diminution de la concentration dans l'eau. Ce comportement peut être lié à une adsorption très forte peu réversible de ces composés sur la TS.

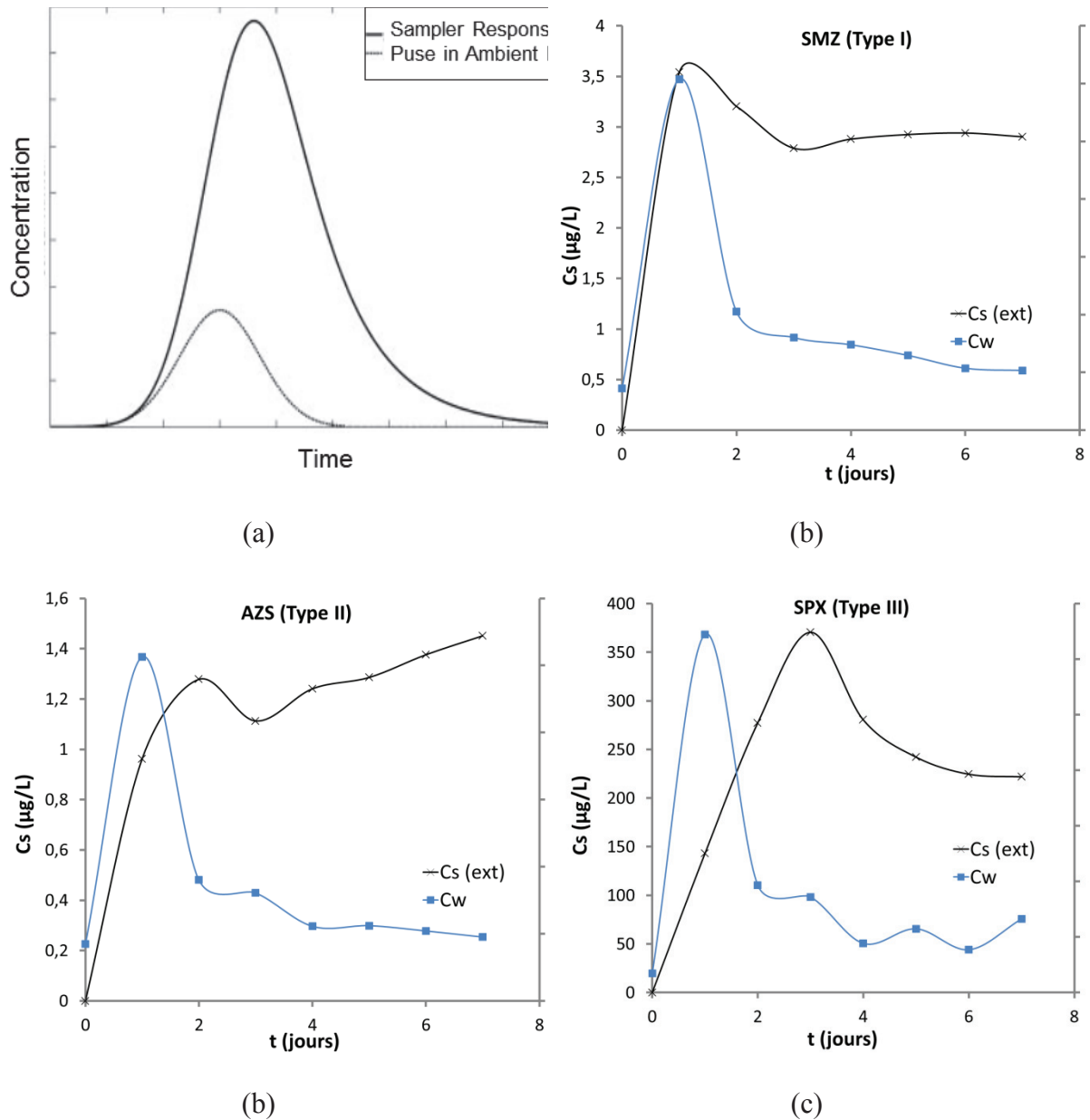


Figure 38 : (a) réponse théorique (Hawker, 2010) d'un EP (exprimée en variation de la concentration dans la phase aqueuse et dans l'EP) à un pulse de contamination dans le milieu aquatique et (b, c, d) réponse expérimentale de la TS pour les trois types de d'accumulation observés (e.i. SMZ pour I, AZS pour II et SPX pour III). Concentrations (C_s et C_w) exprimées respectivement en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ pour la réponse expérimentale (données en extérieur de cagette) et en unité arbitraire pour la réponse théorique.

Le profil d'accumulation décrit par Hawker (2010) correspond au type III d'accumulation défini au paragraphe IV.2.2 qui a été observé pour 5 composés principalement hydrophobes (CPM, DFF, MTC, SPX, TBZ) comme illustré avec la SPX sur la Figure 38d. Comme prédit par la théorie, nous observons un retard entre la concentration maximale dans l'eau et la concentration maximale accumulée dans l'EP. Ce retard dépend de la constante d'élimination k_e du composé considéré. Le type d'accumulation III correspond à des composés dont la cinétique d'accumulation a été identifiée comme contrôlée par la couche limite d'eau (WBLC) ou dans la zone de transition (MC-WBLC) par l'expérimentation en laboratoire. Le

décalage pour l'atteinte du maximum de pesticide accumulé est lié à la résistance au transfert imposé par le WBLC. Contrairement à l'exemple théorique, où la concentration dans l'eau retourne à une valeur nulle après le pulse de contamination, nous avons une concentration en pesticides dans l'eau constante mais non nulle. Cette différence est marquée sur la cinétique de la SPX par une diminution de C_s jusqu'à une valeur constante vers un état d'équilibre avec le milieu aquatique. Il est difficile de tirer une conclusion sur le mécanisme de sorption prédominant à partir de ces résultats pour ces composés de type III mais l'absorption semble prépondérante.

L'élimination significative de composés de la phase réceptrice, suite à une diminution de la concentration dans le milieu aquatique, entraîne un léger biais temporel sur la détermination d'une concentration moyenne sur la durée d'exposition (peu importe le type d'accumulation). La concentration calculée est plutôt représentative d'une concentration moyenne sur les quelques jours précédant le retrait de l'EP.

La modélisation de la réponse des EP à ce type d'évènement est relativement complexe et a été peu étudiée expérimentalement car elle nécessite un échantillonnage de la phase aqueuse et des TS avec un pas de temps très fin (Berho and Togola, 2014). Dans le cas de notre expérimentation, le pic de contamination en pesticides dans l'eau n'est pas défini par suffisamment de points pour pouvoir envisager l'application de modèles plus complexes permettant le calcul de constantes d'accumulation et d'élimination.

Pour prendre en compte de manière optimale un pic de concentration dans le milieu aquatique, il semble adéquat de retirer l'EP quelques jours après l'évènement ayant engendré le pic de contamination (évènement pluvieux ou augmentation de débit). Ainsi la masse de composés hydrophobes accumulée selon le type III est maximale, ce qui permet d'atteindre des LQ plus basses. Les composés hydrophiles (Type I) peuvent se désorber en partie, mais ils sont encore quantifiés dans les TS. Une stratégie d'échantillonnage de pics de contamination peut consister à exposer *in situ* les TS jusqu'à la survenue d'un évènement hydrologique puis à les retirer 1-3 jours après celui-ci. Néanmoins, la période d'exposition totale ne doit pas être trop importante selon le type de milieu pour éviter la formation d'un biofilm conséquent.

IV.2.5 Influence de la vitesse de courant *in situ*

IV.2.5.1 Comparaison des paramètres cinétiques

Nous présentons ici la comparaison des paramètres cinétiques déterminés *in situ* ($R_{S_{insitu}}$, $K_{sw,insitu}$ et $k_{e,calc,insitu}$). Nous observons qu'il n'y pas de différence significative (Test de Student, $\alpha = 5\%$) sur les cinétiques d'échange de pesticides entre les TS et le milieu aquatique en intérieur et en extérieur de cagette malgré la différence de vitesse de courant mesurée (facteur 2). Toutefois, la détermination des constantes de calibration *in situ* est entachée d'une incertitude plus importante que pour la calibration en laboratoire (moins de points de calibration *in situ*) ; c'est pourquoi nous n'avons pas mis en évidence une différence de cinétique d'accumulation entre l'intérieur et l'extérieur de la cagette. Cependant, la comparaison directe des masses accumulées en intérieur et extérieur de cagette met en évidence une accumulation plus importante de pesticides hydrophobes comme présenté dans la partie suivante.

IV.2.5.2 Influence de la position des TS dans le milieu naturel (intérieur ou extérieur de cagette)

Pour mettre en évidence une différence d'accumulation entre les TS exposées à l'intérieur et à l'extérieur des cagettes nous avons utilisé un test de Student sur les masses accumulées pour des échantillons appariés (6 ou 7 paires de TS selon le composé). Cette différence d'accumulation est significative à un risque de 5% pour 7 pesticides : AZS ($p = 0,04$), CPE ($p = 1,1 \times 10^{-3}$), CPM ($p = 2,9 \times 10^{-3}$), DFF ($p = 6,0 \times 10^{-4}$), MTC ($p = 1,3 \times 10^{-3}$), PCM ($p = 2,2 \times 10^{-5}$), SPX ($p = 1,0 \times 10^{-3}$). En considérant un risque plus élevé de 10%, une différence d'accumulation pour le TBZ ($p = 0,07$) est également significative.

Cette différence d'accumulation est mise en évidence exclusivement pour les 7 composés plutôt hydrophobes, en lien avec la conclusion précédente d'un contrôle par la WBL pour ces composés (Cf. §IV.1.2). En effet, les composés hydrophobes sont accumulés plus rapidement, et donc en plus grande quantité, lorsque l'épaisseur de la couche limite est plus faible. L'accumulation de pesticides hydrophobes en extérieur de cagette est donc plus importante qu'en intérieur de cagette (Figure 39). Le choix du mode d'exposition influence fortement l'accumulation et la désorption des composés hydrophobes, comme illustré pour le CPM (Figure 37). L'EP en extérieur de cagette est plus sensible aux changements de concentration dans le milieu aquatique. D'après cette affirmation, nous pouvons faire l'hypothèse d'une augmentation de la concentration dans l'eau en CPE, CPM, DMM et DFF entre le 6^{ème} et le 7^{ème} jour d'exposition, car la masse accumulée sur les TS en extérieur de cagette augmente soudainement pour ces 4 pesticides. Cependant, cette variation de concentration ne peut pas être confirmée avec les mesures de concentration dans les échantillons ponctuels journaliers qui sont non quantifiés, à l'exception du DMM (i.e., LQ plus élevée pour CPE, CPM et DFF que pour le DMM) (Cf. §III.1.3). Une légère variation de débit dans la nuit du 16/06/15 au 17/06/15 pourrait expliquer un apport spécifique de ces pesticides dans le cours d'eau (Figure 36).

IV.2.5.3 Influence du système d'exposition (ballotin ou ressort)

Les masses accumulées au bout de 7 jours pour les TS placées en intérieur et extérieur de cagettes dans un dispositif ballotin et en intérieur de cagette dans un dispositif ressort sont reportées sur la Figure 39.

Premièrement, une comparaison des masses accumulées en intérieur de cagette entre le système d'exposition ballotin et le système d'exposition ressort (triplicat) montre, de nouveau, une différence d'accumulation pour les pesticides les plus hydrophobes (CPE, CPM, DFF, SPX). C'est, une nouvelle fois, les pesticides contrôlés par la WBL qui sont impactés. Le ballotin réduit donc significativement la vitesse de courant aux abords de la TS comparativement au ressort.

Deuxièmement, pour l'ensemble des pesticides, il n'y a pas de différence entre la masse accumulée sur la TS à l'extérieur de la cagette dans un ballotin et à l'intérieur de la cagette dans un ressort (à l'exception de la SPX). Ce premier résultat indique que les conditions hydrodynamiques doivent être assez proches dans les deux modes d'exposition.

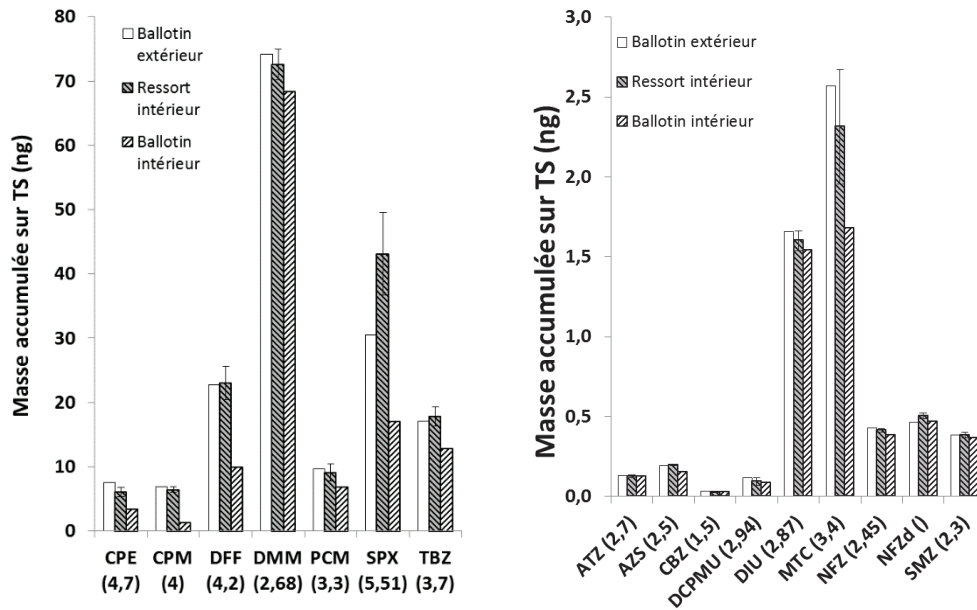


Figure 39 : Accumulation des pesticides sur les TS (masse en ng) au bout de 7 jours dans un système d'exposition « ballotin » à l'intérieur et à l'extérieur des cagettes et dans un ressort en intérieur de cagette (n=3).

Des mesures de vitesses de courant, effectuées dans le système de calibration en laboratoire, ont montré que le maillage du ballotin réduit la vitesse de courant approximativement par un facteur 2. Ce résultat est donné à titre indicatif car les conditions hydrodynamiques à l'intérieur du ballotin sont impossibles à mesurer expérimentalement de manière précise. Néanmoins, cette donnée supplémentaire permet d'expliquer les résultats similaires obtenus pour les TS à l'extérieur de la cagette dans un ballotin et à l'intérieur de la cagette dans un ressort. En effet, dans ces deux cas, on peut appliquer un facteur de réduction de 2 par rapport à la vitesse de courant de la rivière ($v_{\text{moyenne}} \approx 7 \text{ cm.s}^{-1}$) ; alors que, pour l'exposition en intérieur de cagette et en ballotin, un facteur théorique de réduction de 4 doit être utilisé ($v_{\text{moyenne}} \approx 3,5 \text{ cm.s}^{-1}$).

IV.2.6 Cinétique d'élimination des PRC *in situ*

Tout d'abord, les quatre PRC étudiés lors de cette expérimentation en milieu naturel sont faiblement désorbés en intérieur et en extérieur de cagette dans les ballotins au bout de 7 jours d'exposition. Pour le CPE-d10 et le CPM-d6 cette élimination est inférieure à 10% et elle est comprise entre 20 et 30% pour le FNT-d6 et le TBZ-d6 (Figure 40).

La proportion des quatre PRC désorbés au bout de 7 jours est bien moindre pour l'expérimentation *in situ* (0 à 30%) que pour l'expérimentation en laboratoire à 5 cm.s^{-1} (22 à 81%). L'observation d'une différence si importante est difficilement explicable mais plusieurs hypothèses peuvent être envisagées :

- la vitesse de courant *in situ* dans le ballotin est très inférieure à 5 cm.s^{-1} ;
- l'implication de phénomènes d'adsorption non ou peu réversibles ;
- l'impact de la masse de PRC dopée initialement sur les TS ($m_{0,PRC}$) (différence d'un facteur 2 à 10 selon le PRC entre les deux calibrations) ;

- le système de calibration n'est pas adapté à l'étude de la désorption en PRC, la source diffusive de pesticides peut jouer le rôle de pompe pour les PRC dopés sur les TS.

La modélisation de l'élimination avec l'Éq. 23 donne des résultats en accord avec les points expérimentaux ; cependant, en raison de la faible proportion de PRC éliminée (voire la non élimination du CPE-d10 en intérieur de cagette), la variation des coefficients de corrélation est importante ($0,23 < R^2 < 0,87$).

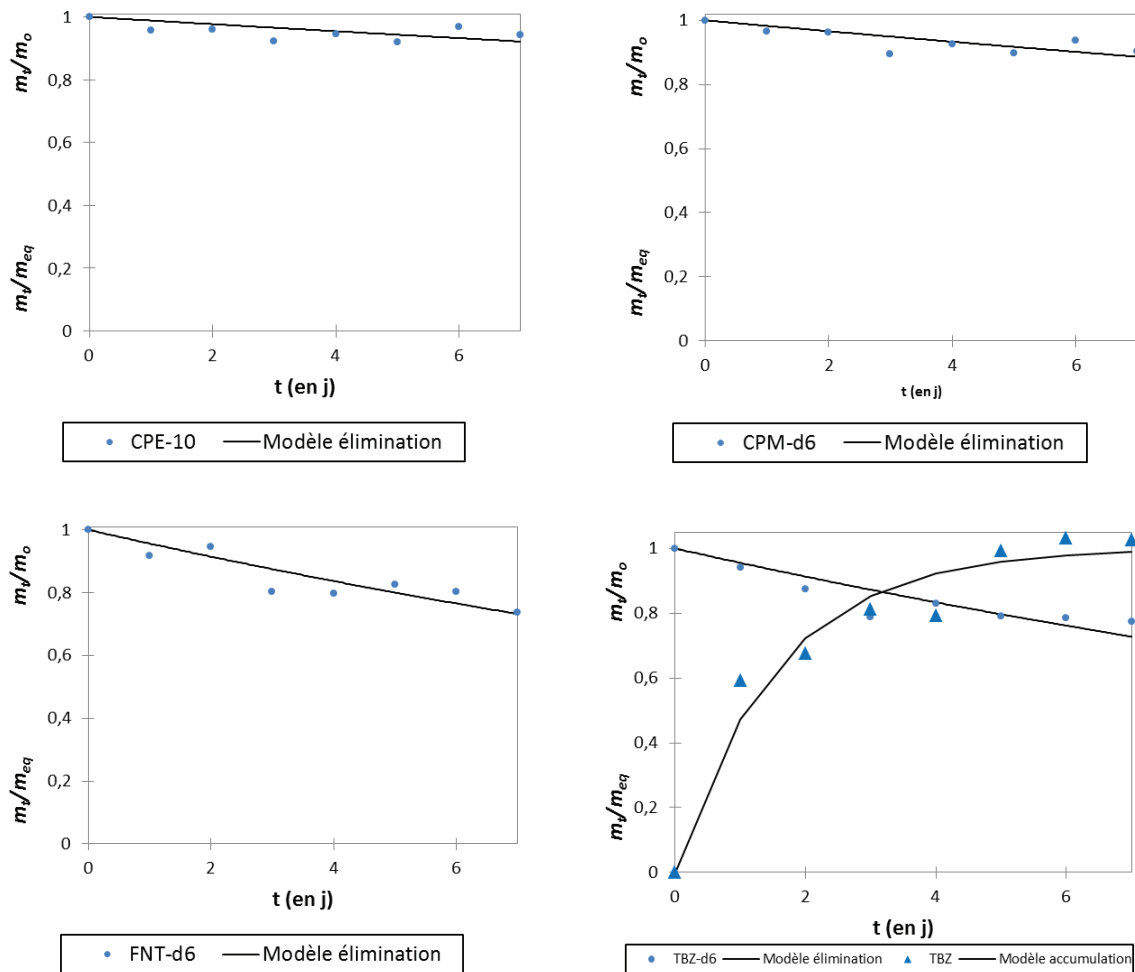


Figure 40 : Cinétiques de désorption du CPE-d10, CPM-d6, FNT-d6, TBZ-d6 et de sorption du TBZ en fonction du temps d'exposition en extérieur de cagette avec une concentration normalisée par sa valeur maximale (m_0 ou m_{eq}).

Lors de l'expérimentation en laboratoire, le caractère isotrope des échanges entre un pesticide et son PRC a été mis en évidence pour une faible vitesse de courant (Cf. §IV.1.2). Or, pour cette expérimentation *in situ*, une évaluation graphique de l'atteinte de l'équilibre (m/m_0 ou m/m_{eq} en fonction du temps pour le TBZ-D6 ne peut confirmer des échanges isotropes (Figure 40). L'isotropie n'est pas possible à évaluer pour le CPE et le CPM peu quantifiés et le FNT non quantifiés dans la phase aqueuse lors de l'expérimentation *in situ*. Une comparaison entre le $k_{e,calc,instiu}$ du pesticide accumulé et le $k_{e,PRC}$ peut être faite uniquement pour le TBZ. La différence entre les deux constantes est de l'ordre d'un facteur 10 car le TBZ-d6 est faiblement éliminé.

D'autres expositions de TS dans différents milieux aquatiques sont requises pour acquérir plus de données sur la désorption de PRC et pouvoir envisager une correction des constantes de calibration. Le dopage de plus de PRC (13 au lieu de 4) a été réalisé à la suite de cette expérimentation. La discussion sur les différents modes de calibrations de TS s'achève sur ce point et des recommandations pour l'utilisation des TS sont synthétisés dans le paragraphe final de ce chapitre (Cf. §IV.5). Le paragraphe suivant décrit la calibration du deuxième EP développé lors de ces travaux à savoir la TSP constituée de phase réceptrice PACSiR.

IV.3 Calibration TSP en laboratoire

La calibration des TSP en laboratoire a été réalisée avec le même mode opératoire que pour les TS (Cf. §III.1.1), ceci afin de comparer rigoureusement les performances de ces deux types d'EP sur la gamme de pesticides étudiés.

IV.3.1 Cinétiques d'accumulation et détermination des constantes de calibration

La modélisation des cinétiques d'accumulation a été réalisée de manière analogue à celle effectuée pour la calibration des TS. Les paramètres calculés (R_s , K_{sw} , $k_{e,calc}$) sont regroupés dans le Tableau 16 avec le $t_{1/2}$ correspondant calculé et le régime d'accumulation pour 7 jours d'exposition. Les cinétiques d'accumulation sont disponibles en Annexe 11.

Les R^2 obtenus pour les pesticides étudiés sont compris entre 0,92 et 0,99. Seule la modélisation pour le CBZ à 20 cm.s⁻¹ a été écartée en raison d'un R^2 de 0,823 (variabilité importante après 4 jours d'exposition).

Une accumulation très rapide en tout début de cinétique est observée pour le CBZ, CTU, DCPMU, DIU, DMM, IMD, NFZ et SPX dans la calibration à 5 cm.s⁻¹. Cette accumulation rapide est assimilable au « burst effect » observé sur les POCIS avec la phase Oasis® HLB (Belles, 2012). Ce sont principalement des molécules polaires qui sont affectées par ce phénomène, ainsi que la SPX (susceptible de changer d'état ionique en contact avec la phase). Le phénomène est toutefois extrêmement court (< 6 h), ce qui n'influera presque pas sur l'accumulation pour des temps d'exposition de 7 jours.

Le régime d'accumulation observée sur la TSP au bout de 7 jours avec une vitesse de 5cm.s⁻¹ est majoritairement de type PL. La DCA est le seul composé à atteindre un équilibre en moins de 7 jours pour les deux calibrations. Le DMM et la SPX ont au contraire un régime linéaire à 5 cm.s⁻¹. Comme pour la TS, l'accumulation rapide de la DCA et plus lente du DMM s'explique vraisemblablement par la différence de volume (taille de la molécule) entre ces composés de même log K_{ow} (Tableau 10).

En revanche, des disparités de K_{SW} , non attendues, sont observées pour certains pesticides hydrophobes (log K_{sw} plus faibles à 5 cm.s⁻¹ qu'à 20 cm.s⁻¹). Ce résultat est dû à la mauvaise prédiction du partage à l'équilibre lorsque le composé est loin d'avoir atteint l'état d'équilibre. En conséquence nous avons choisi d'utiliser uniquement les données obtenues à 20 cm.s⁻¹ qui sont plus proches de l'équilibre.

Tableau 16 : Paramètres cinétiques d'accumulation de 24 pesticides sur la TSP pour les calibrations en laboratoire à 5 et 20 cm.s⁻¹ et régime d'accumulation à 7 jours (Eq = équilibre ; PL = pseudo-linéaire ; L = linéaire).

Composé	Rs (L/j)		σ Rs (L/j)		Log K _{sw}		σ Log K _{sw}		k _{exdc} (j ⁻¹)		σ k _{exdc} (j ⁻¹)		t _{1/2} (j)		Régime à 7 jours	
	5 cm.s ⁻¹	20 cm.s ⁻¹	5 cm.s ⁻¹	20 cm.s ⁻¹	5 cm.s ⁻¹	20 cm.s ⁻¹	5 cm.s ⁻¹	20 cm.s ⁻¹	5 cm.s ⁻¹	20 cm.s ⁻¹	5 cm.s ⁻¹	20 cm.s ⁻¹	5 cm.s ⁻¹	20 cm.s ⁻¹	5 cm.s ⁻¹	20 cm.s ⁻¹
ATC	0,13	0,23	0,01	0,03	3,32	3,47	0,01	0,02	0,30	0,39	0,02	0,06	2,28	1,78	PL	PL
ATZ	0,030	0,025	0,002	0,003	2,85	2,75	0,02	0,04	0,20	0,22	0,02	0,04	3,39	3,10	PL	PL
AZS	0,042	0,044	0,001	0,004	3,14	3,14	0,01	0,04	0,15	0,16	0,01	0,03	4,63	4,30	PL	PL
BOS	0,10	0,15	0,00	0,01	3,49	3,51	0,01	0,03	0,16	0,23	0,01	0,03	4,31	3,05	PL	PL
CBZ	0,0009	0,0017	0,0001	0,0006	1,37	1,28	0,04	0,05	0,18	0,44	0,03	0,16	3,80	1,56	PL	Eq
CFV	0,23	0,36	0,01	0,02	3,69	3,87	0,02	0,02	0,23	0,25	0,02	0,02	3,07	2,77	PL	PL
CPE	0,28	0,71	0,03	0,05	4,04	4,46	0,06	0,04	0,12	0,12	0,02	0,02	5,64	5,63	PL	PL
CPM	0,30	0,73	0,03	0,04	4,00	4,48	0,05	0,03	0,15	0,12	0,02	0,01	4,77	5,77	PL	PL
CTU	0,019	0,011	0,001	0,001	2,60	2,54	0,02	0,04	0,24	0,15	0,02	0,02	2,92	4,53	PL	PL
DCA	1,40	0,56	0,13	0,09	3,71	3,84	0,01	0,03	1,34	0,40	0,15	0,07	0,52	1,73	Eq	Eq
DCPMU	0,010	0,012	0,000	0,001	2,64	2,42	0,02	0,04	0,11	0,22	0,01	0,04	6,16	3,08	PL	PL
DFE	0,26	0,61	0,02	0,04	3,90	4,29	0,03	0,03	0,16	0,16	0,02	0,02	4,34	4,44	PL	PL
DIU	0,028	0,031	0,002	0,005	2,84	2,71	0,02	0,04	0,20	0,31	0,02	0,06	3,52	2,27	PL	PL
DMM	0,010	0,013	0,001	0,002	2,73	2,54	0,04	0,05	0,09	0,20	0,01	0,04	8,01	3,50	L	PL
FNT	0,28	0,66	0,03	0,06	3,88	4,21	0,03	0,03	0,18	0,21	0,03	0,03	3,86	3,34	PL	PL
IMD	0,00012	0,00010	0,00001	0,00001	0,74	0,44	0,05	0,05	0,10	0,18	0,02	0,04	6,81	3,81	PL	PL
IPU	0,016	0,015	0,001	0,002	2,60	2,40	0,02	0,04	0,20	0,31	0,02	0,06	3,42	2,25	PL	PL
LINU	0,15	0,25	0,01	0,04	3,54	3,66	0,01	0,04	0,21	0,27	0,02	0,05	3,28	2,58	PL	PL
MTC	0,12	0,15	0,01	0,01	3,23	3,26	0,01	0,02	0,35	0,42	0,03	0,05	1,97	1,65	PL	Eq
NFZ	0,012	0,015	0,001	0,003	2,55	2,47	0,03	0,05	0,16	0,26	0,02	0,06	4,36	2,70	PL	PL
PCM	0,14	0,15	0,01	0,02	3,50	3,51	0,02	0,04	0,22	0,23	0,02	0,04	3,15	2,95	PL	PL
SMZ	0,014	0,014	0,001	0,002	2,57	2,44	0,01	0,03	0,19	0,25	0,02	0,04	3,66	2,80	PL	PL
SPX	0,08	0,27	0,00	0,04	/	3,74	/	0,05	/	0,25	/	0,05	/	2,80	L	PL
TBZ	0,070	0,080	0,004	0,007	2,89	3,15	0,01	0,02	0,44	0,29	0,04	0,04	1,58	2,40	PL	PL

IV.3.2 Impact de la vitesse de courant sur l'accumulation de pesticides par la TSP

La même approche que pour la TS a été utilisée pour étudier l'influence de la vitesse de courant sur l'accumulation de pesticides par la TSP. La Figure 41 représente le $\log R_s$ en fonction de $\log K_{sw}$ pour les deux vitesses de courant (5 et 20 cm.s^{-1}). Nous observons un changement de contrôle de l'accumulation pour un $\log K_{sw}$ compris entre 3,9 et 4,2. Ce résultat est très proche de ce qui était observé pour la TS ($\log K_{sw} = 3,3$), même si la rupture de pente délimitant le changement de contrôle est moins prononcée dans le cas présent. L'impact de la vitesse de courant sur les R_s est visible pour les composés suivant classés par ordre croissant de K_{sw} : SPX, CFV, FNT, DFF, CPM et CPE. La SPX est incluse dans ce classement car son $\log K_{sw}$ est sous-estimé en raison d'un mauvais rendement de désorption (point discuté dans le paragraphe suivant). Nous pouvons supposer comme pour la TS un contrôle par la WBL, néanmoins, l'effet de la WBL est moins marqué que pour la TS. La différence moyenne de R_s pour ces 6 composés entre les deux vitesses de courant est d'un facteur 2,3 contre 3,1 pour la TS. Il est probable que la nature biphasique de l'échantillonneur (ajoutant une porosité en surface plus importante) perturbe la formation de la WBL, diminuant ainsi l'impact de la vitesse de courant.

Il est donc attendu que la vitesse de courant influe positivement sur les paramètres cinétiques des composés les plus hydrophobes (ou $K_{sw} > 3,9$) comme pour la TS mais avec un effet amoindri.

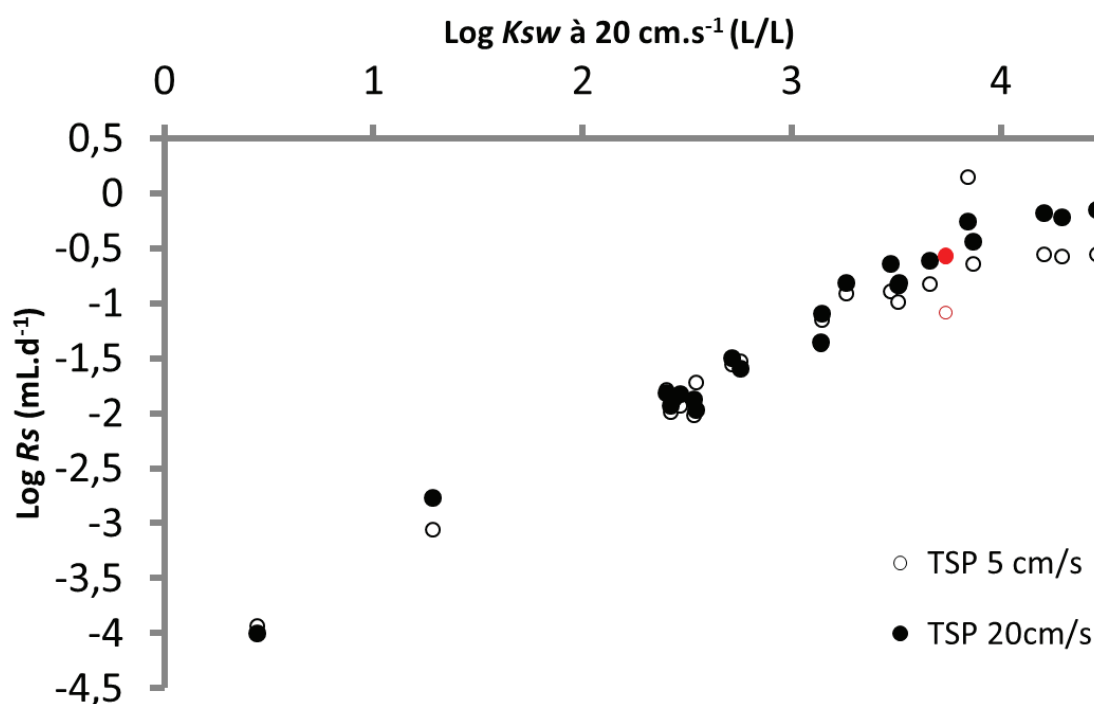


Figure 41 : $\log R_s = f(\log K_{sw})$ à deux vitesses de courant (5 et 20 cm.s^{-1}) déterminés pour 24 pesticides sur la TSP avec en rouge les données pour la SPX.

IV.3.3 Elimination des PRC de la TSP

Les représentations graphiques de l'élimination des 13 PRC étudiés sur les TSP sont disponibles en Annexe 12. Les R^2 avec le modèle d'élimination sont compris entre 0,08 et 0,95 pour l'expérimentation à 5 cm.s^{-1} alors que, ils sont compris entre 0,03 et 0,61 pour celle à 20 cm.s^{-1} . Ce résultat non satisfaisant à 20 cm.s^{-1} est liée au non renouvellement de l'eau contaminée dans le système d'exposition entre deux calibrations, car cette expérimentation a été effectuée après la calibration à 5 cm.s^{-1} . Ce changement dans le protocole de calibration n'a pas affecté les cinétiques d'accumulation (Cf. §IV.3.1), mais l'élimination a été perturbée par la présence résiduelle de PRC désorbées lors de la calibration précédente. En conséquence, bien que les PRC n'aient pas été quantifiés dans l'eau (résultats < LQ) de cette calibration, nous avons choisi d'écarter les résultats de l'élimination à 20 cm.s^{-1} .

Selon le critère de validation de l'échange isotrope des PRC (croisement graphique entre 40% et 60% ; Cf. §IV.1.2), nous avons retenu 6 candidats PRC : CFV-d10, CPE-d10, CPM-d6, DFF-d3, FNT-d6 et TBZ-d6. Pour augmenter la fiabilité de cette sélection, nous avons considéré le critère supplémentaire d'une élimination à 7 jours comprise entre 20 et 80%. Ceci réduirait la liste à 3 PRC candidats soit le CFV-d10, FNT-d6 et TBZ-d6. Cependant, ce dernier critère aurait éliminé les PRC les plus hydrophobes, qui sont potentiellement les plus influencés par la vitesse de courant ; c'est pourquoi nous avons choisi de tous les conserver pour la suite des travaux et les applications *in situ*.

IV.4 Comparaison des performances des TS et des TSP

La capacité de la phase réceptrice PACSiR (composant la TSP) à capter des composés plus polaires que les élastomères de silicone a été démontrée par des expérimentations en laboratoire (Cf. §0). Dans ce paragraphe, nous comparons les constantes de calibration des deux matériaux utilisés en échantillonnage passif sous la forme de TS et TSP. La comparaison des deux EP n'est pas simple car plusieurs mécanismes de sorption sont mis en jeu (absorption et adsorption). Le choix d'une comparaison normalisée par le volume a été retenu car l'élastomère de silicone reste le composant majoritaire des deux phases.

La comparaison des K_{sw} permet de connaître la gamme d'utilisation préférentielle de chaque EP. Sur la Figure 42, nous avons représenté le $\log K_{sw}$ des deux EP en fonction du $\log K_{ow}$ des 24 pesticides étudiés. Les valeurs de K_{sw} pour la TSP sont plus élevées que pour la TS dans la gamme de $\log K_{ow}$ 2 à 4, alors qu'elles restent équivalentes pour les composés plus hydrophobes (DFF et CPE). Une affinité moindre de la SPX ($\log K_{ow} = 5,5$) est observée pour la TSP en comparaison de la TS, en raison d'un mauvais rendement de désorption de la SPX sur la TSP (Cf. §III.2.3). Pour les composés les plus hydrophiles (IMD et CBZ) des différences ne sont pas mises en évidence entre TS et TSP.

La corrélation linéaire entre $\log K_{sw}$ et $\log K_{ow}$, mise en évidence pour l'élastomère de silicone de la TS (Cf. §0), n'est pas observée sur la TSP en raison de sa nature biphasique ($\log K_{sw} = 0,7859 \log K_{ow} + 0,698$; $R^2 = 0,70$).

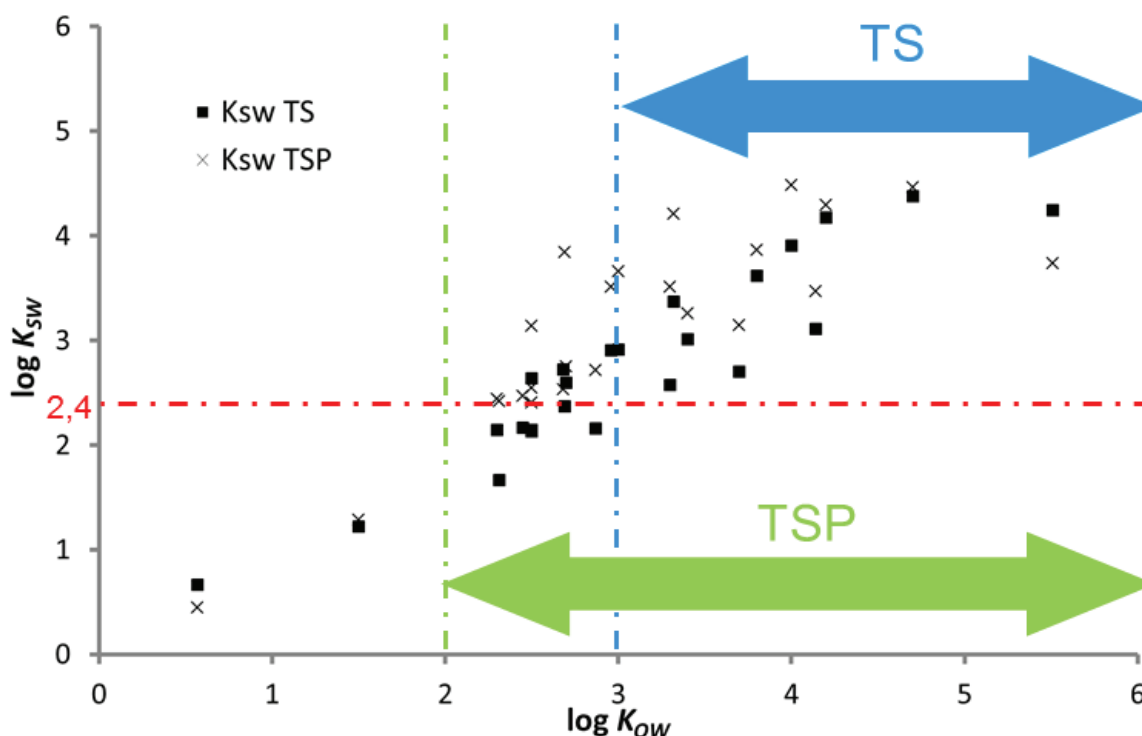


Figure 42 : Log K_{sw} en fonction du log K_{ow} pour la TS et la TSP avec 24 pesticides (paramètres obtenus pour une calibration avec une vitesse de courant de 20 cm.s^{-1}).

L'utilisation des TS et TSP devient pertinente lorsque la concentration des pesticides sur leur phase réceptrice est importante par rapport à la phase aqueuse. Nous avons fixé ce seuil à un ratio de concentration de 250, ce qui correspond à un log K_{sw} supérieur ou égal à 2,4. Ainsi, d'après les résultats obtenus, les performances de ces deux EP semblent optimums pour des gammes de polarité légèrement différentes : pour la TS, $3 < \log K_{ow} < 5,5$; et pour la TSP, $2 < \log K_{ow} < 5,5$. Nous observons que, les coefficients de partage K_{sw} sont plus importants pour la TSP que pour la TS à molécule identique dans la zone de log K_{sw} 2 à 4,5 et semblent être identique au-delà (le dernier point déviant est la SPX).

Les log des taux d'échantillonnage R_s de la TS et de la TSP sont reportés sur la Figure 43 en fonction du log K_{sw} pour les deux calibrations effectuées en laboratoire. Globalement, le même ordre de grandeur de R_s est observé pour les deux EP pour l'ensemble des 24 pesticides testés en parallèle sur la TS et la TSP. Ce résultat était attendu en raison des volumes/masses proches de phases réceptrices mise en jeu pour les deux EP.

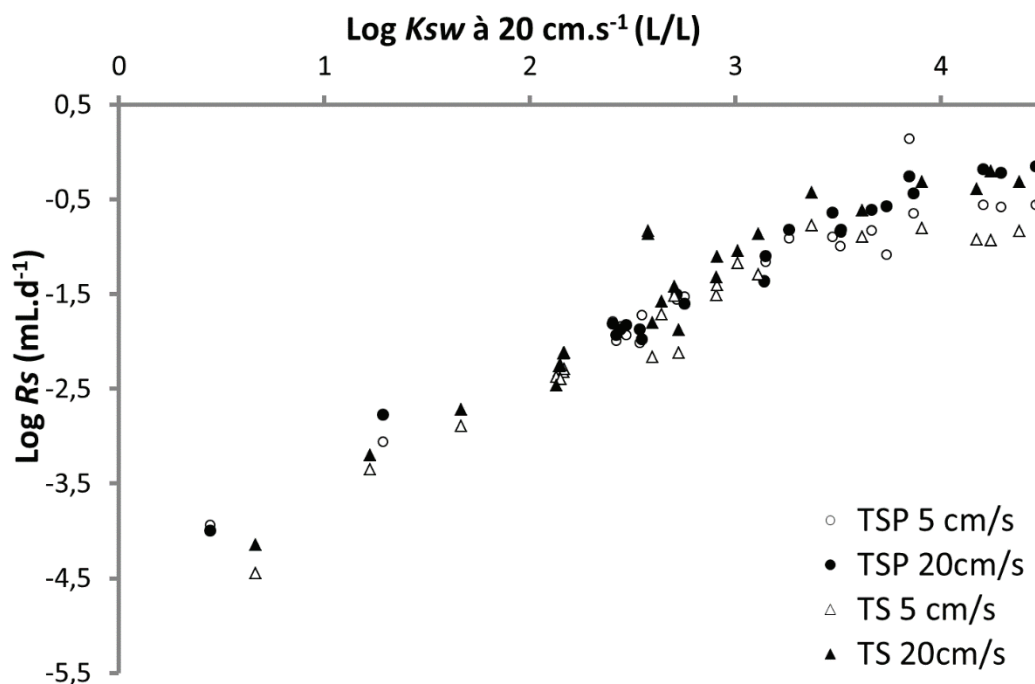


Figure 43 : $\text{Log } R_s = f(\text{Log } K_{sw})$ pour les 24 pesticides testées sur la TS et la TSP à deux vitesses de courant (5 et 20 cm.s^{-1}) en laboratoire.

Les R_s sont toutefois majoritairement plus élevés sur la TSP à vitesse de courant comparable. L'impact de la vitesse de courant est également moindre sur la TSP en comparaison de la TS et intervient pour un $\text{log } K_{sw}$ plus important (3,9 contre 3,3) mais pour les mêmes molécules (CFV, CPE, CPM, DFF, FNT et SPX). La nécessité de la correction de l'impact de la vitesse de courant est donc moindre sur la TSP.

Pour conclure, l'utilisation de la TSP apparaît comme plus pertinente pour la gamme de pesticides étudiés ($2 < \text{log } K_{ow} < 5,5$) sachant que les R_s et les K_{sw} sont majoritairement plus élevés que ceux de la TS, et que la TSP est moins sensible aux variations de vitesse de courant dans le milieu naturel.

IV.5 Recommandations pour l'utilisation opérationnelle des TS et TSP

Les différentes calibrations entreprises pour déterminer les constantes cinétiques d'accumulation des TS et TSP ont fourni de multiples renseignements qui sont repris dans cette partie de synthèse. De plus des recommandations sur l'utilisation de chaque échantillonneur dans un cadre opérationnel sont développées selon les différentes stratégies d'utilisation des EP (qualitative, comparative et quantitative, Cf. §I.2.9) pour les pesticides étudiés.

L'approche qualitative est compatible avec les 3 régimes d'accumulation (L, PL et Eq) entre l'EP et la phase aqueuse, ce qui rend cette approche relativement simple à mettre en œuvre pour l'ensemble des pesticides étudiés. Il est cependant nécessaire de déterminer une limite de détection pour pouvoir affirmer la présence ou non présence d'un composé. Cette limite de détection dépend des LQ analytiques et du temps d'exposition de l'EP. Si les limites de détection n'ont pas été définies au préalable, seules les détections positives peuvent être considérées comme un résultat, c'est-à-dire que l'absence d'un composé ne peut pas être certifiée dans le milieu. Selon le critère de pré concentration choisi à la fin de la période d'exposition (défini par $\log K_{sw} > 2,4$), la liste des molécules échantillonnables par les TS et TSP pour une période d'application de 7 jours est définie dans le Tableau 17. A la place de la limite de détection, qui n'a pas été déterminée lors de ces travaux, nous préférons utiliser la LQ (plus élevée que la limite de détection) comme critère pour l'approche qualitative (Tableau 19). La LQ EP est calculée à partir de la LQ analytique correspondant à la plus petite masse quantifiable sur l'EP (exemple de calcul détaillé en Annexe 13).

L'approche comparative requiert la quantification des pesticides sur l'EP. Il est ainsi adéquat de proposer une LQ de l'EP en fonction du temps d'exposition, du régime d'accumulation et des constantes cinétiques. La mise en œuvre de cette approche pour des composés dont les concentrations ne varient pas dans le milieu naturel peut se faire à l'équilibre ; mais il est préférable d'avoir un régime L ou PL pour pouvoir intégrer des variations de concentrations. Au vu des cinétiques d'accumulation et de la réactivité des milieux étudiés, nous privilégions l'approche comparative pour les pesticides avec un régime PL. Le temps d'exposition de référence choisi pour cette approche est de 7 jours en accord avec les cinétiques d'accumulation et pour des raisons opérationnelles. Les pesticides compatibles avec une approche comparative sont reportés dans le Tableau 17, en distinguant les pesticides atteignant l'équilibre sur cette période.

L'approche quantitative, telle que décrite au §I.2.9.3, est intégrative lorsque l'accumulation des pesticides est en régime linéaire (L) sur la période d'exposition. En suivant strictement cette considération, nous recommandons une période d'exposition de 2 jours des EP pour conserver le caractère intégratif pour un maximum de pesticides. De plus, au vu de la grande réactivité des TS et TSP, cette stratégie semble particulièrement adaptée à l'étude de pics de contamination fugaces sur des bassins versants de petite taille, comme celui observé lors de la calibration *in situ* sur l'Ardières.

Peu d'études ont porté sur l'approche quantitative en régime PL pour plusieurs raisons. Premièrement, cette approche n'est, par définition, pas complètement intégrative dans le temps. Deuxièmement, elle semble plus complexe à mettre en œuvre au vu de l'équation de calcul avec

un terme exponentiel (Éq. 16). Troisièmement, elle nécessite la connaissance de deux constantes de calibration (K_{sw} et R_s ou K_{sw} et k_e). Quatrièmement, elle résulte en une plus grande incertitude de calcul (Cf. §I.2.6). Malgré ces défauts, son utilisation dans le cadre d'une approche comparative ou quantitative apparaît pertinente dans le but de comparer des niveaux de concentrations en pesticides pour des périodes d'exposition courtes, en particulier lorsque les cinétiques d'accumulation ont été modélisées précisément. Nous proposons ainsi une liste de pesticides répondant au critère d'un régime PL ou L et les constantes cinétiques de calcul associées à la plus faible vitesse de courant étudiée (5 cm.s^{-1}). Si on considère les différents niveaux de confiance pour les résultats d'une approche quantitative, ce niveau d'information en régime PL n'est pas recensé. Il faut donc rajouter un niveau 4 défini de la même manière que le niveau 3 mais avec un régime pseudo-linéaire (non correction des facteurs environnementaux mais conditions d'applicabilité des paramètres cinétiques respectées) (Cf. §I.2.9).

Au vu de l'évènement pluvieux particulier survenu lors de la calibration *in situ*, il n'est pas recommandé de mettre en œuvre les données de calibration *in situ*. Les $K_{sw,insitu}$ obtenus sont tout de même renseignés car ils reflètent des conditions d'équilibre réelles du milieu et peuvent permettre de corriger une partie de l'influence des conditions environnementales pour l'Ardières (à l'exception de la vitesse de courant). Ces données sont disponibles pour un nombre restreints de composés non hydrophobes. Les données de calibration du NFZD ne sont disponibles que pour l'approche *in situ* sur la TS et seront utilisées à défaut d'autres valeurs. Nous ne pouvons pas faire de recommandation pour deux pesticides de la liste de pesticides initiale (Cf. §II.1), le FFX et le FMX, car le protocole analytique, pas manque de robustesse, n'a pas permis d'obtenir de résultats fiables pour les deux EP étudiés.

Le système d'exposition recommandé pour une approche quantitative est celui en ressort car les EP ont été calibrés dans ce système d'exposition. Il convient également pour une approche qualitative car l'accumulation des contaminants hydrophobes est plus importante. Toutefois ce système d'exposition étant plus sensible à un changement de vitesse de courant, il est préférable d'utiliser le ballotin pour une approche comparative dans un milieu où ce paramètre n'est pas mesurable.

La prise en compte de l'influence de la vitesse de courant pour les pesticides hydrophobes (mis en évidence dans le Tableau 17) peut être abordée de différentes manières. De manière simple et très approximative, nous pouvons choisir d'utiliser les données de calibration à 5 ou 20 cm.s^{-1} à partir d'observations *in situ*. Si une mesure de la vitesse de courant *in situ* à proximité de l'EP est disponible, il est conseillé de recalculer des R_s avec le modèle de transfert de masse globale (Éq. 4) en évaluant la taille de la WBL à partir de la relation empirique que nous avons proposée au §IV.1.2.

Pour finir, l'applicabilité de l'approche PRC pour les pesticides sur TS et TSP n'a pas pu être démontrée en raison de la non isotropie de l'accumulation et de l'élimination. De plus, les candidats PRC hydrophobes ont une faible capacité à se désorber (moins de 20% par rapport à la masse initiale) sur une période d'application d'une semaine.

Tableau 17 : Compatibilité entre les pesticides (triés par ordre croissant de K_{ow}) et les différentes stratégies d'utilisation (qualitative, comparative et quantitative) de la TS et la TSP et paramètres cinétiques recommandés pour le calcul de concentration moyenne dans l'eau (paramètres issus de l'expérimentation *in situ* entre parenthèses).

EP	Pesticides	Log K_{ow}	Qualitative	Comparative (Eq)	Quantitative Niv 3 (2 jours)	Quantitative Niv 4 (7 jours)	Quantitative Niv 3 (7 jours)	K_{sw} (L.L ⁻¹) ($K_{sw,insitu}$)	$k_{e,calc}$ (j ⁻¹)	Influence de la vitesse de courant
TS	FLZ	-0,06								
	IMD	0,57								
	CBZ	1,50								
	NFZD	1,98	X	X		X		(2,46)	(0,38)	
	SMZ	2,30	X	X	X	X		2,15 (2,12)	0,25	
	DCPMU	2,31								
	NFZ	2,45	X	X		X		2,17 (2,33)	0,36	
	AZS	2,50	X	X	X	X		2,64 (2,94)	0,21	
	CTU	2,50	X	X		X		2,14	0,71	
	IPU	2,50	X	X	X	X		2,13	0,20	
	DMM	2,68	X	X	X	X	X	2,72	0,09	
	DCA	2,69	X	(X)						
	ATZ	2,70	X	X	X	X		2,6 (2,64)	0,21	
	DIU	2,87	X	X	X	X		2,16 (2,37)	0,31	
	BOS	2,96	X	X		X		2,91	0,37	
	LINU	3,00	X	(X)						
	PCM	3,30	X	(X)						
	FNT	3,32	X	(X)						✓
	MTC	3,40	X	(X)						
	TBZ	3,70	X	X	X	X		2,7 (3,09)	0,30	
	CFV	3,80	X	X	X	X		3,62	0,18	✓
	CPM	4,00	X	X	X	X		3,91	0,13	✓
	ATC	4,14	X	X		X		3,11	0,37	
DFP	4,20	X	X	X	X	X	4,17 (3,97)	0,06	✓	
CPE	4,70	X	X	X	X	X	4,38	0,05	✓	
SPX	5,51	X	X	X	X	X	4,25 (3,81)	0,05	✓	

TSP	FLZ	-0,06								
	IMD	0,57								
	CBZ	1,50								
	SMZ	2,30	X	X	X	X		2,44	0,19	
	DCPMU	2,31	X	X	X	X		2,42	0,11	
	NFZ	2,45	X	X	X	X		2,47	0,16	
	AZS	2,50	X	X	X	X		3,14	0,15	
	CTU	2,50	X	X	X	X		2,54	0,24	
	IPU	2,50	X	X	X	X		2,4	0,20	
	DMM	2,68	X	X	X	X	X	2,54	0,09	
	DCA	2,69	X	(X)						
	ATZ	2,70	X	X	X	X		2,75	0,20	
	DIU	2,87	X	X	X	X		2,71	0,20	
	BOS	2,96	X	X	X	X		3,51	0,16	
	LINU	3,00	X	X	X	X		3,66	0,21	
	PCM	3,30	X	X	X	X		3,51	0,22	
	FNT	3,32	X	X	X	X		4,21	0,18	✓
	MTC	3,40	X	X		X		3,26	0,35	
	TBZ	3,70	X	X		X		3,15	0,44	
	CFV	3,80	X	X	X	X		3,87	0,23	✓
CPM	4,00	X	X	X	X		4,48	0,15	✓	
ATC	4,14	X	X	X	X		3,47	0,30		
DFE	4,20	X	X	X	X		4,29	0,16	✓	
CPE	4,70	X	X	X	X		4,46	0,12	✓	
SPX	5,51	X	X	X	X	X	3,74	0,07	✓	

L'application *in situ* des TS et TSP pour la détermination de concentrations en pesticides est détaillée dans le chapitre suivant à travers diverses applications. La comparaison des TS et « passive SBSE » *in situ* n'a pas été illustrée dans cette partie au vu des meilleures propriétés de sorption de la TS démontrées lors de la sélection de matériau (Cf. §0) et de la calibration (Cf. §IV.4).

**Chapitre V. Apports des
échantillonneurs passifs
développés pour la
détermination de concentrations
en pesticides à travers diverses
applications**

L'application sur le terrain est un volet essentiel pour valider l'applicabilité des nouveaux EP pour la détermination de concentrations en pesticides dans les milieux aquatiques. Nous avons donc exposé les TS et les TSP dans des cours d'eau et des eaux de subsurface lors de plusieurs campagnes de terrain pour obtenir des informations sur leurs comportements dans différents contextes d'application. Les différentes stratégies d'utilisation des EP ont été mises en œuvre, qualitative, comparative et qualitative, pour évaluer le niveau d'information obtenu et sa justesse en comparaison à une approche par échantillonnage ponctuel ou moyenné asservi au temps.

V.1 Caractérisation de la contamination de rivières par les pesticides

Les pesticides sont présents dans la quasi-totalité des cours d'eau français (SoeS, 2015). Ce milieu aquatique a donc été privilégié pour évaluer le niveau d'information obtenu en comparaison avec une approche par échantillonnage ponctuel et moyenné asservi au temps ou avec d'autres EP. Les bassins versants et les stations d'études ont été choisis dans le but de répondre à plusieurs objectifs :

- tester la pertinence des EP à détecter des pesticides dans un contexte de forte contamination à dominante viticole, polyculture et céréale vis à vis des pesticides sélectionnés ;
- évaluer les EP dans le cadre d'une approche comparative (I.2.9.2) selon des gradients de contamination (amont/aval) ;
- évaluer l'approche quantitative avec les EP à partir des données de calibration en comparaison d'autres techniques d'échantillonnage ;
- évaluer la capacité des EP à échantillonner des pics fugaces de contamination dans les petits bassins versants.

V.1.1 Fréquence de quantification en rivière

V.1.1.1 Comparaison de stratégie d'échantillonnage

La fréquence de quantification des composés recherchés dépend des LQ de l'EP mais aussi de la capacité de la technique d'échantillonnage à prendre en compte la variabilité temporelle des concentrations en pesticides. La fréquence de quantification est donc un premier critère de comparaison entre les techniques d'échantillonnage passives et ponctuelles ou moyennées au temps dans une stratégie qualitative de caractérisation de la contamination en pesticides. La LQ est ici préférée à la limite de détection comme critère de détection car elle est jugée plus fiable.

Pour cette comparaison, nous avons choisi d'utiliser les données obtenues sur le site de l'Ardières sur deux années consécutives en juin 2014 et juin 2015 (Cf. Annexe 5). La fréquence de quantification est exprimée par le ratio du nombre de quantifications par rapport au nombre d'échantillons de chaque technique. Le nombre de quantifications annuel et la fréquence de quantification interannuelle obtenus pour chaque pesticide étudié pour chacune des techniques d'échantillonnage sont reportés dans le Tableau 18, ainsi que les LQ de chaque technique

d'échantillonnage. Pour la TS, les LQ sont estimées pour une période d'exposition de 7 jours à partir des LQ analytiques (Cf. §0) et des données de calibration en laboratoire recommandées à 5 cm.s^{-1} (Cf. §IV.5). Un exemple de calcul est détaillé en Annexe 13.

Tout d'abord, nous observons de fortes disparités entre les LQ pour l'analyse d'échantillons d'eaux (ponctuels ou moyennés) et l'échantillonnage passif. Ces différences sont particulièrement marquées (> à un facteur 10) pour le CPE, CPM et DFF à l'avantage de l'EP (i.e., LQ plus faible), et pour le CBZ, DCPMU, DIU, NFZ et NFZD à l'avantage de l'échantillonnage d'eau. A partir de ces données, nous avons classé les pesticides détectés selon trois groupes :

- fréquence de quantification plus élevée par échantillonnage direct de la phase aqueuse : CBZ, DCA, DCPMU, FLZ (différence de LQ d'un facteur allant jusqu'à 10) ;
- fréquence de quantification égale pour l'échantillonnage direct de la phase aqueuse et l'échantillonnage passif : ATZ, AZS, DIU, DMM, MTC, NFZ, NFZD, SMZ, SPX et TBZ ;
- fréquence de quantification plus élevée par échantillonnage passif : CPE, CPM, DFF et PCM.

Ce classement met en évidence la capacité des TS à détecter les composés les plus hydrophobes (CPE, CPM, DFF et PCM.) à faible niveau de concentration, contrairement à une stratégie d'échantillonnage ponctuel ou moyenné de la phase aqueuse. Ce résultat est principalement lié à la nature de la phase réceptrice de l'EP, ici un élastomère de silicone et à sa capacité d'intégration temporelle qui peut être mise en relation avec le K_{sw} . En effet, une méthode analytique avec des LQ plus basses pour les molécules hydrophobes dans les échantillons ponctuels et moyennés telle que la SBSE-UHPLC-MS/MS ou la SBSE-GC-MS/MS (pré-concentration avec un élastomère de silicone) ne permettent pas d'améliorer le seuil de quantification de ces pesticides (Assoumani et al., 2013a). De fait, pour les substances hydrophobes, l'intégration temporelle de la contamination est le facteur clef permettant une meilleure quantification en raison de leurs faibles concentrations dans les milieux aquatiques. Cet exemple est illustré avec la PCM, qui a une LQ plus élevée d'un facteur 4 pour la TS mais dont, pourtant, le nombre de quantifications a été plus important en 2015 qu'avec les prélèvements aqueux.

La majorité des pesticides de polarité intermédiaire (ATZ, AZS, DMM, MTC et TBZ) ont des LQ du même ordre de grandeur (ng.L^{-1}) avec toutes les techniques d'échantillonnage, ce qui explique que nous n'observons pas de différence en termes de nombre de quantification.

Tableau 18 : Nombre de quantification annuel et fréquence de quantification interannuelle des pesticides dans l'Ardières à Pizay pour juin 2014 et juin 2015 (ponctuel, moyenné sur une semaine et TS exposés sur une semaine) et LQ de différentes techniques d'échantillonnage. Cases vertes : quantification sur tous les échantillons ; cases orange : quantification partielle ; cases rouge : non quantifié ; cases grises: composés non analysés

	LQ		Nombre de quantification en 2014			Nombre de quantification en 2015			Fréquence de quantification interannuelle		
	Ponctuel et moyenné (ng.L ⁻¹)	TS (ng.L ⁻¹)	Ponctuel /5	Moyenné /4	TS /4	Ponctuel /5	Moyenné /2	TS /4	Ponctuel	Moyenné	TS
ATZ	0,2	1,2	5	4	4	5	2	4	100 %	100 %	100 %
AZS	0,5	0,2	5	4	4	5	2	4	100 %	100 %	100 %
BOS	-	1,0	-	-	0	-	-	4	-	-	50 %
CBZ	0,5	6,7	5	4	3	-	-	4	100 %	100 %	88 %
CPE	4,0	0,2	0	2	4	2	0	4	20 %	33 %	100 %
CPM	4,0	0,3	2	1	4	0	1	1	20 %	33 %	63 %
DCA	1,0	6,4	1	2	0	0	0	0	10 %	33 %	0 %
DCPMU	1,0	15	5	4	1	5	2	0	100 %	100 %	13 %
DFE	8,0	0,3	1	2	4	0	0	4	10 %	33 %	100 %
DIU	0,5	12	5	4	4	5	2	4	100 %	100 %	100 %
DMM	2,0	2,4	5	4	4	5	2	4	100 %	100 %	100 %
FLZ	0	NA	0	1	0	0	0	0	0 %	17 %	0 %
MTC	1,0	0,2	5	4	4	5	2	4	100 %	100 %	100 %
NFZ	0,5	11	5	4	4	5	2	4	100 %	100 %	100 %
NFZD	0,2	57 ¹	5	4	4	5	2	4	100 %	100 %	100 %
PCM	4,0	16	4	2	4	1	0	4	50 %	33 %	100 %
SMZ	0,2	0,6	5	4	4	5	2	4	100 %	100 %	100 %
SPX	0,2	0,1	5	4	4	5	2	4	100 %	100 %	100 %
TBZ	0,5	1,4	5	4	4	5	2	4	100 %	100 %	100 %

¹LQ estimée sur 7 jours à partir des données de calibration in situ (et non laboratoire)

Les composés les plus hydrophiles sont faiblement détectés par les TS en raison de leur faible K_{sw} et des faibles concentrations dans l'Ardières au site de Pizay. Ainsi, la CBZ, le DCPMU et la FLZ sont à la limite des capacités de détection de la TS à cause d'une faible pré-concentration sur la phase réceptrice et d'une LQ qui n'est pas améliorée par une intégration temporelle (atteinte rapide de l'équilibre). Ceci est en accord avec la non recommandation de l'utilisation de la TS en approche qualitative pour la détection de la CBZ et du DCPMU (Cf. §IV.5). Cependant, les LQ de la TS pourraient être améliorées en modifiant son format en

utilisant par exemple un volume d'élastomère de silicone plus important (Cf. §I.2.7), ou par l'utilisation d'un matériau modifié pour augmenter son affinité pour les pesticides plus polaires. Dans ce contexte l'utilisation du matériau PACSiR sous forme de TSP semble pertinente (Cf. §IV.4).

V.1.1.2 Comparaison *in situ* entre échantillonneurs passifs TS, TSP et POCIS

En 2015, les TS et TSP ont été exposées conjointement avec des POCIS sur 3 stations en aval de différents bassins versants (Ardières, Coise, Charlet) (Cf. §II.6.1). L'expérimentation a été réalisée sur une durée totale d'un mois pour les 3 EP, avec des périodes d'exposition variant selon les EP (2x2 semaines pour les POCIS et 4x1 semaines pour les TS/TSP). Ainsi, nous pouvons comparer les outils en termes de nombre de quantifications sur le mois d'exposition et pour les 17 pesticides analysés en commun (Tableau 19).

La comparaison des résultats *in situ* entre TS et TSP confirme les différences de sorption observées lors de la calibration en laboratoire (Cf. §IV.4). Les LQ calculées pour la TSP sont plus faibles (d'un facteur 2) que celles de la TS pour les pesticides hydrophiles et moyennement hydrophiles (ATC, ATZ, AZS, CTU, DCPMU, DIU, IPU, LINU, MTC, NFZ, SMZ, TBZ). Cette différence est visible en nombre de quantifications *in situ* sur le bassin versant de la Coise (IPU, DIU et SMZ) et du Charlet (DCPMU et DIU).

De manière générale, le nombre de quantifications *in situ* est équivalent avec les trois EP et seules quelques différences peuvent être notées. Les LQ instrumentales pour l'analyse des pesticides dans les POCIS sont différentes de celles obtenues par TS et TSP car les EP n'ont pas été analysés par le même laboratoire. Nous avons donc ajouté les détections (résultats < LQ représentés par un D dans le Tableau 19) sur le POCIS pour avoir une comparaison plus juste. Nous obtenons d'une part, plus de quantifications avec TS et TSP que pour le POCIS pour l'AZS, le LINU et la SMZ; et d'autre part, plus de quantifications avec les POCIS pour l'IMD et l'ATC grâce à des LQ inférieures. En revanche, le DIU est particulièrement détecté sur le Charlet et la Coise avec la TS et la TSP et pas par le POCIS. Les LQ sont semblables entre EP (2,5 à 12 ng L⁻¹), il est donc probable que la réactivité des TS et TSP ait permis de le détecter.

Pour s'affranchir des paramètres analytiques de chaque laboratoire, une analyse complémentaire d'un extrait de POCIS pour la liste complète de 28 pesticides (Cf. §II.3) a été réalisée dans le même laboratoire avec un facteur de dilution de 2 par rapport aux extraits de TS et TSP analysés en parallèle sur la première et deuxième semaine d'exposition sur l'Ardières à Pizay en juin 2015. Ces extraits correspondent aux deux mêmes semaines d'exposition du POCIS. Les pesticides quantifiés uniquement sur l'extrait de POCIS sont des pesticides très polaires (DCA, DCPMU, FLZ et IMD) et, à l'inverse, le seul pesticide quantifié sur les TS est apolaire (DFF). La TSP offre un compromis entre les deux puisque qu'elle permet de quantifier la DCA, le DCPMU et le DFF. Seuls le FLZ et l'IMD ne sont pas quantifiés avec la TSP, probablement car la quantité de phase Oasis® HLB mise en œuvre dans la TSP est plus faible que dans le POCIS (25,5 mg pour la TSP contre 200 mg pour le POCIS). Cela confirme l'affinité des pesticides plus polaires pour cette phase démontrée par les tests en laboratoire (Cf. §0).

Tableau 19 : Comparaison du nombre de quantifications de pesticides par trois échantillonneurs passifs (TS, TSP et POCIS) exposés sur l'Ardières, la Coise et le Charlet pendant un mois en 2015. Cases vertes : quantification sur tous les échantillons; cases orange : quantification partielle; cases rouge : non quantifié ; et D pour détection (utilisant la limite de détection) sur chaque période d'exposition du POCIS.

	LQ			Ardières (Pizay)			Coise (Coise)			Charlet (Authezat)		
	TS (ng.L ⁻¹)	TSP (ng.L ⁻¹)	POCIS (ng.L ⁻¹)	TS /4	TSP /4	POCIS /2	TS /4	TSP /4	POCIS /2	TS /4	TSP /4	POCIS /2
ATC	1,3	0,4	1,1	0	0	1	0	0	0	1	1	D1
ATZ	1,2	0,6	1,3	4	4	2	4	4	D1	4	4	2
AZS	0,2	0,05	2,1	4	4	D1	1	1	0	4	4	2
CBZ	6,7	3,5	4,7	4	4	DD	0	0	0	4	4	DD
CTU	11	3,4	1,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
DCPMU	15	2,7	4,0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
DIU	12	2,5	6,1	4	4	2	0	1	0	3	4	0
DMM	2,4	2,5	1,8	4	4	2	0	0	0	0	0	0
IMD	151	172	2,5	0	0	0	0	0	0	0	0	1
IPU	5,9	2,0	2,3	0	0	0	3	4	D1	0	0	0
LINU	0,8	0,1	2,3	0	0	0	1	1	0	0	0	0
MTC	0,2	0,06	4,2	4	4	2	4	4	0	4	4	2
NFZ	11	4,9	2,5	4	4	2	0	0	0	0	0	0
NFZD	56	-	2,5	4	4	2	0	0	0	0	0	0
SMZ	0,6	0,2	2,5	4	4	2	3	4	0	4	4	1D
SPX	0,1	0,2	2	4	4	2	0	0	0	0	0	0
TBZ	1,4	0,3	1,0	4	4	2	4	4	0	4	4	2

En conclusion, sur une période d'exposition d'un mois, le nombre de quantification des pesticides obtenu avec les échantillonneurs passifs TS et TSP est en adéquation avec ce qui peut être obtenu par les stratégies d'échantillonnage conventionnelles (échantillons d'eau ponctuels ou moyennés) et le POCIS (sauf pour les pesticides très hydrophiles). Nous observons une nette amélioration de la quantification des pesticides hydrophobes, liée à la nature du composant principal des TS et TSP (élastomère de silicone) et à l'aspect intégratif dans le temps des EP pour ces pesticides.

V.1.2 Discrimination de gradient amont-aval par approche comparative avec des TS et illustration de la complémentarité avec les techniques de biomonitoring

Nous avons choisi de présenter ici un exemple d'utilisation des données acquises par TS selon une approche comparative d'amont en aval entre trois sites sur l'Ardières (Chatillon, Montmay et Pizay) (Annexe 5). Pour montrer l'intérêt de ce type d'approche dans l'évaluation de la chaîne pressions-impacts des pesticides en eaux de surface, les résultats de deux techniques de biomonitoring mises en œuvre en parallèle par les équipes EHMA et ECOTOX (Irstea) sur les mêmes sites sont discutées. Ces deux techniques de biomonitoring ciblent les modes d'actions des fongicides et des insecticides chez des organismes modèles. Les résultats de biomonitoring sont issus du rapport de Le Dréau et al. (2015) discutant de manière plus détaillée de la mise en application et l'évaluation d'outils intégratifs chimiques et biologiques pour mesurer l'impact des produits phytosanitaires sur les cours d'eau (projet mené dans le cadre du programme recherche du plan Ecophyto).

Dans le but de discriminer un gradient amont-aval, nous avons utilisé uniquement les masses de pesticides accumulés sur les EP, ce qui constitue le cas le plus simple pour une approche comparative. Les résultats sont exprimés en somme de masse de chaque pesticide accumulé. Cette approche implique d'avoir des caractéristiques physico-chimiques dans le milieu qui varient peu, afin de limiter l'influence des paramètres environnementaux sur l'accumulation des composés. Nous avons donc enregistré sur chaque site d'exposition des paramètres complémentaires dont la température et la vitesse de courant (Cf. §II.6.1.2) (Tableau 20).

Tableau 20 : Données physico-chimiques (\pm écart-types, $n=5$) mesurées dans les eaux de surface à 3 stations de l'Ardières en juin 2014 et juin 2015.

Paramètre	Châtillon (Amont)		Montmay (Intermédiaire)		Pizay (Aval)	
	Juin 2014	Juin 2015	Juin 2014	Juin 2015	Juin 2014	Juin 2015
Température (°C)	15,1 \pm 2,0	14,8 \pm 1,8	17,3 \pm 1,7	17,3 \pm 1,3	18,6 \pm 1,9	18,8 \pm 1,7
pH	7,34 \pm 0,20	7,51 \pm 0,13	7,35 \pm 0,22	7,74 \pm 0,06	7,29 \pm 0,20	7,56 \pm 0,08
Conductivité (μ S.cm ⁻¹)	92 \pm 4	117 \pm 3	162 \pm 16	188 \pm 12	188 \pm 15	221 \pm 11
Vitesse de courant (cm/s)	15,3 \pm 14,0	14,8 \pm 5,8	20,8 \pm 25,1	8,8 \pm 2,6	12,5 \pm 6,1	6,8 \pm 2,3
COT (mg.L ⁻¹)	2,6 \pm 0,4	5,5 \pm 0,5	3,9 \pm 0,5	3,7 \pm 1,0	3,6 \pm 0,3	2,6 \pm 0,2
COD (mg.L ⁻¹)	2,0 \pm 0,4	1,8 \pm 0,5	3,2 \pm 1,2	2,3 \pm 0,3	3,2 \pm 0,4	2,3 \pm 0,2
NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	0,06 \pm 0,03	0,03 \pm 0,01	0,21 \pm 0,21	0,12 \pm 0,12	0,07 \pm 0,04	0,38 \pm 0,58
NO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,03 \pm 0,01	0,05 \pm 0,01	0,19 \pm 0,17	0,11 \pm 0,02	0,15 \pm 0,06	0,10 \pm 0,03
NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	10,3 \pm 0,6	10,6 \pm 0,9	8,6 \pm 0,4	8,7 \pm 0,9	6,6 \pm 0,8	6,5 \pm 0,9
PO ₄ ³⁻ (mg.L ⁻¹)	0,17 \pm 0,04	0,16 \pm 0,04	0,48 \pm 0,14	0,48 \pm 0,13	0,60 \pm 0,07	0,85 \pm 0,53

Si l'on raisonne à l'échelle mensuelle, en juin 2014 et juin 2015, des variations de température de l'ordre de 4°C ont été enregistrées entre l'amont et l'aval, ce qui a un impact négligeable sur l'accumulation de composés sur un élastomère de silicone (Cf. I.4.2.3.2). Sur quatre expositions d'une semaine par année, la vitesse de courant enregistrée sur les deux

années est très variable en raison de crues printanières (Figure 36) ; mais ces variations sont logiquement enregistrées conjointement d'amont en aval en fonction des semaines car la distance entre les sites est faible (moins de 30 km). La moyenne mensuelle des masses accumulées dans les TS permet donc de s'affranchir de ces variations hebdomadaires pour des gammes de vitesses de courant moyennes comprises entre 12,5 et 20,8 cm.s⁻¹ en juin 2014, et entre 6,8 et 14,8 cm.s⁻¹ en juin 2015 sur l'ensemble des trois sites. De plus, les vitesses de courant ont été mesurées dans la rivière à proximité des cagettes d'exposition, et celles-ci réduisent fortement (au moins d'un facteur 2) la vitesse à proximité des EP ; enfin, ces mesures de vitesse de courant sont entachées d'une incertitude non négligeable ($\approx 15\%$) (Le Coz et al., 2011). Nous avons fait l'hypothèse d'une vitesse du courant comparable entre les différents sites qui ne génère donc pas d'accumulation préférentielle sur un site en particulier.

V.1.2.1 Comparaison des TS avec les résultats de biomonitoring par étude de la décomposition de litières végétales

Dans les cours d'eau, les principaux décomposeurs des litières végétales sont les invertébrés déchetteurs et les communautés microbiennes hétérotrophes (champignons et bactéries), ces deux types de communautés présentant des niveaux de sensibilité différents aux produits phytosanitaires (suivant leur mode d'action toxique). La technique de biomonitoring étudiée cible l'impact des fongicides sur les communautés microbiennes présentes dans les cours d'eau, grâce au suivi de la décomposition de litières végétales (feuilles d'aulne) exposées *in situ* dans des sacs à maille fine (pour empêcher la présence de macro-invertébrés) (Foulquier et al., 2015). Après une période d'exposition d'un mois, l'ergostérol est dosé dans les feuilles récoltées (Baldy et al., 1995; Gessner and Schmitt, 1996). En effet, l'ergostérol est un constituant majeur de la membrane des champignons hyphomycètes qui permet d'estimer la biomasse fongique à la surface des feuilles.

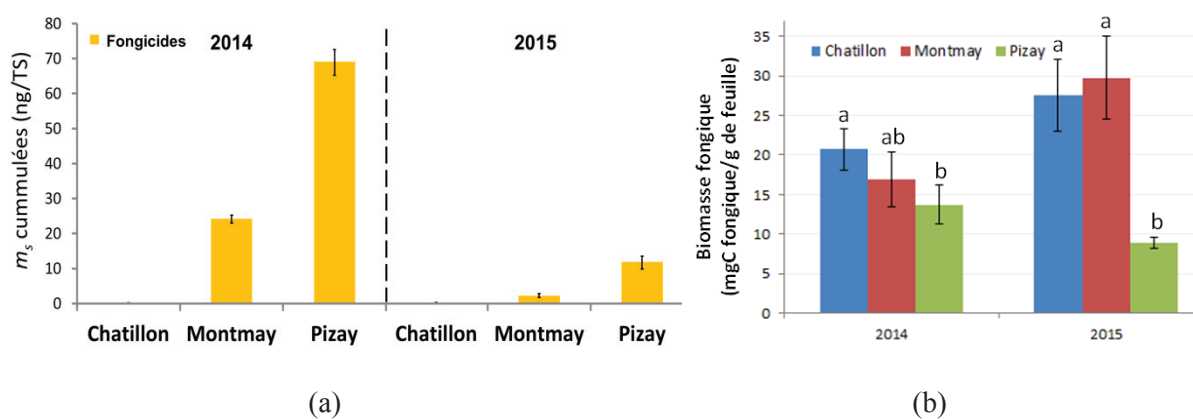


Figure 44 : a) Somme des masses de fongicides accumulés par TS dans l'eau (AZS, BOS, DMM, PCM, SPX et TBZ) (moyennés sur 4x1 semaines) et b) Biomasse fongique estimée à partir des concentrations d'ergostérol mesurées sur les feuilles d'aulne immergées pendant 1 mois dans des sacs à mailles fines en juin 2014 et juin 2015 sur 3 stations de l'Ardières (Le Dréau et al., 2015).

Les TS révèlent un gradient croissant en fongicides de l'amont vers l'aval (Figure 44a). Plusieurs fongicides spécifiques au traitement de la vigne (AZS, BOS, DMM, SPX, TBZ, et la PCM interdite depuis 2007) sont quantifiés sur le point de suivi intermédiaire (Montmay) et en aval (Pizay), avec une hausse globale des quantités accumulées sur TS concomitante à celle de

l'occupation du sol en vigne (Annexe 5). Ce gradient est plus prononcé en 2014 qu'en 2015, car contrairement à juin 2015, l'épisode pluvieux de juin 2014 a engendré un fort pic de contamination en pesticides à l'aval dans la rivière (Cf. §V.1.4).

Le dosage d'ergostérol dans les feuilles d'aulne (Figure 44b) met en évidence une diminution significative de la biomasse fongique d'amont en aval et particulièrement au niveau de la station de Pizay. Cette diminution est observée malgré des conditions nutritives plus favorables à la croissance fongique en aval, du fait d'une augmentation significative des concentrations en phosphates (Tableau 20). Cette diminution de la biomasse fongique laisse suspecter un effet toxique en lien avec l'augmentation des teneurs en fongicides dans la zone aval du cours d'eau détectés au cours des deux années grâce aux TS. En comparant par année, nous remarquons qu'en 2015, l'impact des fongicides sur le site intermédiaire n'a pas été significatif ce qui semble cohérent au regard des faibles masses de fongicides accumulés sur les TS.

V.1.2.2 Comparaison des TS avec les résultats de biomonitoring par encagement de gammares

Les gammares sont des macro-invertébrés d'eau douce, possédant un rôle central dans l'écosystème (source de nourriture, décomposeur...), et sont également sensibles à de nombreux micropolluants. La méthodologie d'encagement, développée depuis une dizaine d'années à Irstea (Chaumot et al., 2015), consiste en l'implantation *in situ* pour une durée d'exposition fixe, d'organismes issus d'une population unique, dont les réponses aux variations environnementales (température, dureté,...) hors contamination chimique sont connues. Le biomarqueur utilisé ici est l'inhibition de l'activité acétylcholine-estérase, reconnu comme sensible à l'exposition aux phytosanitaires et très spécifiquement aux insecticides (Xuereb et al., 2009). L'acétylcholine-estérase (AChE) est une enzyme qui joue un rôle clef dans le fonctionnement neuronal en régulant le neurotransmetteur acétylcholine, au niveau des fentes synaptiques. Le mode d'action des insecticides de type organophosphorés et carbamates consiste à inhiber l'activité de l'enzyme AChE chez les invertébrés.

Les TS révèlent un gradient croissant en insecticide de l'amont vers l'aval qui est particulièrement marqué sur le site aval de Pizay (Figure 45a). Les résultats sont en-dessous des LQ pour le site amont de Chatillon. Les deux insecticides quantifiés (CPE et CPM) appartiennent à la famille des organophosphorés et sont autorisés en viticulture.

L'activité AChE est inhibée sur le seul site aval (Pizay) au mois de juin 2014 (Figure 45b). Cette inhibition est également constatée à l'échelle hebdomadaire pour chacune des quatre semaines d'exposition (Le Dréau et al., 2015). Nous constatons donc un fort impact neurotoxique de ce type d'insecticide persistant sur le site aval de la rivière. Ce résultat est cohérent avec le fort gradient d'insecticides mise en évidence par les TS d'amont en aval (en lien avec l'occupation des sols par la viticulture). Néanmoins, ce résultat ne peut être corrélé uniquement avec la présence de CPM et le CPE, étant donné que tous les insecticides ne sont pas analysés sur les TS (la présence de carbamates non recherchés est possible).

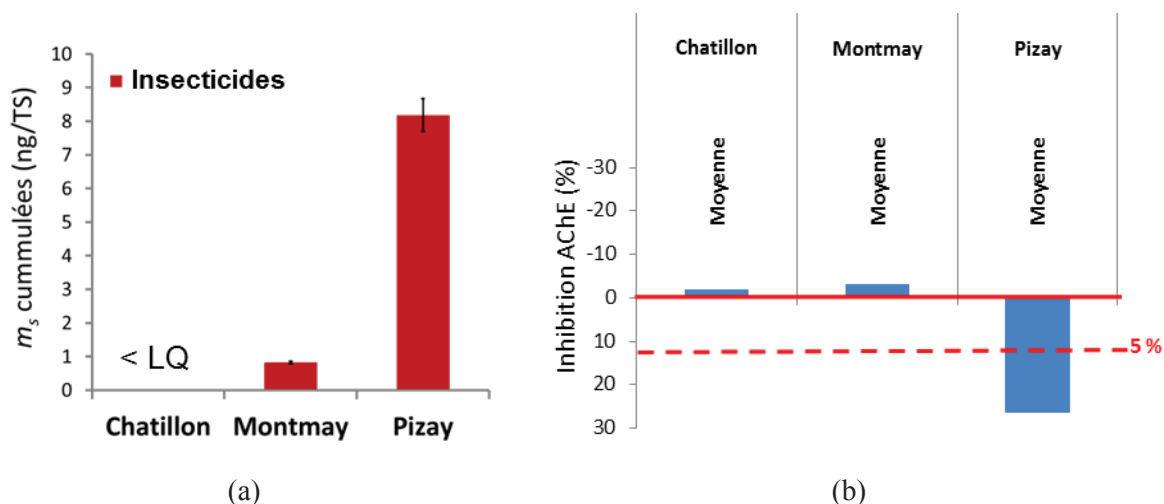


Figure 45 : a) Somme des masses d’insecticides accumulés (CPE et CPM) par TS sur le bassin versant de l’Ardières (moyenne sur 4x1 semaines) et b) Pourcentage d’inhibition de l’activité acétylcholinestérase obtenu chez des organismes mâles de *G. fossarum* (moyenne sur 4 expositions d’une semaine) (seuil de significativité à 5% en pointillés) dans trois stations du bassin versant de l’Ardières en juin 2014 (Le Dréau et al., 2015).

Ces deux insecticides ont été très peu quantifiés dans les échantillons d’eau prélevés de manière ponctuelle en début et fin de semaine du déploiement des TS (Cf. §V.1.1.1). L’abaissement des LQ obtenues avec les TS est donc un avantage pour détecter les insecticides présents à de faibles niveaux de concentration.

En conclusion, les résultats obtenus avec des TS mettent en évidence un fort gradient amont-aval en fongicides et insecticides, originaires du bassin versant viticole, en cohérence avec les mesures d’effets biologiques spécifiques par deux approches complémentaires de biomonitoring. La complémentarité de l’échantillonnage passif et du biomonitoring permet de mettre en évidence les impacts associés à la contamination en pesticides et la discrimination de sites par approche comparative.

V.1.3 Comparaison des concentrations en pesticides obtenues par différentes stratégies d’échantillonnage en rivière

La comparaison des concentrations en pesticides calculées *in situ* entre différentes techniques d’échantillonnage, « actif » et « passif », est un exercice complexe quand les représentativités temporelles sont différentes. En effet, il convient de comparer :

- un échantillonnage ponctuel d’eau représentatif d’un instant donné ;
- un échantillonnage composite moyenné au temps hebdomadaire (dans notre cas un prélèvement de 180 mL d’eau toutes les 6 h) ;
- un échantillonnage passif (TS ou TSP) immergé dans le cours d’eau durant une période de 1 semaine, et qui permet de remonter par calcul à une concentration moyennée sur la période d’exposition.

La justesse des concentrations déterminées par EP, a été évaluée par comparaison aux concentrations mesurées par échantillonnage composite moyenné hebdomadaire, admises comme valeur de référence pour les composés polaires (Miege et al., 2012). Pour les composés

hydrophobes présents, la concentration mesurée par préleveur échantillonneur automatique est plus discutable en raison de l'adsorption possible sur les MES et les parois des flacons de prélèvement pour une période de conservation d'une semaine (Margoum et al., 2011). Aucun test statistique n'a été réalisé pour comparer les stratégies d'échantillonnage au vu du faible nombre de données acquises.

Le principe de calcul exposé au §I.2.6 a été appliqué pour chaque pesticide étudié avec l'équation générale du régime pseudo-linéaire (Éq. 16). Les concentrations en pesticides dans la rivière ont été calculées avec les données de calibration déterminées en laboratoire et recommandées au §IV.5. Pour le NFZD, seules les données de la calibration *in situ* en extérieur de cagette ont été appliquées car les constantes d'accumulation pour cette molécule n'avaient pu être déterminées en laboratoire.

Les données de l'Ardières à Pizay en juin 2014 et 2015 ont été utilisées pour effectuer cette comparaison (échantillons d'eau ponctuels, moyennés au temps et TS). Seuls les 14 pesticides pour lesquelles une approche quantitative est recommandée (Cf. §IV.5) et qui ont été quantifiés dans les échantillons moyennés au temps sont comparés. Le calcul du ratio moyen de la concentration en pesticides calculée avec la TS/TSP sur la concentration de l'échantillon composite moyenné correspondant à chaque semaine est reporté dans le Tableau 21 avec les données de calibration en laboratoire (et *in situ* pour NFZD sur TS). Nous avons jugé la justesse des concentrations satisfaisante lorsqu'un écart de moins d'un facteur 2 est observé entre les concentrations des EP avec le composite moyenné, soit un ratio compris entre 0,5 et 2. Ce critère est cohérent avec l'incertitude de calcul de concentrations de pesticides avec plusieurs EP de 36-111% relevé par Miege et al. (2012) et la variabilité des données de calibration d'un facteur 2 sur le POCIS (Poulier et al., 2014).

Pour l'ensemble des pesticides quantifiés lors des deux suivis en 2014 et 2015, les ratios des concentrations entre EP et composites sont compris entre 0,2 (CPM) et 3,7 (TBZ).

Avec la TS, les critères de justesse de la concentration sont respectés pour 62 % des comparaisons avec les 14 pesticides. Les pesticides pour lesquels, les critères de justesse des concentrations sont globalement respectés sont l'ATZ, le CPE, le CPM, le NFZ, le NFZD et la SMZ. Ce sont principalement des pesticides interdits ou métabolites dont la concentration est restée stable dans l'eau au cours de l'exposition (ATZ, SMZ, NFZ et NFZD), et des composés très hydrophobes (CPE et CPM) qui ont été peu quantifiés dans les échantillons moyennés (Figure 47 et Figure 48).

Pour l'AZS, le DIU, le DMM et le TBZ, nous observons un biais de plus d'un facteur 2 donc une surestimation des concentrations TS par rapport aux concentrations moyennes d'échantillonnage d'eau cumulé. Deux phénomènes peuvent expliquer ces écarts. Par exemple pour le DMM, la concentration a fluctué de manière importante lors de la campagne de 2014, ce qui peut expliquer la non cohérence des concentrations (biais sur le moyenné hebdomadaire qui ne prélevant que toutes les 6 heures peut rater les pics de concentrations) pour cette année ; alors que pour 2015 la quantification est plus juste (Figure 47 et Figure 48).

Tableau 21 : Concentrations mesurées (ng.L⁻¹) et ratio moyen entre les concentrations de pesticides obtenues par TS/TSP et par échantillonnages composite moyenné d'eau à Pizay en juin 2014 et 2015 sur chaque semaine (S1, S2, S3 et S4) (cases grises : composés non analysés ; vertes : ratio compris entre 0,5 et 2 oranges : ratio < 0,5 et ratio >2).

	2014				2015			
	Concentration TS / Moyenné en ng.L ⁻¹ (ratio)				TS / Moyenné en ng.L ⁻¹ (ratio)		TSP / Moyenné en ng.L ⁻¹ (ratio)	
	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S1	S2
ATZ	2,6 / 2,0 (1,3)	3,2 / 2,4 (1,3)	3,1 / 2,1 (1,5)	2,2 / 1,7 (1,3)	2,0 / 1,7 (1,2)	1,9 / 1,8 (1,0)	2,7 / 1,7 (1,6)	2,1 / 1,8 (1,2)
AZS	2,4 / 0,9 (2,6)	4,6 / 1,4 (3,2)	3,5 / 1,5 (2,3)	4,0 / 1,6 (2,5)	1,6 / 0,9 (1,8)	1,6 / 0,7 (2,3)	0,4 / 0,9 (0,5)	0,3 / 0,7 (0,5)
CPE	-	7,2 / 7,4 (1,0)	-	2,5 / 5,4 (0,5)	-	-	-	-
CPM	-	-	-	9,5 / 5,1 (1,9)	6,7 / 9,6 (0,7)	-	1,6 / 9,6 (0,2)	-
DCPMU	-	-	-	-	-	-	6,7 / 3,7 (1,8)	6,4 / 4,3 (1,5)
DFE	-	38 / 13 (3,0)	-	19 / 20 (0,9)	-	-	-	-
DIU	19 / 8,8 (2,2)	95 / 42 (2,3)	27 / 12 (2,3)	47 / 21 (2,2)	12 / 6,0 (2,0)	23 / 8,0 (2,9)	11 / 6,1 (1,8)	17 / 8,0 (2,1)
DMM	104 / 39 (2,6)	22544 / 734 (3,1)	769 / 321 (2,4)	345 / 145 (2,4)	217 / 140 (1,5)	148 / 106 (1,4)	214 / 140 (1,5)	127 / 106 (1,2)
MTC	-	-	-	-	-	-	1,3 / 2,7 (0,5)	1,9 / 2,7 (0,7)
NFZ	15 / 9,8 (1,6)	23 / 14, (1,6)	21 / 13 (1,6)	28 / 17 (1,6)	18 / 9,7 (1,9)	19 / 9,0 (2,1)	19 / 9,7 (2,0)	14,9 / 9,0 (1,7)
NFZD	96 / 78 (1,2)	143 / 124 (1,2)	109 / 80 (1,4)	111 / 72 (1,5)	135 / 191 (0,7)	127 / 158 (0,8)	-	-
SMZ	8,3 / 6,6 (1,3)	25 / 17 (1,5)	13 / 8,5 (1,5)	11 / 7,2 (1,5)	5,1 / 4,0 (1,3)	5,9 / 4,2 (1,4)	6,9 / 4,0 (1,7)	6,4 / 4,2 (1,5)
SPX	22 / 14 (1,6)	65 / 32 (2,0)	30 / 10 (2,9)	16 / 14 (1,1)	2,4 / 3,9 (0,6)	5,6 / 2,6 (2,1)	3,1 / 3,9 (0,8)	5,7 / 2,6 (2,1)
TBZ	78 / 25 (3,2)	307 / 109 (2,8)	125 / 34 (3,7)	245 / 83 (2,9)	83 / 45 (1,9)	79 / 24 (3,3)	29 / 44 (0,7)	18 / 24 (0,8)

Pour l'AZS, le DIU et le TBZ, le biais entre TS et composite moyenné est plus systématique ce qui signifie que les données de calibration déterminées en laboratoire ne sont peut-être pas adaptées. L'utilisation des K_{sw_insitu} (Cf. §IV.5) pour ces trois composés aboutit à des ratios moyens sur 2014 de respectivement 1,9 ; 1,4 et 1,3 ; les concentrations mesurées sont donc plus justes. Pour ces trois composés, nous pouvons donc faire l'hypothèse que l'équilibre a été sous-estimé en laboratoire ou une composante environnementale non identifiée le modifie (ou phénomène d'adsorption dont les conditions d'équilibre sont dépendantes de la concentration dans le milieu). Pour ces trois composés (AZS, DIU et TBZ), nous avons donc fait le choix d'utiliser les K_{sw_insitu} pour les calculs de concentration en eau de surface.

Pour la SPX et le DFE qui sont des composés hydrophobes, quelques écarts de justesse sont observés. Le calcul de la concentration pourrait être influencé par un changement de la vitesse de courant entre les 4 semaines d'exposition ; ou bien la pertinence des concentrations

mesurées dans les échantillons moyennés (proche des LQ) peut être remise en cause (possible adsorption sur les MES ou les parois du flacon).

Pour la TSP, une approche quantitative est recommandée pour 21 pesticides, mais seules des données en 2015 ont été acquises (optimisation de la formulation de la TSP en 2014). L'approche quantitative est juste pour 86% des comparaisons ce qui est mieux que pour le TS. Des écarts non systématiques sont observés pour seulement trois pesticides (CPM, DIU, SPX). L'écart pour le CPM est le plus important (0,2) mais il est difficile de l'expliquer sur la base d'une seule comparaison (< LQ dans le moyenné pour les autres cas).

En conclusion, pour une période d'exposition de 7 jours, les concentrations en pesticides mesurées avec les TS/TSP ont une justesse acceptable avec l'approche quantitative de Niv 4 (Cf. §I.2.9.3). La TS nécessite l'utilisation de données de calibration *in situ* pour corriger des biais pour certains composés (AZS, DIU, TBZ). En comparaison, les données de calibration de laboratoire de la TSP semblent plus robustes. La représentativité temporelle des TS et TSP semble équivalente à un échantillonnage cumulé moyenné à pas de temps de 6 h pour les pesticides polaires et moyennement polaires. En revanche la mesure de concentration pour les pesticides plus hydrophobes, non accessible avec les techniques d'échantillonnage d'eau, est constatée dans un cours d'eau de petit bassin versant agricole.

Les petits bassins versants agricoles peuvent être soumis à de fortes et brusques variations des niveaux de concentrations, il est donc important de mieux connaître la capacité des TS/TSP à intégrer des variations de concentrations pendant les périodes de crues, ce qui fait l'objet de la partie suivante.

V.1.4 Intégration des variations de concentrations

Les petits cours d'eau sont soumis à de fortes et brusques variations des niveaux de concentrations, il est donc important de connaître la capacité des TS/TSP à intégrer des variations de concentrations pendant les périodes de crues. Le dernier critère évalué est donc la capacité des échantillonneurs passifs TS à prendre en compte les variations de concentration en pesticides dans les cours d'eau de petits bassins versants. Ce type d'évènement a été observé le 10 juin 2014 (début de 2^{ème} semaine lors de la calibration *in situ*) et le 17 juin 2015 à Pizay (fin de 2^{ème} semaine et début de 3^{ème} semaine) (Figure 46). Nous avons examiné l'information apportée par le suivi des concentrations en pesticides avec des TS sur ces deux évènements en comparaison des techniques d'échantillonnage ponctuel et moyenné au temps (Figure 47 et Figure 48). Pour estimer les variations de concentrations dans le cours d'eau par une évaluation graphique, nous avons déterminé l'incertitude sur la concentration, exprimée en IC (intervalle de confiance), pour chaque technique d'échantillonnage. Pour les échantillons d'eau ponctuels et moyennés, l'incertitude de calcul a été établie lors de la validation de la méthode d'analyse (i.e., SPE-UHPLC-MS/MS) selon la norme NF T90-210 (AFNOR, 2009). Pour les TS, la formule de calcul d'incertitude retenue est l'équation simplifiée pour le régime pseudo-linéaire (Éq. 20). Un exemple de calcul est détaillé en Annexe 13.

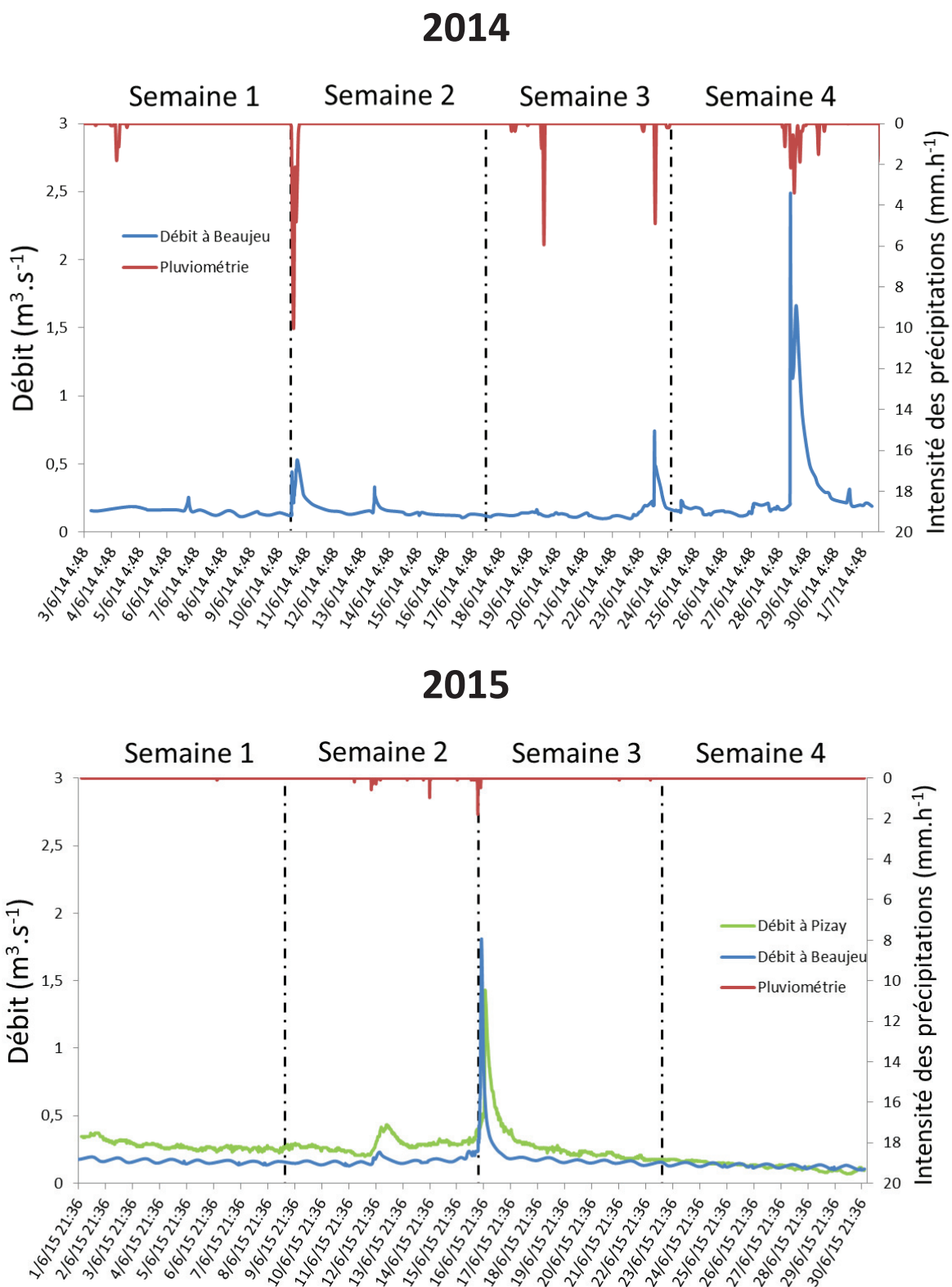
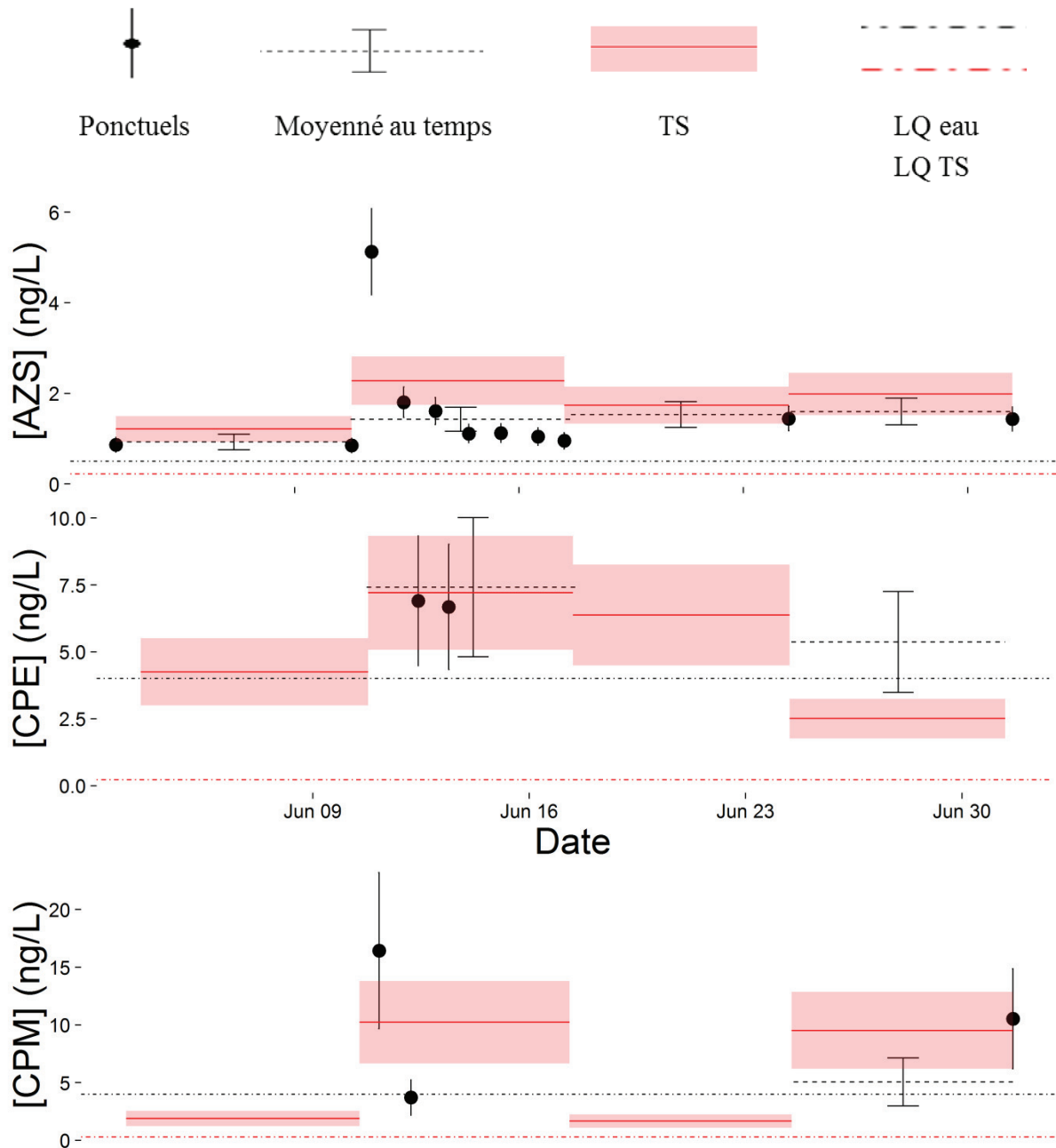
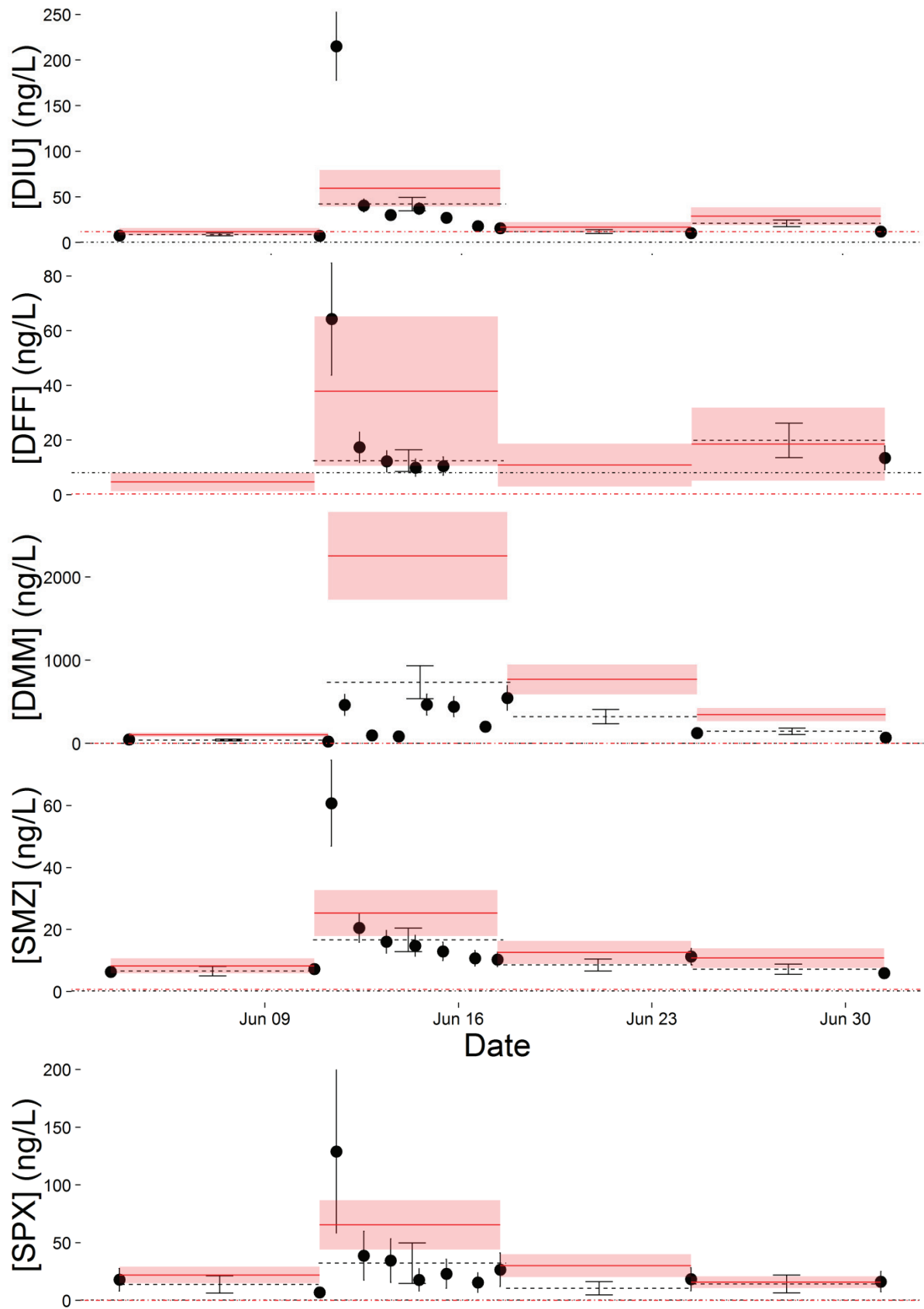


Figure 46 : Mesure du débit dans l’Ardières (station Beaujeu en 2014 et 2015 (HYDRO) et station Pizay en 2015 (BDOH) et mesure de l’intensité des précipitations pendant les quatre semaines d’exposition des TS au mois de juin 2014 (haut) et 2015 (bas).

V.1.4.1 Analyse de la crue du 10 juin 2014

Lors de la deuxième semaine de suivi de juin 2014, les prélèvements cumulés moyennés d'eau sur la semaine révèlent une augmentation des concentrations en fongicides (AZS, DMM, TBZ et SPX), insecticide (CPE) et herbicides (DFF, DIU, SMZ) et métabolites (DCA et DCPMU) (Figure 47). Ces variations importantes de la concentration sont également mises en évidence avec les TS, avec en plus une augmentation pour le CPM (non quantifié dans l'échantillon moyenné). Seule la hausse de concentration de la DCA et du DCPMU observé dans le moyenné ne sont pas mises en évidence par les TS, en effet non adaptées pour ces molécules.





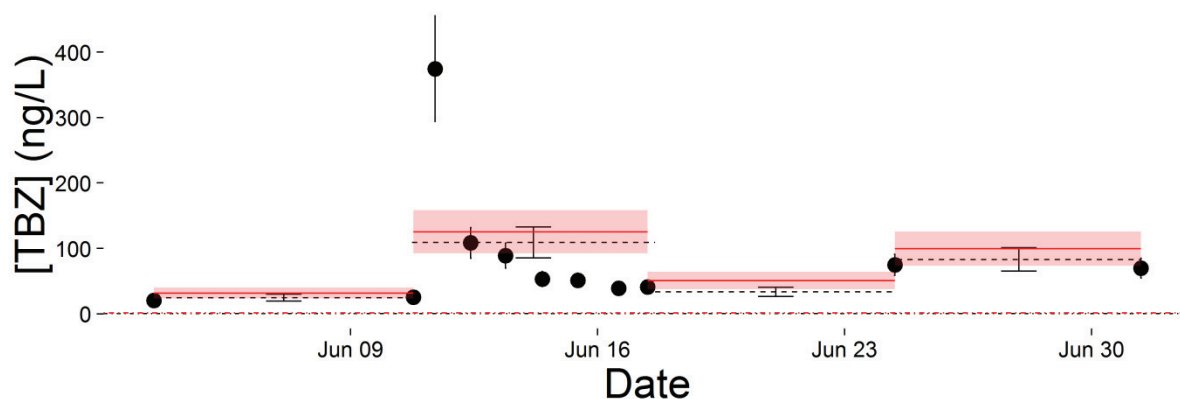
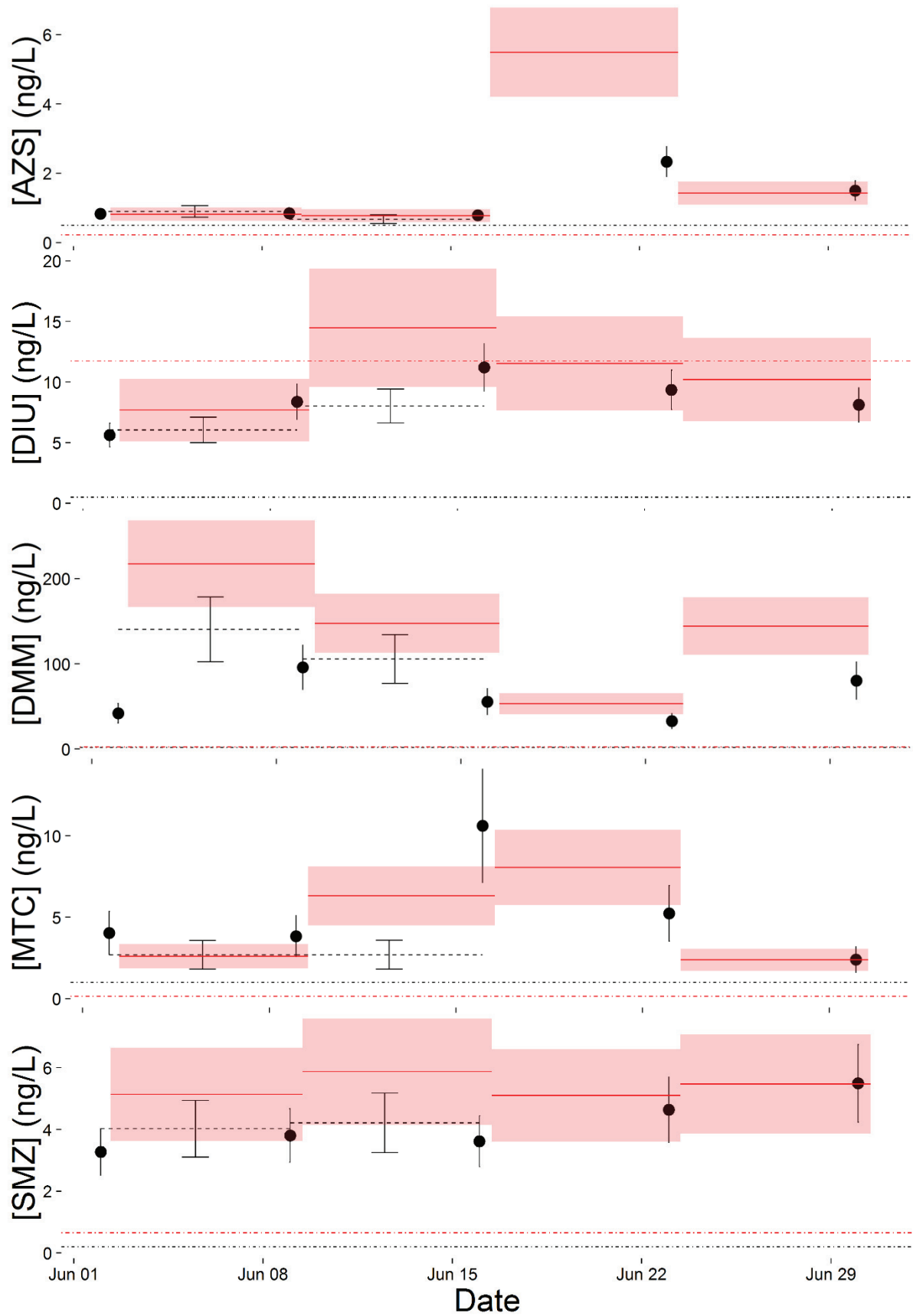


Figure 47 : Concentrations en pesticides sur l'Ardières à Pizay en juin 2014 avec trois techniques d'échantillonnage : ponctuels (points noirs) ; moyennés au temps (lignes pointillées) ; échantillonnage passif par TS (lignes pleines rouge). L'incertitude est exprimée avec un intervalle de confiance à 95% ; les LQ dans l'eau de chaque technique sont indiquées par une ligne en pointillé-point de couleur.

Les fortes concentrations observées en deuxième semaine sont directement liées à un orage qui a eu lieu le 10 juin, après une longue période sans précipitation (Figure 46 et zoom sur la deuxième semaine en Figure 36). Cet événement hydrologique a engendré un lessivage important des pesticides présents sur les parcelles viticoles vers la rivière. Ces résultats démontrent la réactivité des TS, exposés en continu *in situ*, face à un épisode de crue d'environ 10 heures. En comparaison, la prise en compte de ces variations par l'échantillonnage cumulé moyenné au temps est plus aléatoire, puisqu'avec un pas de temps de prélèvement de 6 heures, seul un ou deux prélèvements ont été réalisés pendant cet événement de crue. La stratégie d'échantillonnage ponctuel en début et fin de semaine d'exposition des TS n'a pas permis de montrer l'augmentation du transfert de pesticides dans le cours d'eau.

V.1.4.2 Analyse de la crue du 17 juin 2015

Sur cet événement de 2015, les échantillons cumulés moyennés au temps sont disponibles uniquement pour la 1^{ère} et 2^{ème} semaine de suivi à cause d'un problème technique sur les deux autres semaines. Nous nous basons donc, à défaut, sur des échantillons ponctuels pour identifier une variation de concentration significative dans le cours d'eau pour la semaine 3. Les molécules quantifiées en juin 2015 sont les mêmes que celles qui ont été quantifiées en 2014. Cependant, contrairement à juin 2014, l'épisode pluvieux du 17 juin 2015 (Figure 46) a engendré un pic de contamination en pesticides dans la rivière moins important en concentration pour une augmentation du débit de l'Ardières à Beaujeu trois fois plus importante (pic de DMM à environ 730 ng.L⁻¹ en 2014 et 140 ng.L⁻¹ en 2015 pour un débit maximal de respectivement 0,5 m³.s⁻¹ et 1,8 m³.s⁻¹).



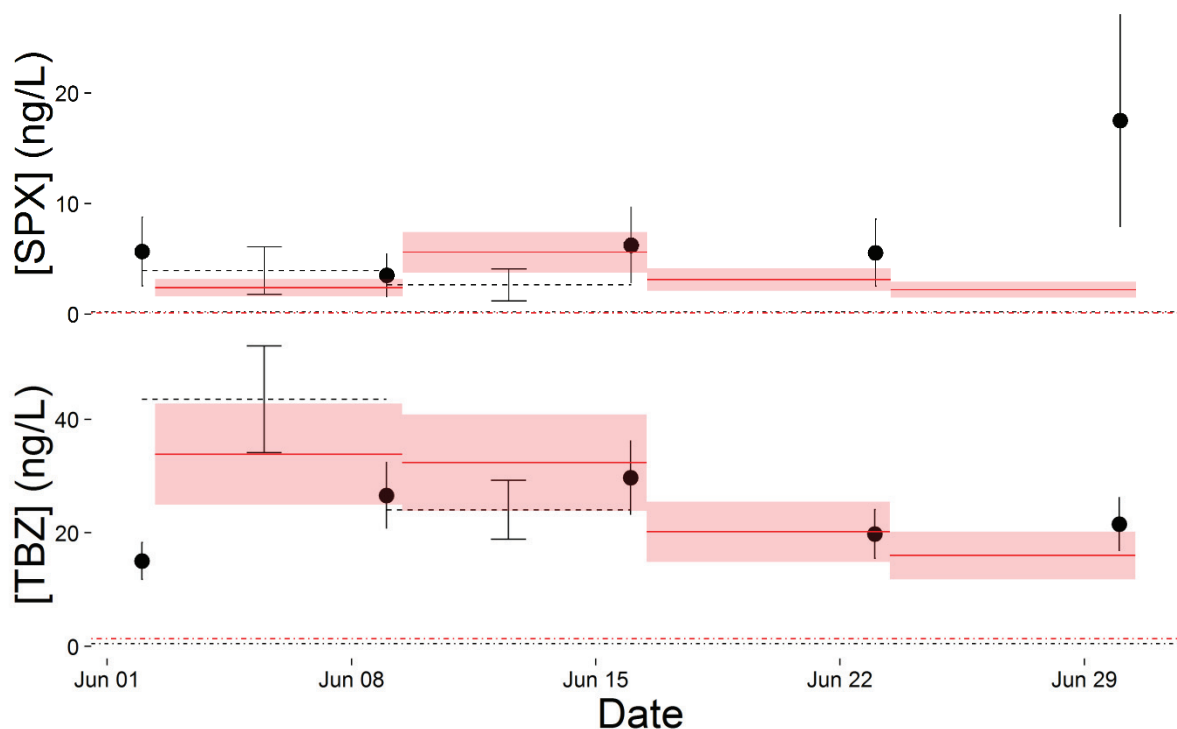


Figure 48 : Concentrations en pesticides sur l'Ardières à Pizay en juin 2015 avec trois techniques d'échantillonnage : ponctuels (points), moyennés au temps (lignes pointillées), échantillonnage passif (rectangle rouge). L'incertitude est exprimée avec un intervalle de confiance à 95% et les LQ dans l'eau de chaque technique sont indiquées par une ligne en pointillé-rouge.

Sur la Figure 48 (juin 2015), nous constatons une hausse des concentrations en AZS et MTC en troisième semaine mais nous observons également une diminution des concentrations en DMM et TBZ. Contrairement à juin 2014, l'augmentation du débit a contribué d'une part à la dilution des concentrations de ces deux pesticides (DMM et TBZ) dans la rivière et, d'autre part, à un apport en AZS et MTC. Les périodes d'application des pesticides étant similaires les deux années (information de la chambre d'agriculture du Rhône), l'hypothèse la plus probable est que la différence observée soit liée à une situation agro-climatique différente.

Les diminutions de concentration sont donc parfaitement identifiées par les TS. De plus, les concentrations calculées en pesticides sont en accord avec les échantillons moyennés. La différence entre échantillons ponctuels et TS/moyenné temps sur la première semaine avec le DMM et le MTC confirme le caractère intégratif dans le temps de la TS pour ces composés.

Pour conclure sur la caractérisation de rivières, nous avons démontrés que les TS et TSP était adaptées pour l'évaluation de la contamination en pesticides selon les approches qualitatives, comparatives et quantitatives. De plus, l'analyse de deux événements de crue démontre que la TS est capable de rendre compte de variations de concentrations (augmentation ou diminution) rapides (< 10h) dans le milieu aquatique pour des périodes d'expositions de 7 jours. Les principales limitations des TS à prendre en compte sont sa faible affinité pour les composés les plus polaires (la TSP est une alternative) et le temps d'exposition limité à une semaine pour une approche intégrative temporelle (approche quantitative de Niv 4). La comparaison avec l'échantillonnage moyenné au temps d'eau démontre une quantification équivalente voir plus importante des pesticides avec les TS/TSP, une incertitude du même ordre

de grandeur sur les concentrations obtenues et une justesse équivalente pour une semaine d'exposition.

V.2 Caractérisation de la contamination de milieux de subsurface par les pesticides

L'application d'EP dans des milieux de subsurface doit permettre de pallier certaines contraintes logistiques importantes pour le suivi de la contamination dans ce type de milieu (faibles concentrations de pesticides et faibles volume d'eau prélevable). Deux sites ont été choisis pour cette mise en pratique : le site de St Joseph (Annexe 8) et le site de Ruyères (Annexe 9) étudié par l'équipe Pollutions Diffuses d'Irstea (Gouy et al., 2015). Dans le cadre de ces travaux de thèse, des objectifs ont été définis en adéquation avec une évaluation du comportement des EP. Pour rappel, nous avons analysé la capacité des TS à répondre aux objectifs suivants :

- approche comparative selon des gradients de contamination (amont/aval, ou surface/profondeur) ;
- approche comparative temporelle sur plusieurs semaines pour une mise en évidence de variations de concentrations ;
- approche quantitative dans un milieu faiblement agité en comparaison d'autres techniques d'échantillonnage.

Ces objectifs ont été déclinés selon des stratégies propres à chaque site d'application compte tenu de leurs spécificités décrites dans la partie suivante. Les échantillonneurs passifs qui ont été utilisés sur ces deux sites sont exclusivement des TS.

V.2.1 Eau de subsurface à St Joseph

Sur le site de St Joseph, nous avons évalué la dynamique temporelle et selon la profondeur de la contamination de la nappe superficielle lors d'un événement pluvieux grâce à des TS implantés au sein des piézomètres BE2 et BE2P correspondant à deux profondeurs d'échantillonnage (Figure 34). Ce suivi a été mis en place en 2015 dont le printemps a été relativement sec, ainsi, un seul événement de montée et descente piézométrique d'une amplitude de 10 cm a pu être suivi (Figure 49). Le nombre de prélèvements d'eau a été le plus important dans le piézomètre BE2 grâce à un préleveur automatique avec un pas de temps fin, alors que nous disposons uniquement de prélèvements d'eau ponctuels manuels en BE2P. Au vu de la faible intensité de l'évènement considéré, nous ferons l'hypothèse de vitesses de courant faibles au sein des piézomètres (difficile à estimer réellement) et équivalentes sur la hauteur d'eau considérée.

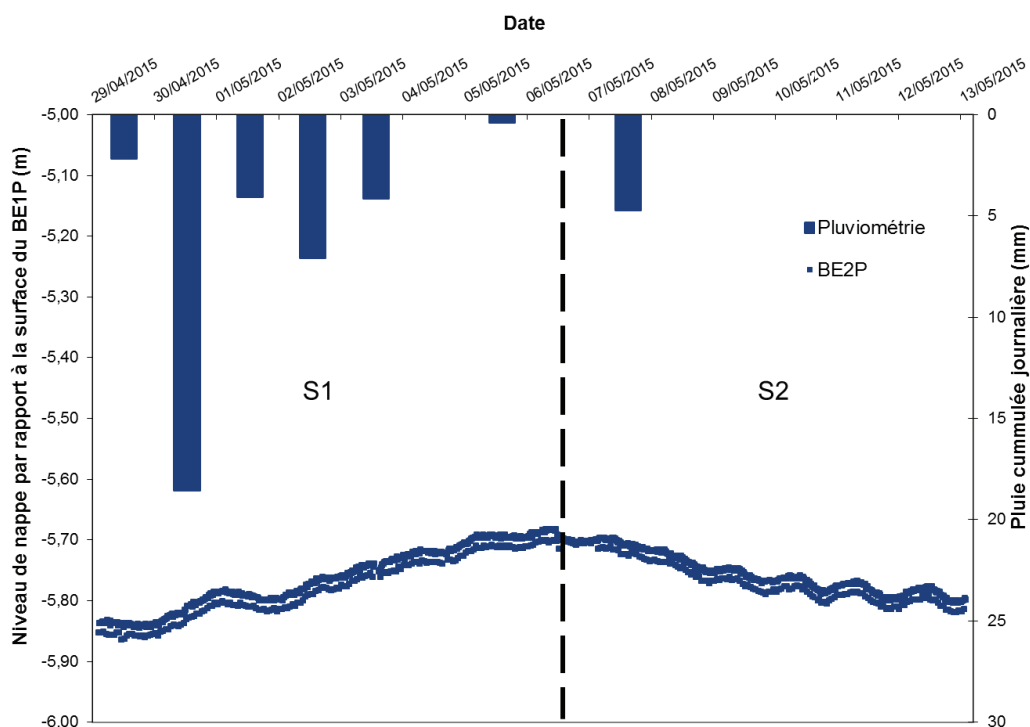
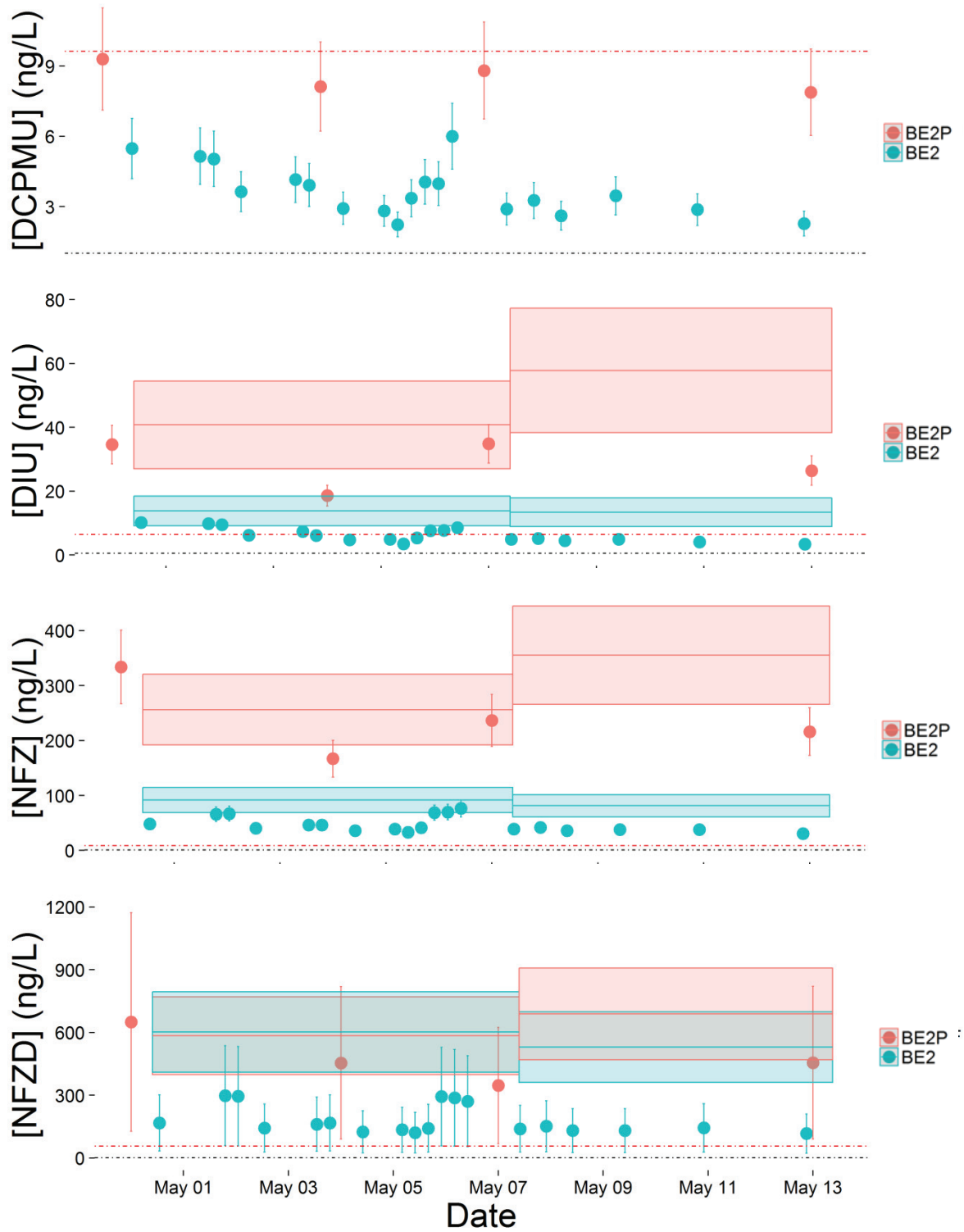


Figure 49 : Evolution du niveau piézométrique de la nappe de St Joseph au sein du piézomètre BE2P et pluviométrie cumulée journalière du 29 avril au 13 mai 2015 correspondant aux périodes de pose de TS sur deux semaines (S1 et S2)(Gouy et al., 2015).

Parmi les 11 substances recherchées plus spécifiquement dans les échantillons d'eau de nappe et de la Morcille au printemps 2015 (Cf. §II.6.2.1), nous avons essentiellement quantifiées des substances interdites (DIU, NFZ, SMZ, PCM) ainsi que leurs produits de dégradation (DCPMU et NFZD). Parmi les substances recherchées et utilisées par le viticulteur en 2012, 2014 ou 2015, la SPX a également été mesurée mais à de très faibles concentrations. En revanche, la FMX, appliquée en 2012 et 2014 sur la parcelle en amont, n'a pas été détectée.

L'approche qualitative avec les TS a permis de détecter les mêmes pesticides que dans les échantillons d'eau à l'exception du DCPMU (en dessous de la LQ TS) et en supplément le CPE (LQ plus basse) pour la liste commune réduite de 11 pesticides entre les échantillons d'eau et les TS. Avec la liste de 28 pesticides pour les TS, nous avons constaté la présence d'une substance interdite supplémentaire (ATZ) et deux fongicides autorisés en viticulture (BOS et de DMM).

Les résultats quantitatifs pour les deux techniques d'échantillonnage sur les substances quantifiées communes sont représentés graphiquement sur deux semaines d'exposition (S1 et S2 correspondant à une montée et descente de nappe) en Figure 50. Le calcul n'est pas présenté pour la PCM au vu des recommandations faites au §IV.5.



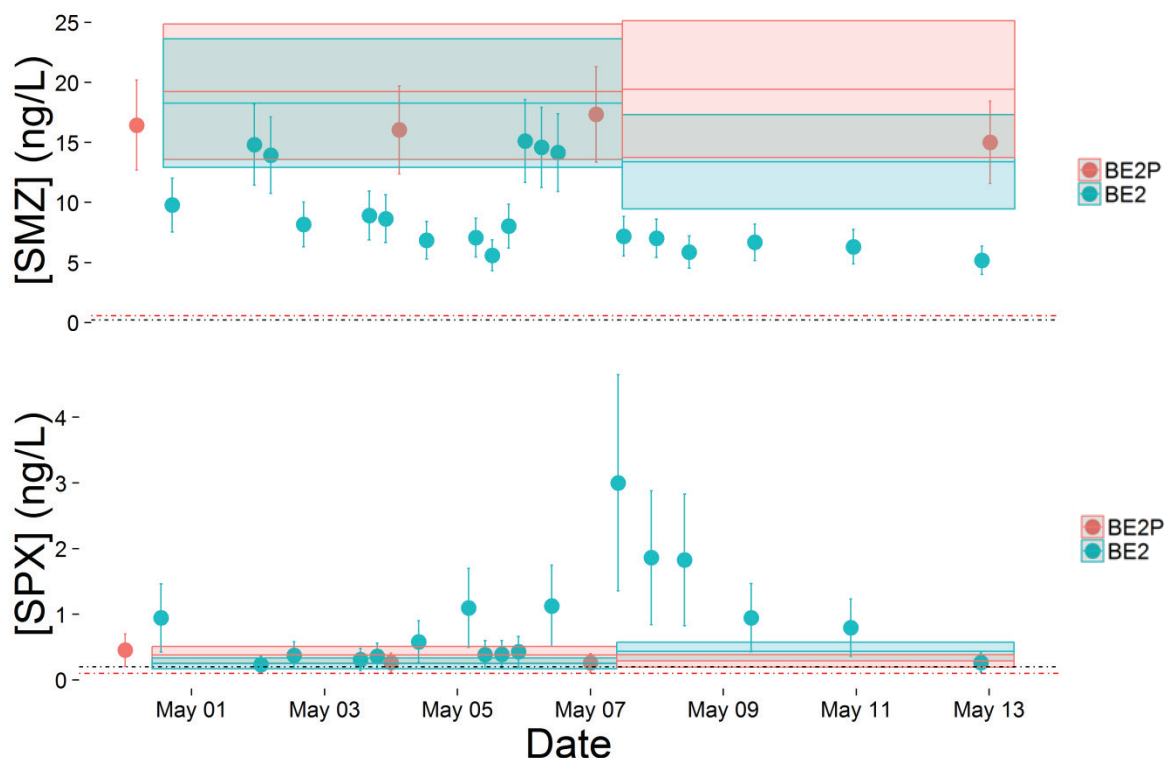


Figure 50 : Concentrations en pesticides mesurées à St Joseph du 27 avril au 13 mai 2015 avec deux techniques d'échantillonnage (Ponctuels (points), TS (rectangle) exposées 2x1 semaines (S1 et S2)) dans deux piézomètres (BE2 : surface et BE2P : fond). L'incertitude est exprimée avec un intervalle de confiance à 95% et la limite de quantification dans l'eau par SPE-UHPLC-MS/MS est indiquée par une ligne en pointillé-point.

Le suivi à pas de temps fin à la surface de la nappe au sein du piézomètre BE2 a permis de mettre en évidence deux pics de concentration en lien avec une première légère montée piézométrique le 02/05 puis suite à la montée plus marquée du 06/05 (Figure 49) montrant une dynamique rapide d'évolution des concentrations.

D'un point de vue quantitatif en surface de nappe (BE2), nous notons, que les concentrations maximales mesurées restent dans l'ensemble faibles ($< 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$) à l'exception du NFZD ($> 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$) avec des concentrations proches des LQ analytiques pour la SPX.

La comparaison des deux techniques d'échantillonnage en BE2, d'un point de vue quantitatif est réalisée en faisant le ratio de la concentration obtenue par échantillonnage passif sur la moyenne des concentrations dans l'eau sur la période d'exposition des TS ($n = 14$ pour S1 et $n = 6$ pour S2). Les ratios moyens obtenus sur deux semaines pour chaque pesticides sont les suivants : DIU = 2,7 ; NFZ = 2,2 ; NFZD = 3,9; SMZ = 2,2 ; SPX = 0,4. Les concentrations mesurées par TS sont donc surestimées (> 2) à l'exception de la SPX qui est sous-estimée ($< 0,5$). Parmi les pesticides échantillonnés, ce dernier est le seul à être en WBLC. Or, il est probable que la vitesse de courant à l'intérieur du piézomètre soit très inférieure à 5 cm.s^{-1} (données de calibration utilisées) ce qui génère un biais dans le calcul de la concentration. Une mesure de la vitesse de courant pourrait permettre de recalculer des constantes de calibration adaptées (Cf. §IV.1.2).

Pour les autres composés, la concentration TS semble grandement influencée par la concentration dans l'eau en fin de période d'exposition car si on recalcule les ratios sur S1 en prenant la concentration du dernier échantillon ponctuel (plus forte concentration en fin de période d'exposition car la nappe a atteint son niveau maximal), nous obtenons des ratios plus classiques (compris entre 0,5 et 2) : DIU = 1,6 ; NFZ = 1,2 ; NFZD = 2,2 ; SMZ = 1,3. Ce résultat est en accord avec une période d'accumulation linéaire de la contamination sur une courte période (< 2 jours) et démontre dans ce contexte aussi la forte réactivité des TS à un pic de contamination. L'approche quantitative de Niv 4 est donc plus proche d'une estimation de l'ordre de grandeur de la concentration dans cette expérimentation où le milieu échantillonné est faiblement renouvelé.

D'un point de vue comparatif entre l'échantillonnage ponctuel en surface et en profondeur de nappe, nous pouvons remarquer que dans la plupart des cas les concentrations en surface sont plus faibles que les concentrations mesurées en profondeur (exception de la SPX qui montre des concentrations plus élevées en surface de nappe) (Figure 50). Ces informations sont également démontrées avec les TS et en particulier sur S2 où la concentration dans l'eau est moins fluctuante en fin d'exposition.

Un travail complémentaire, non présenté dans ce manuscrit, a également montré l'intérêt des EP testés pour rendre compte d'un gradient spatial de contamination amont/aval (Gouy et al. (2015)) avec l'utilisation de TS au sein de piézomètres.

V.2.2 Eau de subsurface à Ruyère

Sur le site de Ruyère, nous souhaitons évaluer la dispersion spatiale (en 2D) et la dynamique temporelle (sur 2 semaines) lors d'une expérimentation de traçage par temps de pluie de pesticides dans une zone saturée. Le suivi de la contamination lors de cette expérimentation a débuté en novembre 2014 dans un réseau de piézomètres et une tranchée d'interception. Dans le cadre de cette thèse, nous avons évalué la capacité des TS à mettre en évidence la dispersion d'un panache de pesticides au sein d'un réseau de piézomètres (approche comparative). Puis nous avons comparé d'un point de vue quantitatif deux stratégies d'échantillonnage (ponctuels et TS) à l'intérieur de la tranchée d'interception pour les pesticides quantifiés lors de cette expérimentation.

D'un point de vue qualitatif, les 5 pesticides introduits dans la tranchée d'injection à forte concentration (AZS, CPM, CTU, FMX, LINU) sont quantifiés sur les TS et dans les échantillons ponctuels d'eau. En parallèle 9 autres pesticides ont également été quantifiés avec les deux techniques. De manière analogue au site de St Joseph, nous retrouvons des substances interdites (DIU, NFZ, PCM, SMZ) ainsi que leurs produits de dégradation (DCPMU et NFZD). Le DMM, la SPX et le TBZ ont également été mesurés à des niveaux de concentration non négligeables en accord avec leur application dans l'année par le viticulteur pour la protection de sa vigne.

Pour évaluer la capacité des TS à rendre compte de la dispersion spatiale du panache de pesticides, nous avons utilisé une approche comparative entre les TS exposées dans les différents piézomètres du dispositif (Figure 35). Nous avons calculé le ratio de masse de pesticide accumulée sur chaque TS par rapport à la TS de référence placée dans le piézomètre

en amont de la tranchée d'injection des pesticides. Si les pesticides n'étaient pas détectés en amont, la LQ analytique a été choisie comme valeur de référence. Le calcul de ce ratio est reporté selon la représentation schématique illustrée sur la Figure 51 qui représente la répartition dans l'espace des piézomètres. Le ratio dans la tranchée d'interception (4 bâtons bleu plus clair en aval) est également représenté à titre indicatif mais il ne peut pas être strictement comparé en valeur aux piézomètres, les conditions d'échantillonnage et le flux de pesticides intercepté étant complètement différents.

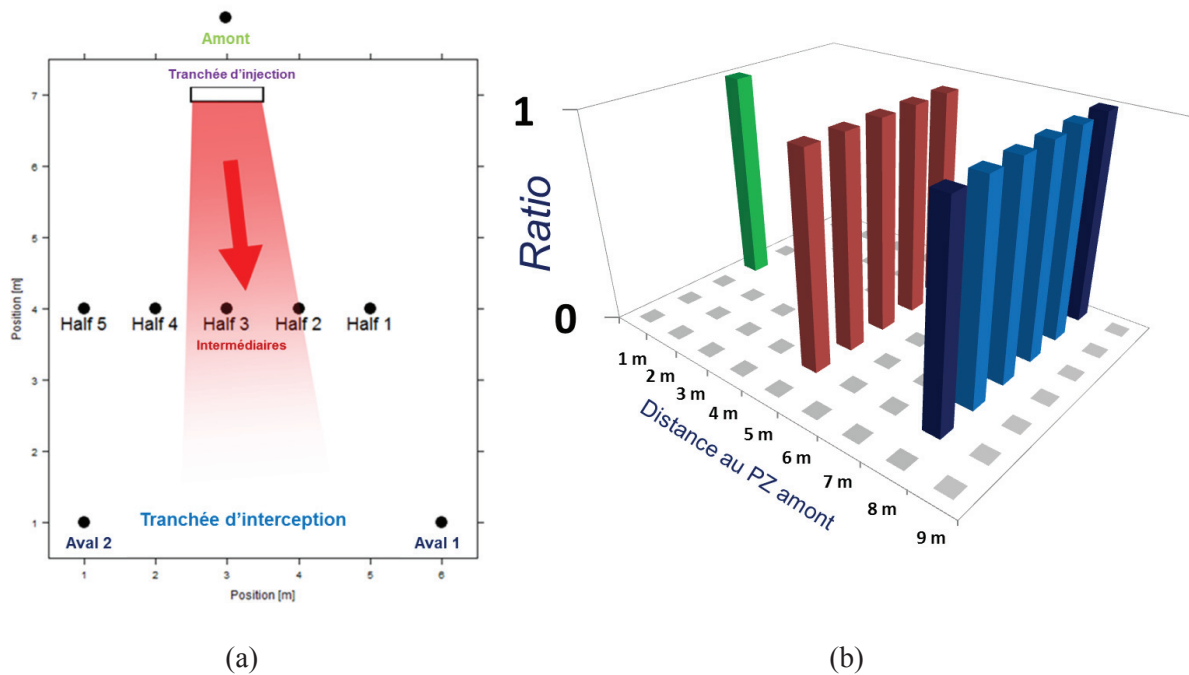


Figure 51 : a) Schéma de positionnement des tranchées d'injection et d'interception ainsi que des piézomètres pour le suivi du panache des solutés injectés dans la tranchée d'injection au niveau de la zone saturée (Peyrard, 2016) avec b) la représentation graphique associée par couleur pour l'approche comparative avec le ratio entre la masse de substance mesurée sur chaque TS au sein des piézomètres intermédiaires (bâtons rouges), le long de la tranchée d'interception (bâtons bleu plus clair) et des deux piézomètres aval (bâtons bleu foncé) relativement à la masse mesurée en amont de la zone de traçage, au sein d'un piézomètre de référence (bâton vert).

Les résultats reportés sur les Figure 52, Figure 53 et Figure 54 représentent les ratios obtenus grâce aux TS placés au sein des piézomètres ou de la tranchée d'interception au cours de la première semaine de traçage. Les résultats peuvent être classés en trois types de comportements qui ont été corrélés avec le statut des substances recherchées.

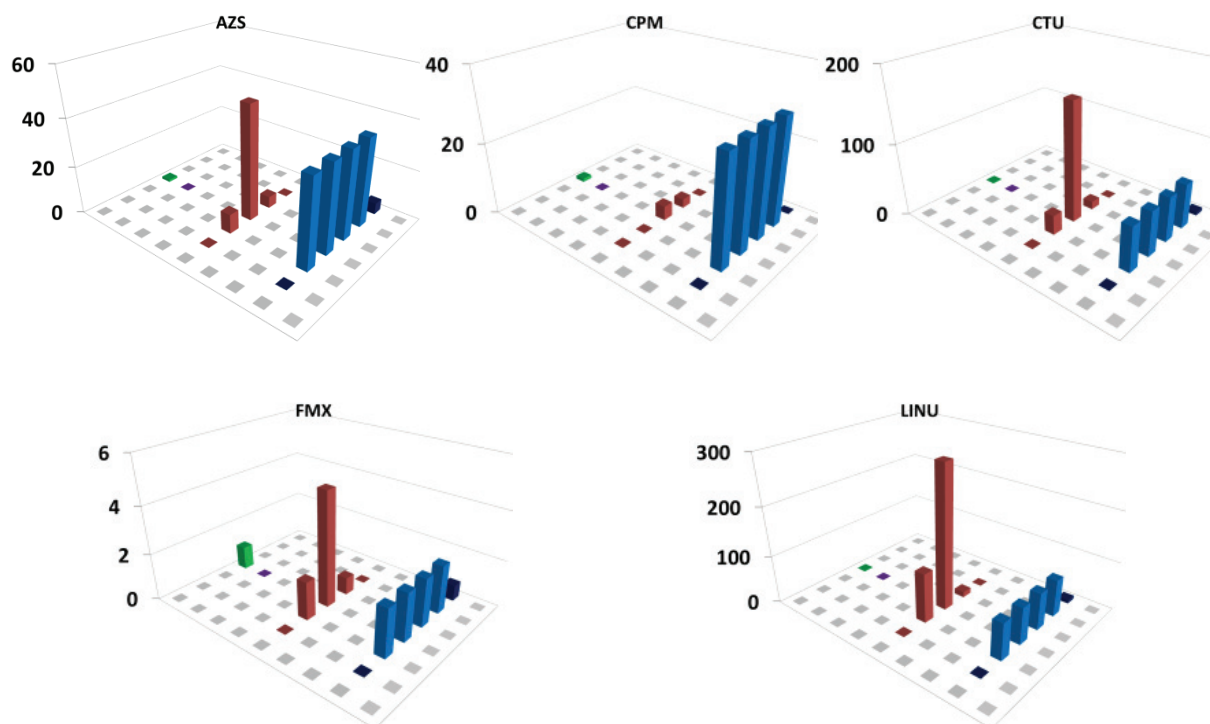


Figure 52. Approche comparative pour les pesticides utilisés pour le traçage (même légende que Figure 51b).

Pour les substances injectées dans le cadre du traçage, les résultats montrent un transfert axial de l'amont vers l'aval selon l'axe de la pente. Le ratio est très élevé en raison de la forte concentration des pesticides dans la tranchée d'injection. La dispersion est limitée aux piézomètres intermédiaires dans l'axe de la tranchée d'injection vers la tranchée d'interception et les pesticides n'ont pas été détectés dans les piézomètres aval de chaque côté de la tranchée d'interception. Les TS dans ce dispositif expérimental ont ainsi permis d'identifier la dispersion en 2D du panache de pesticides et de confirmer son interception par la tranchée en aval. Ce résultat est également confirmé par le traçage avec des bromures (Figure 74, Annexe 9) dans le réseau de piézomètres.

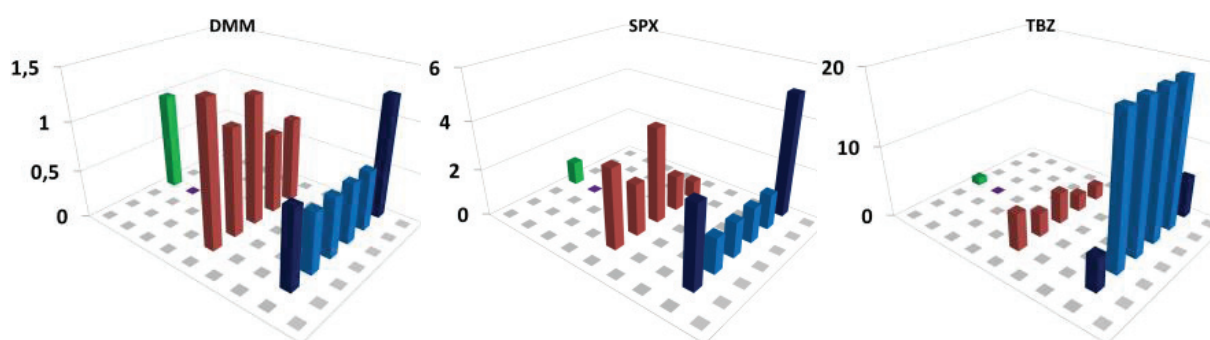


Figure 53. Approche comparative pour les pesticides appliqués par le viticulteur (même légende que Figure 51b).

Pour les substances non utilisées dans le traçage mais appliquées en 2014 par le viticulteur (Figure 53), nous observons une présence dans tous les piézomètres et plus fluctuante

par rapport à la référence. Les ratios obtenus sont bien inférieurs à ceux des pesticides utilisés pour le traçage (compris entre 0,5 et 20).

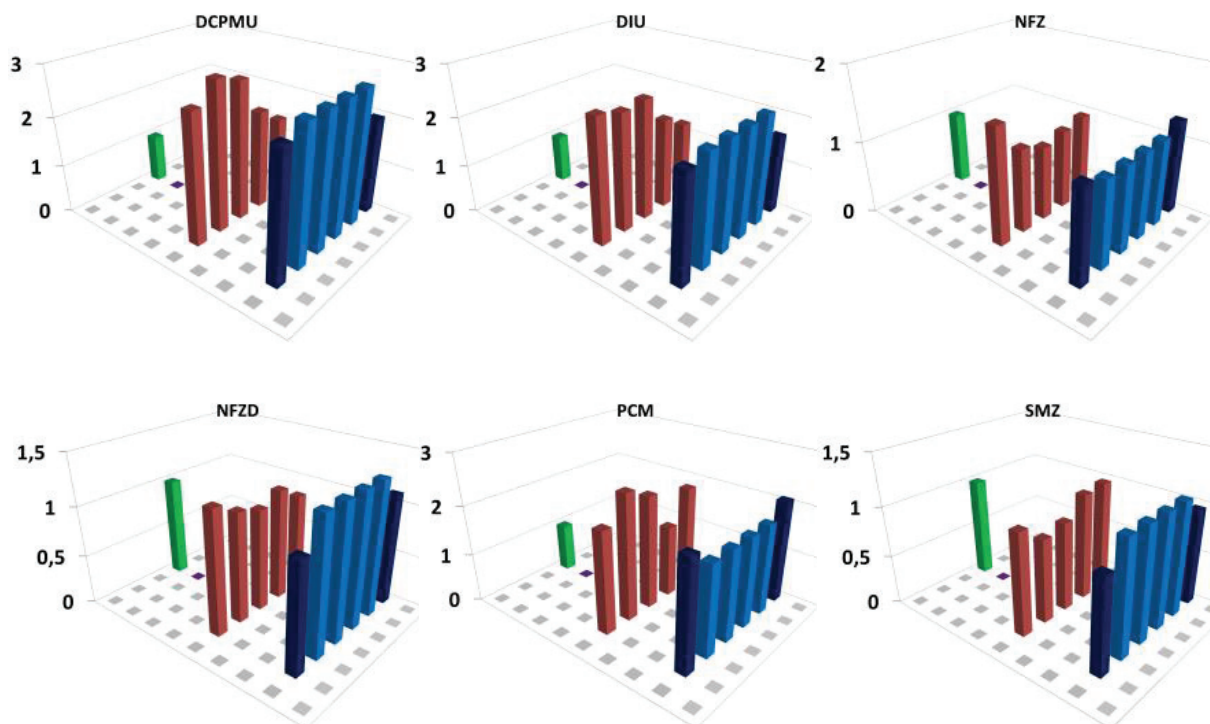


Figure 54. Approche comparative pour les pesticides interdits et métabolites (même légende que Figure 51b).

Pour les substances interdites (ou leur métabolite) (Figure 54), leur présence semble assez homogène dans l'ensemble des dispositifs échantillonnés. Les ratios sont réduits entre 1 et 3 ce qui traduit une concentration homogène dans les piézomètres pour ces substances.

Ainsi d'un point de vue comparatif, les TS ont permis de suivre spatialement le panache de contamination dans le réseau de piézomètres mais également de discriminer les pesticides selon leur usage sur cette parcelle viticole.

Si nous considérons uniquement la tranchée d'interception, dans laquelle des TS ont été exposées pendant deux semaines consécutives sous un flux d'eau continu (Figure 73, Annexe 9), il est possible de faire une comparaison temporelle entre les deux semaines et d'évaluer l'approche quantitative dans cette expérimentation. Nous avons reporté les concentrations en pesticides des échantillons ponctuels d'eau collectés à un pas de temps fin dans la tranchée d'interception et les données quantitatives des TS (Figure 55, Figure 56, Figure 57), séparées selon les trois groupes de substance définies précédemment. Pour faciliter une comparaison en terme quantitatif, un échantillon fictif moyenné au temps sur chaque semaine d'exposition des TS a été calculé à partir des données ponctuelles.

Les données de la PCM et de la FMX ne sont pas présentées en raison d'une non quantification dans les échantillons ponctuels pour la PCM et de la non disponibilité de données de calibration fiables pour la FMX.

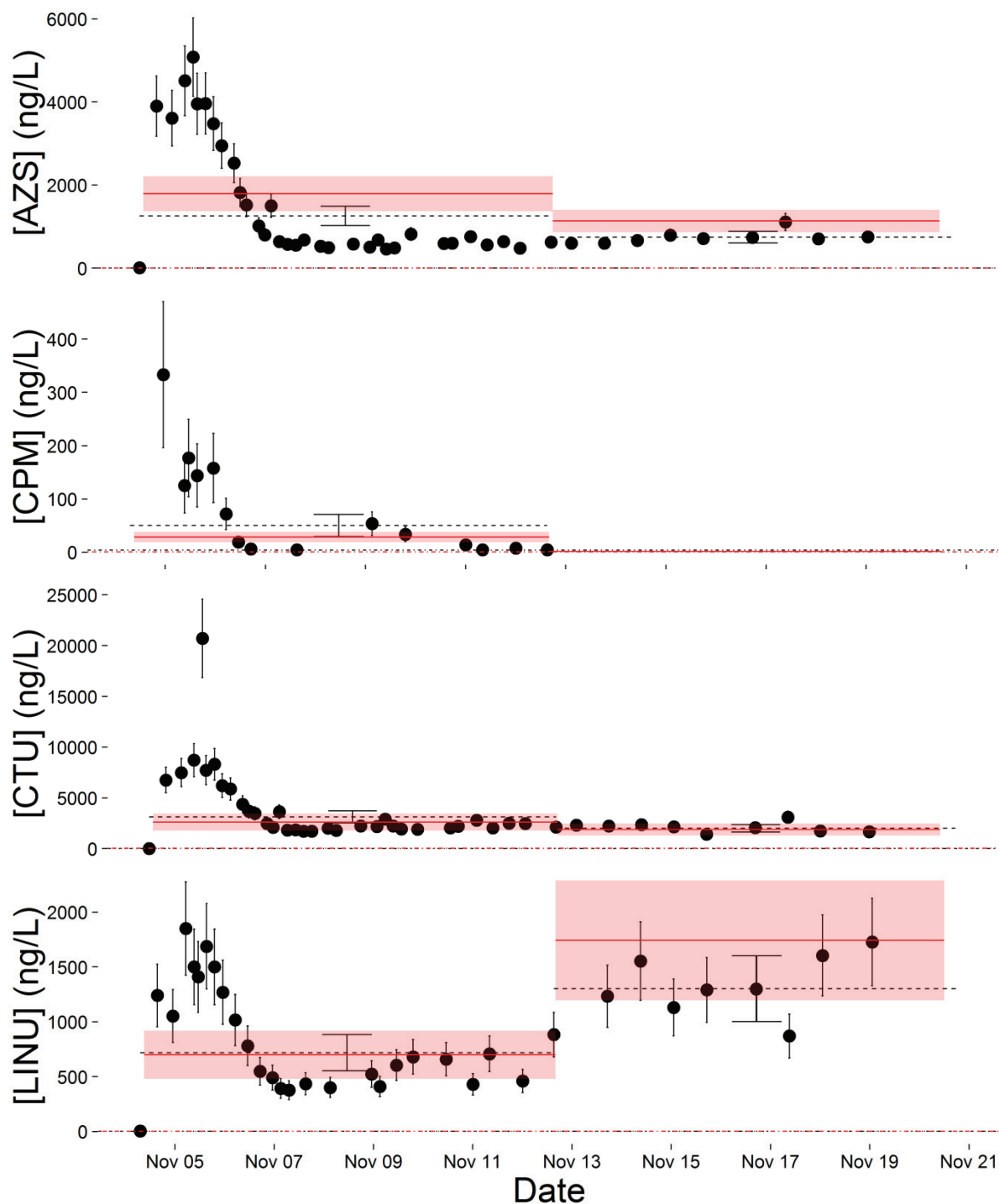


Figure 55 : Concentrations en pesticides du traçage expérimental mesurées à Ruyère avec deux techniques d'échantillonnage : ponctuels (points), moyennés au temps calculé (lignes pointillés noirs), échantillonnage passif (ligne rouge et rectangle d'incertitude rouge). L'incertitude est exprimée avec un intervalle de confiance à 95% et les LQ dans l'eau de chaque technique sont indiquées par une ligne en pointillé-point noire ou rouge respectivement.

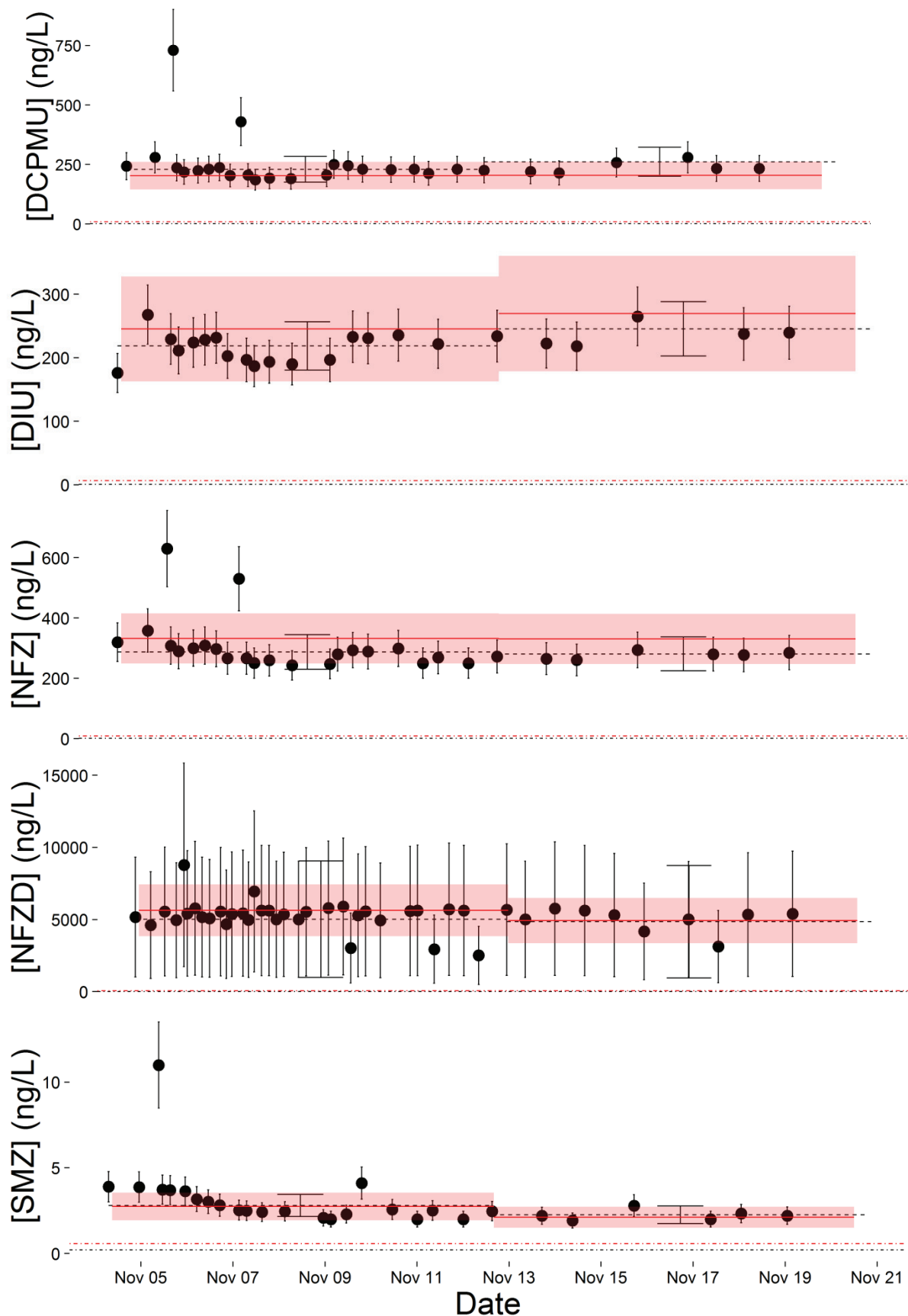


Figure 56 : Concentrations en pesticides interdits et métabolites mesurées à Ruyère avec deux techniques d'échantillonnage (même légende que Figure 55).

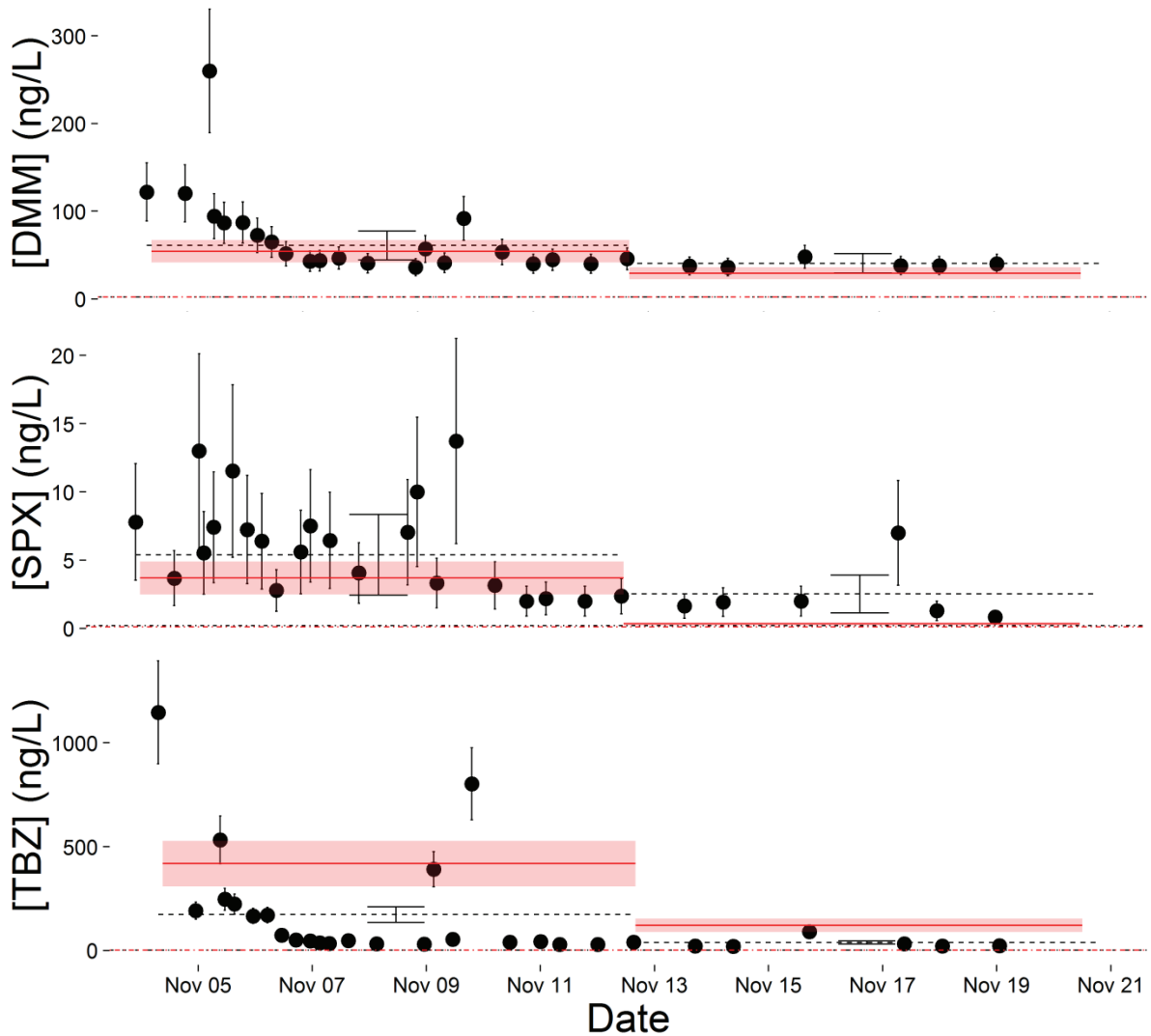


Figure 57 : Concentrations en pesticides utilisés par le viticulteur mesurées à Ruyère avec deux techniques d'échantillonnage (même légende que Figure 55).

Les échantillons ponctuels par préleveur automatique permettent d'avoir accès à une description fine des variations de concentrations au sein de la tranchée d'interception. Nous observons ainsi un pic de contamination rapide pour les pesticides du traçage lors de la première semaine suivi d'une restitution plus lente et plus atténuée.

De manière comparative, nous remarquons une forte diminution de la concentration en pesticides sur la deuxième semaine de l'expérimentation pour plusieurs pesticides du traçage (AZS, CPM et CTU) et une décroissance un peu moins marquée pour les pesticides appliquées par le viticulteur (DMM, SPX et TBZ). Cette atténuation des concentrations mesurées, confirmée par la moyenne des échantillons ponctuels, est aussi mise en évidence avec les TS et traduit bien le passage du pulse des molécules injectées et une remobilisation des pesticides déjà présents dans le sol suite à une utilisation antérieure par le viticulteur. Le LINU, utilisé pour le traçage, a un comportement particulier puisque sa concentration augmente en deuxième semaine après le traçage. (Figure 73, Annexe 9). Nous observons que les TS rendent bien compte de ce comportement différent.

Les pesticides interdits et métabolites ont une concentration moyenne constante (DCPMU, DIU, NFZ, NFZD, SMZ) sur les deux semaines d'exposition ce qui est en accord avec le caractère rémanent de ces composés qui ne sont plus appliqués depuis plusieurs années. Ce caractère rémanent est bien restitué par les EP testés.

D'un point de vue quantitatif, nous avons calculé les ratios entre les concentrations obtenues par TS et la moyenne des échantillons ponctuels (Figure 58).

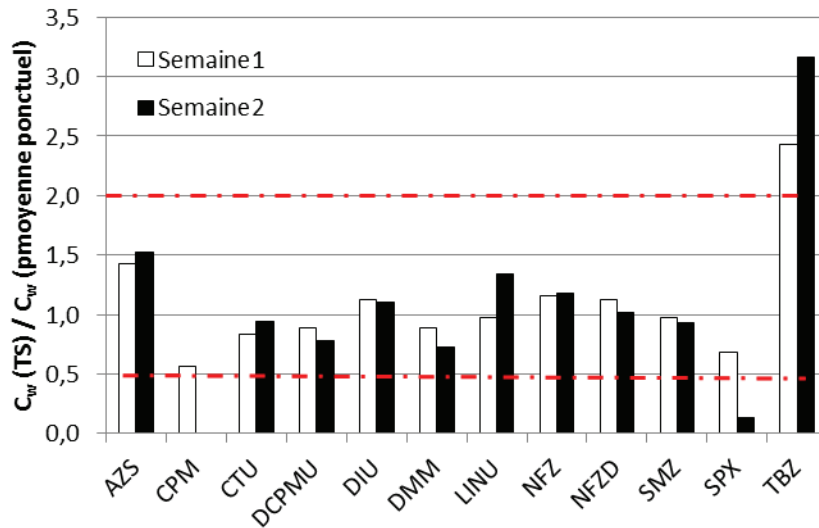


Figure 58 : Ratio de la concentration moyenne obtenue avec les TS et de la concentration moyenne d'échantillons ponctuels sur la même période pour les pesticides quantifiés à Ruyère. Les limites d'acceptabilité de la justesse (0,5 et 2) sont indiquées en pointillés.

Les ratios sont en majorité compris entre 0,5 et 2, ce qui atteste de l'exactitude des concentrations calculées avec des TS dans ces conditions. Un ratio inférieur à 0,5 est calculé pour la SPX en deuxième semaine d'expérimentation (de même que pour St Joseph). Cet écart est probablement dû à la diminution de la vitesse de courant dans la tranchée en deuxième semaine, ce qui aurait diminué l'accumulation de ce composé hydrophobe en WBLC (une correction des paramètres cinétiques par mesure de vitesse de courant pourrait corriger cet écart). Des ratios supérieurs à 2 sont observés sur les deux semaines pour le TBZ. Les données de calibration ne semblent pas adaptées pour ce composé car les deux semaines s'écartent de la concentration cible. Si on change le K_{sw} pour celui obtenu avec la calibration *in situ* (comme pour St Joseph) nous obtenons des ratios de respectivement 1,0 et 1,3 pour la première et deuxième semaine ce qui est plus juste. Dans cette expérimentation, l'approche quantitative de Niv 4 a fourni une estimation juste de l'ordre de grandeur de la concentration intégrée sur la période d'exposition. En comparaison de St Joseph, la vitesse de courant dans la tranchée d'interception (plus importante qu'au sein de piézomètres) et le profil de variation de la contamination en lien avec l'exposition (TS sur montée et descente du niveau de concentration) donnent de meilleurs résultats.

Pour conclure sur la caractérisation de milieux de subsurface avec des TS, nous avons démontré que les TS étaient adaptées pour l'évaluation de la contamination en pesticides selon les

approches qualitatives et comparatives (surface/profondeur, amont/aval et dispersion de panaches). Pour l'approche quantitative, des écarts de plus d'un facteur 2 entre les concentrations mesurées dans l'eau ont été obtenus pour l'application dans les piézomètres sur le site de St Joseph en raison du faible renouvellement d'eau et de la vitesse de courant supposée très faible. Une estimation des constantes de calibration à cette très faible vitesse par une mesure de la vitesse de courant pourrait permettre d'obtenir des concentrations plus justes car il est possible que la limite de contrôle par la WBL soit décalée vers les pesticides plus polaires (Cf. §IV.1.2). En revanche, nous avons obtenus des concentrations TS justes dans une tranchée d'interception en comparaison de concentrations moyennes calculées sur un nombre important d'échantillons d'eau ponctuels.

Conclusions et perspectives

Conclusions

L'apport de l'échantillonnage passif en comparaison des techniques d'échantillonnage ponctuel dans les milieux aquatiques est indéniable dans la communauté scientifique. Les gains en termes de sensibilité, de conservation et de représentativité temporelle sont appréciés pour la détermination de traces de micropolluants organiques dans l'environnement et particulièrement pour les pesticides (Mazzella et al., 2011). Les études actuelles s'intéressent au perfectionnement des EP existants, à la compréhension de plus en plus fine des processus mis en jeu lors de l'échantillonnage, à l'acquisition de données de calibration pour des classes de molécules non étudiées ou au développement de nouveaux EP. Nos travaux se sont inscrits dans cette démarche au travers de deux axes de recherche.

Le premier axe de recherche avait pour but de caractériser les capacités de sorption de plusieurs élastomères de silicone pour les pesticides, dans l'objectif d'en sélectionner un pour l'échantillonnage passif de pesticides en remplacement de la « passive SBSE ». Nous avons réalisé des tests d'extraction de 28 pesticides en laboratoire sur 7 formulations d'élastomères de silicone. Les résultats obtenus ont démontré qu'il existait une différence notable de propriétés de sorption entre ces silicones pour les pesticides étudiés. Les élastomères de silicone de faible densité (< 1,2) polymérisés en laboratoire ont une affinité globale moindre pour les pesticides, comparativement aux élastomères de plus forte densité. Cette différence est liée au mécanisme de sorption complexe des pesticides que nous avons mis en évidence par la réalisation d'un isotherme de sorption à plusieurs niveaux de concentration. Ce mécanisme semble faire intervenir à la fois l'absorption des molécules dans la matrice de l'élastomère et l'adsorption probable sur les particules de silice qui renforcent la structure de l'élastomère. Nous avons ainsi identifié l'élastomère de silicone du fournisseur Goodfellow® comme le mieux adapté à la sorption des pesticides, tout en respectant des facteurs techniques (forme et disponibilité commerciale) et économiques visant à rendre son utilisation accessible au plus grand nombre.

Grâce à une étude bibliographique, nous avons identifié d'autres matériaux combinant à la fois de bonnes propriétés de sorption pour les pesticides, des propriétés mécaniques adaptées à une exposition dans les milieux aquatiques et des propriétés chimiques compatibles avec les protocoles analytiques de récupération des analytes. Sur la base de cette sélection, notre deuxième axe de recherche a abouti au développement de plusieurs matériaux composites à base d'élastomères de silicone et de phases SPE en faible proportion (< 15%) pour capter une plus large gamme de pesticides avec un seul EP. A l'issue de tests d'extraction de pesticides en laboratoire, la combinaison PDMS/Oasis® HLB a montré un gain significatif par rapport au PDMS seul pour l'extraction des pesticides polaires ($\log K_{ow} < 3$) grâce aux propriétés d'adsorption connues de cette phase SPE. Pour l'optimisation de la formulation de ce matériau composite, renommé « Polar/Apolar Composite Silicone Rubber » (PACSiR), nous avons utilisé des particules d'une granulométrie de 30 μm . La composition retenue, exprimée en proportion massique, est de 85/15 ; PDMS/Oasis® HLB. Les propriétés mécaniques du matériau composite permettent d'utiliser le PACSiR en exposition directe sans membrane dans le milieu naturel. De plus, sa compatibilité avec les solvants organiques comme le méthanol ou

l'acétonitrile et sa résistance thermique jusqu'à 350°C permettent de récupérer les analytes avec des protocoles analytiques courants.

Nous avons choisi un format en tige de ces deux matériaux pour l'échantillonnage passif (TS : tige de silicone et TSP : tige de silicone polaire) qui s'est révélé facile à préparer, à manipuler et compatible avec les protocoles de désorption utilisés en SBSE pour la quantification des pesticides aux niveaux trace (LD-UHPLC-MS/MS et TD-GC-MS/MS).

La qualification des TS et TSP comme échantillonneur passif a consisté à déterminer les paramètres cinétiques (R_s et K_{sw}) en laboratoire et *in situ*. La détermination de ces paramètres, nécessaires pour calculer des concentrations en pesticides dans le milieu aquatique, a permis de fixer plusieurs conditions pour l'utilisation des EP. Nous avons proposé un système d'exposition dans un ressort métallique pour simplifier la manipulation et un temps d'exposition de 7 jours pour le déploiement des TS et TSP. Dans une telle configuration, les cinétiques d'accumulation des pesticides ont un régime d'accumulation principalement pseudo-linéaire. Ce régime est généralement plus complexe à utiliser car il nécessite la détermination de deux constantes cinétiques (R_s et K_{sw}) pour calculer une concentration intégrative temporelle dans le milieu aquatique. L'avantage principal des TS et TSP est que l'absence de membrane protectrice, combinée à une cinétique d'accumulation rapide, leur permet d'échantillonner rapidement les pics de contamination très fugaces. Cela a été en effet observé au cours d'une expérimentation *in situ* en rivière. Ainsi, dans le but d'échantillonner les micropolluants lors d'évènements hydrologiques rapides, il est adéquat de retirer l'EP quelques jours après l'évènement ayant engendré le pic de contamination.

Pour la TS et la TSP, nous avons démontré l'impact de la vitesse de courant sur l'accumulation de pesticides pour des pesticides hydrophobes ($\log K_{ow} > 3,3$). Ce phénomène est corrélé à l'épaisseur de la couche limite d'eau (WBL) se formant à l'interface échantillonneur/eau. Il impacte moins la TSP que la TS, en raison d'une surface plus rugueuse de la TSP (due aux particules insérées dans le matériau composite) moins favorable à la WBL. La correction de ce facteur environnemental par une approche PRC n'a pas donné de résultats satisfaisants lors des expérimentations en laboratoire et *in situ* que ce soit pour la TS ou la TSP. L'hypothèse d'échanges isotropes entre le PRC éliminé et le pesticide analogue accumulé n'a pas été confirmée dans toutes les conditions de vitesse de courant étudiées. De plus, la faible élimination des PRC hydrophobes (moins de 20%) rend leur utilisation peu fiable. Les phénomènes d'adsorption de pesticides, mis en jeu dans la TSP et dans une moindre mesure dans la TS, rendent cette approche complexe à mettre œuvre, comme pour le POCIS (Miège et al., 2015). De manière plus précise, nous avons quantifié l'impact de la vitesse de courant pour la TS selon un modèle de transfert de masse global. Ainsi, en utilisant une relation empirique pour déterminer l'épaisseur de la couche limite d'eau à partir de la vitesse de courant mesurée *in situ*, nous pouvons recalculer les taux d'échantillonnage pour les pesticides étudiés. L'utilisation de ces nouvelles données permet de déterminer une concentration *in situ* en prenant en compte l'influence de la vitesse de courant entre différents sites d'application.

Ces études en laboratoire ont ainsi permis de proposer une série de recommandations sur l'utilisation des TS et TSP. Ces recommandations ont été mises en œuvre et testées pour la caractérisation de la contamination en pesticides d'une part, dans les eaux de surface en rivières

et d'autre part dans des milieux aquatiques plus atypiques, tels que les piézomètres pour échantillonner des eaux de subsurface.

Grâce à des expositions *in situ*, nous avons démontré que les TS et TSP étaient adaptées pour l'évaluation de la contamination en pesticides dans les eaux de surface et de subsurface selon les approches « qualitative », « comparative » et « quantitative », que nous avons redéfinies (Cf. §I.2.9). Nous avons démontré plus spécifiquement en milieu de subsurface que les TS pouvaient être mises en place simplement dans des piézomètres. Les TS sont adaptées pour l'évaluation de la contamination en pesticides selon des approches comparatives (surface/profondeur, amont/aval et dispersion de panache) dans ce type de milieu peu accessible et peu facile à échantillonner (faible volume disponible et nécessité de ne pas perturber le milieu pour ne pas influencer les transferts...). Pour l'approche quantitative, des écarts de justesse de plus d'un facteur 2 entre les concentrations mesurées dans l'eau et par TS ont été obtenus pour quelques pesticides pour l'application dans les piézomètres sur le site de St Joseph (bande enherbée). Ces résultats sont liés à un faible renouvellement d'eau et à la vitesse de courant supposée très faible au sein du piézomètre. Une estimation des constantes de calibration à cette très faible vitesse de courant par une mesure directe pourrait permettre d'obtenir des concentrations plus justes, car il est possible que la limite de contrôle par la WBL soit décalée vers les pesticides plus polaires (Cf. §IV.1.2). En revanche, sur un site expérimental dans une parcelle de vigne équipé d'une tranchée d'interception d'écoulements de subsurface, nous avons obtenu des concentrations TS similaires en comparaison aux concentrations moyennes calculées à partir d'échantillons d'eau ponctuels (vitesse de courant plus élevée qu'en piézomètre).

En rivière, l'analyse de deux évènements de crue a démontré que la TS intègre des variations de concentrations rapides (< 10 h) pour des périodes d'expositions de 7 jours (augmentation ou diminution). Nous avons également défini que les principales limitations des TS sont sa faible affinité pour les composés les plus polaires et le temps d'exposition limité à une semaine pour une approche intégrative temporelle (approche quantitative de Niv 4 (Cf. I.2.9.3)). La limitation de polarité peut être contournée par l'utilisation de la TSP qui a une affinité plus forte pour les pesticides polaires (TS : $3 < \log K_{ow} < 5,5$ et TSP : $2 < \log K_{ow} < 5,5$). La comparaison avec l'échantillonnage moyenné au temps d'eau démontre une quantification équivalente voir plus importante des pesticides avec les TS/TSP. L'incertitude est du même ordre de grandeur sur les concentrations calculées et une justesse équivalente est obtenue pour une semaine d'exposition. Ces résultats démontrent le fort potentiel d'application des TS et TSP qui sont plus simples à mettre en œuvre qu'un échantillonnage moyenné au temps d'eau, moins coûteux et permettent un gain de représentativité sur la contamination des milieux aquatiques par les pesticides.

Perspectives

Le fort potentiel d'application des TS et TSP offrent de nombreuses perspectives de recherche. Nous avons principalement étudié l'échantillonnage de pesticides dans une gamme polaire à moyennement hydrophobe ($-0,06 < \log K_{ow} < 5,5$) qui était difficile à capter avec une seule phase réceptrice pour les EP existants. Pour augmenter la gamme d'applicabilité des TS et TSP vers les composés plus hydrophobes, il serait intéressant de développer une méthode d'analyse en TD-GC-MS/MS, à l'instar de ce qui se pratique couramment pour les barreaux SBSE. Ceci est tout à fait envisageable avec la configuration actuelle de ces EP en forme de tige. Ce format simple est particulièrement adapté à cette méthode d'analyse, grâce au matériel spécifique dédié à l'analyse de SBSE. De plus, la TD permettrait de quantifier des composés hydrophobes (OCP, HAP, PCB) sans recourir à l'usage de solvants organiques pour la désorption (requis pour d'autres EP tels que le SPMD).

D'autre part, notre étude suggère que les constantes cinétiques d'accumulation de ces composés hydrophobes, déterminées par d'autres auteurs avec d'autres formats d'EP, seraient transférables pour la TS. Ainsi, pour simplifier l'application des TS, il serait nécessaire de valider expérimentalement la transférabilité des taux d'échantillonnage (R_s) mesurés entre différents formats d'EP, notamment celui de membranes de faible épaisseur, grâce à la transposition du modèle de transfert de masse globale (relation entre $\log R_s$ et $\log K_{sw}$) (Cf. §IV.1.2).

Dans le cadre de l'application de ce modèle de transfert de masse théorique, il serait également pertinent de valider les coefficients de diffusion des pesticides estimés lors de nos travaux par une approche expérimentale directe. La correction de l'impact de la vitesse de courant proposée dans nos travaux et par Estoppey et al. (2016) par estimation de la taille de la WBL selon une relation empirique a besoin d'être validée par d'autres travaux de calibration, en renseignant précisément la vitesse de courant mesurée. Nous pensons également que ce mode de correction est compatible avec l'utilisation de PRC hydrophobes pour l'estimation de la taille de la WBL et le recalcul de constantes cinétiques *in situ*. L'étude de l'impact de la température sur la sorption des pesticides pourrait également être envisagée de manière analogue aux travaux entrepris pour les HAP et les PCB par Jonker et al. (2015) ; cependant, les résultats risquent d'être plus nuancés dans le cas des pesticides à cause de la diversité de leurs structures chimiques.

Concernant les mécanismes de sorption des élastomères de silicone, nous suggérons de confirmer l'adsorption, fortement suspectée pour les pesticides hydrophiles, en réalisant des isothermes de sorption sur les différents constituants entrant dans leur composition et notamment les silices hydrophiles/hydrophobes. Un tel résultat pourrait expliquer les différences de coefficients de partage observées entre les expérimentations en laboratoire et *in situ* pour quelques pesticides. Une estimation de K_{sw} dans différents types d'eau pourrait également confirmer ce point.

La formulation du PACSiR pourrait être encore perfectionnée pour augmenter la sorption de composés plus polaires ($\log K_{ow} < 2$). La principale alternative à explorer est l'incorporation d'une plus grande proportion de phase Oasis® HLB, en expérimentant

notamment l'utilisation de particules plus fines ($< 30 \mu\text{m}$) employées en SPE-on line mais non disponibles commercialement en vrac. Pour élargir encore plus la gamme de molécules échantillonnées vers les composés ionisés très polaires, la solution serait d'introduire un couplage de phases SPE « mixed-mode » spécifiques aux anions ou aux cations. Les essais réalisés lors de nos travaux ont échoué à cause de l'empoisonnement du catalyseur incorporé dans le kit d'huiles de silicone utilisé pour la polymérisation. Cette impasse pourrait être contournée en utilisant une autre réaction de polymérisation des huiles de silicone. D'autre part, la sorption des composés plus hydrophobes ($\log K_{ow} > 5-6$) n'a pas été expérimentée avec le PACSiR. Une étude complémentaire à nos travaux, sur des molécules telles que des OCP, HAP et PCB, permettrait de confirmer ses bonnes capacités de sorption, attendues en raison de la forte proportion de PDMS. Une étude de sorption en laboratoire avec le PACSiR a été menée sur d'autres classes de molécules de composés pharmaceutiques et des hormones en partenariat avec le laboratoire LABAQUA (Espagne). Après ces premiers tests prometteurs, une calibration et une exposition *in situ* des TSP pour des pesticides, des composés pharmaceutiques et des hormones est en cours dans le cadre du projet CFIS-ECOPHARMA.

Le PACSiR a un fort potentiel d'application d'un point de vue qualitatif pour la détection de contaminants variés dans l'environnement. Dans cette optique, l'utilisation d'un autre format, mettant en œuvre une masse/volume plus important (ou incorporant plus de phase polaire), permettrait de diminuer considérablement les limites de détection en une seule étape d'échantillonnage et avec une seule phase réceptrice. Le couplage du déploiement de PACSiR à une technique analytique de haute résolution pour le screening de contaminants à large échelle est une application à tester absolument en raison de sa capacité à extraire des composés dans une large gamme de polarité. Nous pouvons aussi envisager l'utilisation d'extrait de PACSiR pour des tests de toxicité de pesticides sur les micro-algues ou d'autres organismes aquatiques (Kim Tiam et al., 2016).

Pour sortir du contexte de l'échantillonnage passif, le PACSiR pourrait être adapté en revêtement pour la SBSE ou la SPME pour la pré-concentration d'échantillons liquides (Gilart et al., 2014). A l'inverse des travaux précédents sur les EP, nous sommes enthousiastes à l'idée qu'une phase développée pour l'échantillonnage passif puisse en inspirer une pour la préparation d'échantillon. Une application du PACSiR sous formes de billes, dispersées ou dans un support, pourrait aussi être intéressante, de façon à augmenter les surfaces d'échange et la vitesse d'extraction d'analytes dans des matrices plus ou moins complexes. Enfin, le dépôt d'une demande de brevet a été effectué sur la synthèse du matériau et ses applications potentielles pour faciliter la commercialisation du PACSiR, par exemple, en chimie analytique pour la pré-concentration de matrices diverses.

De manière plus large, les applications des TS et TSP en tant qu'EP de micropolluants dans l'environnement sont nombreuses. Nous pouvons par exemple évoquer un cas concret non présenté dans ce manuscrit : leur utilisation dans des zones tampons humides artificielles (ZTHA) en collaboration avec l'équipe ARTEMHYS de Irstea Antony. Les TS et TSP ont été testées afin d'évaluer l'efficacité épuratoire de ces ouvrages vis-à-vis des pesticides, à moindre coût et de manière simplifiée en comparaison de la mise en place de préleveurs automatiques asservis au débit. Les premiers résultats obtenus semblent prometteurs et d'autres applications sont envisagées dans ce contexte.

Références bibliographiques

AFNOR, 2009. Norme NF T 90-210, Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire.

Ahrens, L., Daneshvar, A., Lau, A.E., Kreuger, J., 2015. Characterization of five passive sampling devices for monitoring of pesticides in water. *Journal of Chromatography A* 1405, 1-11.

Allan, I.J., Booij, K., Paschke, A., Vrana, B., Mills, G.A., Greenwood, R., 2009. Field Performance of Seven Passive Sampling Devices for Monitoring of Hydrophobic Substances. *Environmental Science & Technology* 43, 5383-5390.

Allan, I.J., Booij, K., Paschke, A., Vrana, B., Mills, G.A., Greenwood, R., 2010a. Short-term exposure testing of six different passive samplers for the monitoring of hydrophobic contaminants in water. *Journal of Environmental Monitoring* 12, 696-703.

Allan, I.J., Harman, C., Kringstad, A., Bratsberg, E., 2010b. Effect of sampler material on the uptake of PAHs into passive sampling devices. *Chemosphere* 79, 470-475.

Allan, I.J., Harman, C., Rannekleiv, S.B., Thomas, K.V., Grung, M., 2013. Passive sampling for target and nontarget analyses of moderately polar and nonpolar substances in water. *Environmental Toxicology and Chemistry* 32, 1718-1726.

Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P., Manahan, S.E., 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23, 1640-1648.

Ansanay-Alex, S., 2013. Mise au point d'un nouvel échantillonneur intégratif à base de solide naturel poreux. Thèse. Université de Nice Sophia Antipolis, 314 p.

Arangurent, M.I., Mora, E., Macosko, C.W., 1990. Rheology of filled rubber: silica-silicone, University of Minnesota, 34 p. www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a223600.pdf

Asconit Consultants, 2012. Diagnostic territorial des pressions sur l'aire d'alimentation du captage de Belleville. Rapport de phase A : synthèse de l'existant, inventaire et 1ers éléments d'analyse, 86 p.

Assoumani, A., Lissalde, S., Margoum, C., Mazzella, N., Coquery, M., 2013a. 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., Lassalle, Y., Herbreteau, B., Faure, K., Coquery, M., Randon, J., 2013b. Polydimethylsiloxane Rods for the Passive Sampling of Pesticides in Surface Waters. *Water* 5, 1366-1379.

Assoumani, A., Margoum, C., Chataing, S., Guillemain, C., Coquery, M., 2014a. 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.

Assoumani, A., Margoum, C., Guillemain, C., Coquery, M., 2014b. Use of experimental designs for the optimization of stir bar sorptive extraction coupled to GC-MS/MS and comprehensive validation for the quantification of pesticides in freshwaters. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 406, 2559-2570.

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

Assoumani, A., Margoum, C., Lombard, A., Guillemain, C., Coquery, M., 2016. How do PDMS-coated stir bars used as passive samplers integrate concentration peaks of pesticides in freshwater? *Environmental Science and Pollution Research*, 1-9.

Baldy, V., Gessner, M.O., Chauvet, E., 1995. Bacteria, Fungi and the Breakdown of Leaf Litter in a Large River. *Oikos* 74, 93-102.

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

Baran, N., Mouvet, C., Négrel, P., 2007. Hydrodynamic and geochemical constraints on pesticide concentrations in the groundwater of an agricultural catchment (Brévilles, France). *Environmental Pollution* 148, 729-738.

Barletta, J.Y., Gomes, P.C., Dos Santos-Neto, A.J., Lancas, F.M., 2011. Development of a new stir bar sorptive extraction coating and its application for the determination of six pesticides in sugarcane juice. *Journal of Separation Science* 34, 1317-1325.

Barrez, F., 2006. Essais de caractérisation hydrochimique verticale de la nappe de la Craie dans le secteur minier Carvin-Douai-Hénin Beaumont. Thèse. Université Lille 1, 175 p.

BDOH, Base de Données des Observatoires en Hydrologie, <https://bdoh.irstea.fr/> consulté le 19/09/2016.

Beaumont, J., Lestremau, F., 2011. Comparaison de techniques d'extraction pour l'analyse de pesticides dans la fraction dissoute d'un eau naturelle par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse en tandem (GC/MS/MS), AQUAREF, 54 p.

Belles, A., 2012. Développement et applications environnementales des échantillonneurs passifs pour la surveillance des écosystèmes aquatiques. Thèse. Université Bordeaux 1, 472 p.

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

Belles, A., Alary, C., Mamindy-Pajany, Y., 2016. Thickness and material selection of polymeric passive samplers for polycyclic aromatic hydrocarbons in water: Which more strongly affects sampler properties? *Environmental Toxicology and Chemistry* 35, 1708-1717.

Berho, C., Togola, A., 2014. Intégration des pics de pollution par les échantillonneurs passifs : synthèse bibliographique, AQUAREF, 35 p.

Berrueta, L.A., Gallo, B., Vicente, F., 1995. A review of solid phase extraction: Basic principles and new developments. *Chromatographia* 40, 474-483.

Biron, M., 2007. Silicones ou siloxanes Structure et propriétés. *Techniques de l'ingénieur* N 2880, 1-16.

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., 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., van Bommel, R., Mets, A., Dekker, R., 2006. Little effect of excessive biofouling on the uptake of organic contaminants by semipermeable membrane devices. *Chemosphere* 65, 2485-2492.

Booij, K., Smedes, F., 2010. An Improved Method for Estimating in Situ Sampling Rates of Nonpolar Passive Samplers. *Environmental Science & Technology* 44, 6789-6794.

Booij, K., Tuca, F., 2015. Passive samplers of hydrophobic organic chemicals reach equilibrium faster in the laboratory than in the field. *Marine Pollution Bulletin* 98, 365-367.

Bratkowska, D., Marce, R.M., Cormack, P.A.G., Borrull, F., Fontanals, N., 2011. Development and application of a polar coating for stir bar sorptive extraction of emerging pollutants from environmental water samples. *Analytica Chimica Acta* 706, 135-142.

Bratkowska, D., Fontanals, N., Cormack, P.A.G., Borrull, F., Marce, R.M., 2012. Preparation of a polar monolithic stir bar based on methacrylic acid and divinylbenzene for the sorptive extraction of polar pharmaceuticals from complex water samples. *Journal of Chromatography A* 1225, 1-7.

Broznić, D., Milin, Č., Marinić, J., 2011. Behavior and Fate of Imidacloprid in Croatian Olive Orchard Soils Under Laboratory Conditions. Agricultural and Biological Sciences "Pesticides in the Modern World - Risks and Benefits". InTech, pp. 489-518.

Bundschuh, M., Zubrod, J.P., Klemm, P., Elsaesser, D., Stang, C., Schulz, R., 2013. Effects of peak exposure scenarios on *Gammarus fossarum* using field relevant pesticide mixtures. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 95, 137-143.

Bundschuh, M., Goedkoop, W., Kreuger, J., 2014. Evaluation of pesticide monitoring strategies in agricultural streams based on the toxic-unit concept — Experiences from long-term measurements. *Science of The Total Environment* 484, 84-91.

Cacho, J.I., Campillo, N., Vinas, P., Hernandez-Cordoba, M., 2013. Stir bar sorptive extraction with EG-Silicone coating for bisphenols determination in personal care products by GC-MS. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 78-79, 255-260.

CE, 2000. « Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau ». Journal officiel n° L 327 du 22 décembre 2000, 72 p.

Chamblas, L., 2013. Développement de tiges en polydiméthylsiloxane et en polydiméthylsiloxane modifié pour l'échantillonnage passif de pesticides dans les milieux aquatiques. Master 2. Université Claude Bernard Lyon 1, 60 p.

Chao, K.-P., Wang, V.-S., Wang, P., Wang, T.-Y., 2010. Removal of benzene from aqueous solution by adsorption using PDMS membrane devices. *Polymer Testing* 29, 939-944.

Charriau, A., Lissalde, S., Poulhier, G., Mazzella, N., Buzier, R., Guibaud, G., 2016. Overview of the Chemcatcher(R) for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments Part A: Principles, calibration, preparation and analysis of the sampler. *Talanta* 148, 556-571.

Chaumot, A., Geffard, O., Armengaud, J., Maltby, L., 2015. Chapter 11 - Gammarids as Reference Species for Freshwater Monitoring A2 - Amiard-Triquet, Claude. in: Amiard, J.-C., Mouneyrac, C. (Eds.) Aquatic Ecotoxicology. Academic Press, pp. 253-280.

Chemicalize, Chemicalize by ChemAxon, <http://www.chemicalize.org/structure> consulté le 19/092016.

Chen, C.E., Zhang, H., Ying, G.G., 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, 13587-13593.

Cheng, H.H., 1990. Pesticides in the Soil Environment—An Overview. in: Cheng, H.H. (Ed.) *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling*. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 1-5.

Clément, F., Lapra, A., Bokobza, L., Monnerie, L., Ménez, P., 2001. Atomic force microscopy investigation of filled elastomers and comparison with transmission electron microscopy — application to silica-filled silicone elastomers. *Polymer* 42, 6259-6270.

Cole, A., 2012. Mise au point de tiges en PDMS et à base méthacrylate pour le suivi des concentrations de pesticides dans les milieux aquatiques. Master 1. Université Claude Bernard Lyon 1, 32 p.

Di Carro, M., Bono, L., 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, 30-33.

Difilippo, E.L., Eganhouse, R.P., 2010. Assessment of PDMS-Water Partition Coefficients: Implications for Passive Environmental Sampling of Hydrophobic Organic Compounds. *Environmental Science & Technology* 44, 6917-6925.

Doppler, T., Camenzuli, L., Hirzel, G., Krauss, M., Lück, A., Stamm, C., 2012. Spatial variability of herbicide mobilisation and transport at catchment scale: insights from a field experiment. *Hydrology and Earth System Sciences* 16, 1947-1967.

Down Corning, 2008. Fiche de données de sécurité : Sylgard(r)184 silicone elastomer kit, 8 p.

Dugay, J., Miege, C., Hennion, M.C., 1998. Effect of the various parameters governing solid-phase microextraction for the trace-determination of pesticides in water. *Journal of Chromatography A* 795, 27-42.

Duy, S.V., Fayad, P.B., Barbeau, B., Prevost, M., Sauve, S., 2012. Using a novel sol-gel stir bar sorptive extraction method for the analysis of steroid hormones in water by laser diode thermal desorption/atmospheric chemical ionization tandem mass spectrometry. *Talanta* 101, 337-345.

El Mrabet, K., 2008. Développement d'une méthode d'analyse de résidus de pesticides par dilution isotopique associée à la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem dans les matrices céréalières après extraction en solvant chaud pressurisé. Thèse. Université Pierre et Marie Curie, 295 p.

Emelogu, E.S., Pollard, P., Robinson, C.D., Webster, L., McKenzie, C., Napier, F., Steven, L., Moffat, C.F., 2013. Identification of selected organic contaminants in streams associated with agricultural activities and comparison between autosampling and silicone rubber passive sampling. *Science of The Total Environment* 445, 261-272.

Estoppey, N., Schopfer, A., Omlin, J., Esseiva, P., Vermeirssen, E.L.M., Delémont, O., De Alencastro, L.F., 2014. Effect of water velocity on the uptake of polychlorinated biphenyls (PCBs) by silicone rubber (SR) and low-density polyethylene (LDPE) passive samplers: An assessment of the efficiency of performance reference compounds (PRCs) in river-like flow conditions. *Science of The Total Environment* 499, 319-326.

Estoppey, N., Schopfer, A., Fong, C., Delemont, O., De Alencastro, L.F., Esseiva, P., 2016. An in-situ assessment of low-density polyethylene and silicone rubber passive samplers

using methods with and without performance reference compounds in the context of investigation of polychlorinated biphenyl sources in rivers. *Science of The Total Environment*.

Expertise scientifique collective, 2005. Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux. Chapitre 3 : Devenir et transfert des pesticides dans l'environnement et impacts biologiques, INRA-Cemagref, 219 p.

Fauvelle, V., Mazzella, N., Delmas, F., Madarassou, K., Eon, M., 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, 13344-13353.

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

Fauvelle, V., Nhu-Trang, T.T., Feret, T., Madarassou, K., Randon, J., 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.

Fontanals, N., Marcé, R.M., Borrull, F., 2010. Overview of the novel sorbents available in solid-phase extraction to improve the capacity and selectivity of analytical determinations. *Contributions to science* 6, 199-213.

Fontanille, M., Gnanou, Y., 2014. Chimie et physico-chimie des polymères 3ième édition. Dunod, Paris.

Foulquier, A., Morin, S., Dabrin, A., Margoum, C., Mazzella, N., Pesce, S., 2015. Effects of mixtures of dissolved and particulate contaminants on phototrophic biofilms: new insights from a PICT approach combining toxicity tests with passive samplers and model substances. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 4025-4036.

Fries, E., 2011. Determination of benzothiazole in untreated wastewater using polar-phase stir bar sorptive extraction and gas chromatography mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 689, 65-68.

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

Garcia, A., Iriarte, M., Uriarte, C., Etxeberria, A., 2006. Study of the relationship between transport properties and free volume based in polyamide blends. *Journal of Membrane Science* 284, 173-179.

Gaultier, M., 2014. Etude-Bilan sur la contamination des cours d'eau du bassin versant de la Coise par les produits phytosanitaires et les nitrates. Master 2. Université de Montpellier, 49 p.

Gerstel, Gerstel website, <http://www.gerstel.com> consulté le 19/09/2016.

Gessner, M.O., Schmitt, A.L., 1996. Use of Solid-Phase Extraction To Determine Ergosterol Concentrations in Plant Tissue Colonized by Fungi. *Applied and Environmental Microbiology* 62, 415-419.

Gilart, N., Cormack, P.A.G., Marce, R.M., Borrull, F., Fontanals, N., 2013a. Preparation of a polar monolithic coating for stir bar sorptive extraction of emerging contaminants from wastewaters. *Journal of Chromatography A* 1295, 42-47.

- Gilart, N., Miralles, N., Marce, R.M., Borrull, F., Fontanals, N., 2013b. Novel coatings for stir bar sorptive extraction to determine pharmaceuticals and personal care products in environmental waters by liquid chromatography and tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 774, 51-60.
- Gilart, N., Marce, R.M., Borrull, F., Fontanals, N., 2014. New coatings for stir-bar sorptive extraction of polar emerging organic contaminants. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 54, 11-23.
- Gilbert, D., Witt, G., Smedes, F., Mayer, P., 2016. Polymers as Reference Partitioning Phase: Polymer Calibration for an Analytically Operational Approach To Quantify Multimedia Phase Partitioning. *Analytical Chemistry* 88, 5818-5826.
- Gorecki, T., Yu, X.M., Pawliszyn, J., 1999. Theory of analyte extraction by selected porous polymer SPME fibres. *Analyst* 124, 643-649.
- Gouy, V., 2012. Transferts hydriques superficiels des substances phytosanitaires utilisées en agriculture : dynamique de mobilisation, atténuation possible et impact sur les cours d'eau. HDR. Université Claude Bernard Lyon 1, 163 p.
- Gouy, V., Peyrard, X., Liger, L., 2015. Evaluation de l'efficacité vis-à-vis du ruissellement de surface et des transferts latéraux dans le sol de différentes options de gestion utilisant (ou non) un couvert enherbé : Application en vue de limiter la contamination des eaux par les pesticides dans le contexte du Beaujolais viticole de coteaux, Convention Irstea – Agence de l'Eau RM&C n°20110816, fiche action n°36, 129 p.
- Greenwood, R., Mills, G., Vrana, B., 2007. *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring*, 1st Edition. Elsevier, Amsterdam.
- Gschwend, P.M., MacFarlane, J.K., Reible, D.D., Lu, X., Hawthorne, S.B., Nakles, D.V., Thompson, T., 2011. Comparison of polymeric samplers for accurately assessing PCBs in pore waters. *Environmental Toxicology and Chemistry* 30, 1288-1296.
- Guan, W., Wang, Y., Xu, F., Guan, Y., 2008. Poly(phthalazine ether sulfone ketone) as novel stationary phase for stir bar sorptive extraction of organochlorine compounds and organophosphorus pesticides. *Journal of Chromatography A* 1177, 28-35.
- Gutierrez, A., Baran, N., 2009. Long-term transfer of diffuse pollution at catchment scale: Respective roles of soil, and the unsaturated and saturated zones (Brévilles, France). *Journal of Hydrology* 369, 381-391.
- Hall, A.D., Patel, M., 2006. Thermal stability of foamed polysiloxane rubbers: Headspace analysis using solid phase microextraction and analysis of solvent extractable material using conventional GC-MS. *Polymer Degradation and Stability* 91, 2532-2539.
- Harley, S.J., Glascoe, E.A., Maxwell, R.S., 2012. Thermodynamic Study on Dynamic Water Vapor Sorption in Sylgard-184. *Journal of Physical Chemistry B* 116, 14183-14190.
- Hastie, C., Gouin, T., Egmond, R.v., Jones, K., Sweetman, A., 2013. Identification of analyte selective passive sampling phases using Hansen solubility parameters. IPSW, Bordeaux, 27-29 Jun 2013.
- Hawker, D.W., 2010. Modeling the response of passive samplers to varying ambient fluid concentrations of organic contaminants. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29, 591-596.
- Heltsley, R.M., 2004. Novel methods for monitoring chlorinated contaminants in aquatic environments. Thèse. North Carolina State University, 153 p.

Himel, C.M., Loats, H., Bailey, G.W., 1990. Pesticide Sources to the Soil and Principles of Spray Physics. in: Cheng, H.H. (Ed.) Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 7-50.

Hu, C., He, M., Chen, B.B., Hu, B., 2012. Determination of Estrogens in Pork and Chicken Samples by Stir Bar Sorptive Extraction Combined with High-Performance Liquid Chromatography-Ultraviolet Detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60, 10494-10500.

Hu, C., He, M., Chen, B.B., Hu, B., 2013. A sol-gel polydimethylsiloxane / polythiophene coated stir bar sorptive extraction combined with gas chromatography-flame photometric detection for the determination of organophosphorus pesticides in environmental water samples. *Journal of Chromatography A* 1275, 25-31.

Huang, X., Yuan, D., 2007. Preparation of stir bars for sorptive extraction based on monolithic material. *Journal of Chromatography A* 1154, 152-157.

Huang, X., Qiu, N., Yuan, D., Huang, B., 2009a. A novel stir bar sorptive extraction coating based on monolithic material for apolar, polar organic compounds and heavy metal ions. *Talanta* 78, 101-106.

Huang, X.J., Qiu, N.N., Yuan, D.X., Lin, Q.M., 2009b. Sensitive determination of strongly polar aromatic amines in water samples by stir bar sorptive extraction based on poly(vinylimidazole-divinylbenzene) monolithic material and liquid chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A* 1216, 4354-4360.

Huang, X.J., Chen, L.L., Yuan, D.X., Luo, X.B., 2011a. Preparation, characterization and application of a new stir bar sorptive extraction based on poly(vinylphthalimide-co-N,N'-methylenebisacrylamide) monolith. *Journal of Separation Science* 34, 3418-3425.

Huang, X.J., Lin, J.B., Yuan, D.X., 2011b. Preparation of cation-exchange stir bar sorptive extraction based on monolithic material and its application to the analysis of soluble cations in milk by ion chromatography. *Analyst* 136, 4289-4294.

Huang, X.J., Lin, J.B., Yuan, D.X., 2011c. Simple and sensitive determination of nitroimidazole residues in honey using stir bar sorptive extraction with mixed mode monolith followed by liquid chromatography. *Journal of Separation Science* 34, 2138-2144.

Huang, X.J., Chen, L.L., Yuan, D.X., 2013. Development of monolith-based stir bar sorptive extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry method for sensitive determination of ten sulfonamides in pork and chicken samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405, 6885-6889.

Huckins, J.N., Tubergen, M.W., Manuweera, G.K., 1990. SemiPermeable-Membrane Devices containing model lipid- A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potentiel. *Chemosphere* 20, 533-552.

Huckins, J.N., Petty, J.D., Lebo, J.A., Almeida, F.V., Booij, K., Alvarez, D.A., Clark, R.C., Mogensen, B.B., 2002. Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environmental Science & Technology* 36, 85-91.

Huckins, J.N., Petty, J.D., Booij, K., 2006. Monitors of Organic Chemicals in the Environnement. Springer, New York.

Humbert, L., 2010. Extraction en phase solide (SPE) : théorie et applications. *Annales de Toxicologie Analytique* 22, 61-68.

Huntscha, S., Singer, H.P., McArdeell, C.S., Frank, C.E., Hollender, J., 2012. Multiresidue analysis of 88 polar organic micropollutants in ground, surface and wastewater using online mixed-bed multilayer solid-phase extraction coupled to high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1268, 74-83.

HYDRO, Base de données Eaufrance, <http://www.hydro.eaufrance.fr/> consulté le 26/09/2016.

Ibrahim, I., 2013. Etude de l'applicabilité des échantillonneurs passifs POCIS et Chemcatcher pour le suivi des pesticides en milieux aquatiques. Thèse. École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 298 p.

Ibrahim, W.A.W., Keyon, A.S.A., Prastomo, N., Matsuda, A., 2011. Synthesis and characterization of polydimethylsiloxane-cyanopropyltriethoxysilane-derived hybrid coating for stir bar sorptive extraction. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 59, 128-134.

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.

Jolivet, A., 2015. Calibration d'échantillonneurs passifs pour la détermination de concentrations en pesticides dans les milieux aquatiques. Master 2. Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, 42 p.

Jonker, M.T.O., van der Heijden, S.A., Kotte, M., Smedes, F., 2015. Quantifying the Effects of Temperature and Salinity on Partitioning of Hydrophobic Organic Chemicals to Silicone Rubber Passive Samplers. *Environmental Science & Technology* 49, 6791-6799.

Jughans, M., Heinz Singer, S., Chritian, I.W., 2014. Stratégie d'évaluation pour les micropolluants de sources non ponctuelles, Eawag-OFEV, 106 p.

Kermani, F.R., Tugulea, A.M., Hnatiw, J., Niri, V.H., Pawliszyn, J., 2013. Application of automated solid-phase microextraction to determine haloacetonitriles, haloketones, and chloropicrin in Canadian drinking water. *Water Quality Research Journal of Canada* 48, 85-98.

Kim Tiam, S., Fauvelle, V., Morin, S., Mazzella, N., 2016. Improving Toxicity Assessment of Pesticide Mixtures: The Use of Polar Passive Sampling Devices Extracts in Microalgae Toxicity Tests. *Frontiers in Microbiology* 7.

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.

Kot, A., Zabiegala, B., Namiesnik, J., 2000. Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 19, 446-459.

Kwon, J.H., Wuethrich, T., Mayer, P., Escher, B.I., 2007. Dynamic permeation method to determine partition coefficients of highly hydrophobic chemicals between poly(dimethylsiloxane) and water. *Analytical Chemistry* 79, 6816-6822.

Lacas, J.-G., 2005. Processus de dissipation des produits phytosanitaires dans les zones tampons enherbées. Etude expérimentale et modélisation en vue de limiter la contamination des eaux de surface. Thèse. Université de Montpellier 2, 239 p.

- Lakshmi, K., Muthukumar, T., Doble, M., Vedaprakash, L., Kruparathnam, Dineshram, R., Jayaraj, K., Venkatesan, R., 2012. Influence of surface characteristics on biofouling formed on polymers exposed to coastal sea waters of India. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 91, 205-211.
- Lassale, Y., 2011. Mise au point de tiges en PDMS pour le suivi des concentrations de pesticides dans les milieux aquatiques. License 2. Université Claude Bernard Lyon 1, 52 p.
- Launer, P.J., Arkles, B., 2013. Silicon Compounds: Silanes & Silicones, Infrared Analysis of organosilico compounds : Spectra-structure correlations. Gelest, Inc Morrisville, PA.
- Le Coz, J., Camenen, B., Dramais, G., Ribot-Bruno, J., Ferry, M., Rosique, J.-L., 2011. Contrôle des débits réglementaires : Application de l'article L. 214-18 du Code de l'environnement, ONEMA, 132 p. <http://www.onema.fr/IMG/pdf/contrrole-debits-reglementaires-2.pdf>
- Le Dréau, M., Chaumot, A., Foulquier, A., François, A., Geffard, O., Margoum, C., Pesce, S., Martin, C., Mazzella, N., Gouy, V., 2015. Mise en application et évaluation d'outils intégratifs chimiques et biologiques pour mesurer l'impact des produits phytosanitaires sur les cours d'eau, ECOPHYTO, 111 p.
- Lee, J.N., Park, C., Whitesides, G.M., 2003. Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices. *Analytical Chemistry* 75, 6544-6554.
- Lestremau, F., 2013. Analyse de substances polaires dans la phase aqueuse : Bilan bibliographique de recensement des différentes méthodes et stratégies, AQUAREF, 64 p.
- Leu, C., Singer, H., Stamm, C., Müller, S.R., Schwarzenbach, R.P., 2004. Simultaneous Assessment of Sources, Processes, and Factors Influencing Herbicide Losses to Surface Waters in a Small Agricultural Catchment. *Environmental Science & Technology* 38, 3827-3834.
- Leu, C., Singer, H., Muller, S.R., Schwarzenbach, R.P., Stamm, C., 2005. Comparison of atrazine losses in three small headwater catchments. *Journal of environmental quality* 34, 1873-1882.
- Li, S., Lu, C., Zhu, F., Jiang, R., Ouyang, G., 2015. Preparation of C18 composite solid-phase microextraction fiber and its application to the determination of organochlorine pesticides in water samples. *Analytica Chimica Acta* 873, 57-62.
- Liger, L., Carlier, N., Coquery, M., Gouy, V., Guillemain, C., Margoum, C., 2012. Analyse comparée de différentes méthodes d'échantillonnage actif pour le suivi de la contamination en produits phytosanitaires dans les eaux de surface. Gourpe Français des Pesticides, 30 mai-1^{er} juin 2012, Poitiers, p. 7.
- Lipp, E.D., Lee Smith, A., 1991. The Analytical Chemistry of Silicones. John Wiley & Sons, New York.
- Liu, H.-H., Wong, C.S., Zeng, E.Y., 2013. Recognizing the Limitations of Performance Reference Compound (PRC)-Calibration Technique in Passive Water Sampling. *Environmental Science & Technology* 47, 10104-10105.
- Liu, W.M., Wang, H.M., Guan, Y.F., 2004. Preparation of stir bars for sorptive extraction using sol-gel technology. *Journal of Chromatography A* 1045, 15-22.
- Lopez, B., Ollivier, P., Togola, A., Baran, N., Ghestem, J.-P., 2015. Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants. *Science of The Total Environment* 518-519, 562-573.

Logeoux, C., 2008. Développement d'échantillonneurs passifs pour les composés organiques hydrophobes. Master 2. Conservatoire Nationale des Arts et Métiers Paris, 125 p.

LSABM, Laboratoire Sciences Analytiques, Bioanalytiques et Miniaturisation, <https://www.lsabm.espci.fr/spip.php?article127> consulté le 19/09/2016.

Lykissa, E.D., Kala, S.V., Hurley, J.B., Lebovitz, R.M., 1997. Release of low molecular weight silicones and platinum from silicone breast implants. *Analytical Chemistry* 69, 4912-4916.

Magner, J.A., Alsberg, T.E., Broman, D., 2009. Evaluation of poly(ethylene-co-ninyl acetate-co-carbon monoxide) and polydimethylsiloxane for equilibrium sampling of polar organic contaminants in water. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28, 1874-1880.

Margoum, C., Guillemain, C., Biaudet, H., Lepot, B., 2011. Stabilité des substances organiques dans les échantillons d'eau entre le prélèvement et la prise en charge analytique : Etat de l'art et exemple d'études, AQUAREF, 43 p.

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

Margoum, C., El Moujahid, B., Martin, A., Assoumani, A., 2015a. Optimiser l'étalonnage en laboratoire pour l'échantillonnage passif des substances hydrophobes, AQUAREF, 43 p.

Margoum, C., Le Dréau, M., Assoumani, A., Martin, C., Mazzella, N., 2015b. Evaluation expérimentale de la robustesse des étalonnages d'échantillonneurs passifs POCIS et passive SBSE pour les pesticides : Etude in situ de l'influence de l'hydrodynamique sur les cinétiques d'échange, AQUAREF, 32 p.

Mark, J.E., 1989. Sorption, extraction, and trapping of linear and cyclic molecules in model elastomeric networks. *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium* 44, 209-216.

Martin, A., Margoum, C., Coquery, M., Randon, J., 2016a. Combination of sorption properties of polydimethylsiloxane and solid-phase extraction sorbents in a single composite material for the passive sampling of polar and apolar pesticides in water. *Journal of Separation Science*, In press.

Martin, A., Margoum, C., Randon, J., Coquery, M., 2016b. Silicone rubber selection for passive sampling of pesticides in water. *Talanta* 160, 306-313.

Matphyto, Compilation des Index Acta, <http://index-matphyto.univ-lyon1.fr/> consulté le 19/09/2016.

Mazan, J., Leclerc, B., Galandrin, N., Couarraze, G., 1995. Diffusion of free polydimethylsiloxane elastomer networks. *European Polymer Journal* 31, 803-807.

Mazzella, N., Dubernet, J.F., 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. *Journal of Chromatography A* 1154, 42-51.

Mazzella, N., Lissalde, S., Moreira, S., Delmas, F., Mazellier, P., 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. *Environmental Science & Technology* 44, 1713-1719.

Mazzella, N., Coquery, M., Miège, C., Berho, C., Ghestem, J.-P., Togola, A., Gonzalez, J.-L., Tixier, C., Lardy-Fontan, S., 2011. Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE, AQUAREF, 80 p.

Melo, L.R., Nogueira, A.M., Lancas, F.M., Queiroz, M.E.C., 2009. Polydimethylsiloxane/polypyrrole stir bar sorptive extraction and liquid chromatography (SBSE/LC-UV) analysis of antidepressants in plasma samples. *Analytica Chimica Acta* 633, 57-64.

Merkel, T.C., Freeman, B.D., Spontak, R.J., He, Z., Pinnau, I., Meakin, P., Hill, A.J., 2003. Sorption, Transport, and Structural Evidence for Enhanced Free Volume in Poly(4-methyl-2-pentyne)/Fumed Silica Nanocomposite Membranes. *Chemistry of Materials* 15, 109-123.

Miege, C., Mazzella, N., Schiavone, S., Dabrin, A., Berho, C., Ghestem, J.P., Gonzalez, C., Gonzalez, J.L., Lalere, B., Lardy-Fontan, S., Lepot, B., Munaron, D., Tixier, C., Togola, A., Coquery, M., 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.

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., 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.

Morin, N., 2013. Evaluation du POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler): Domaines d'application et performances pour 56 micropolluants organiques. Thèse. Université Claude Bernard Lyon 1, 377 p.

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

Munz, N., Leu, C., Wittmer, I., 2013. Pesticides dans les cours d'eau suisses : Aperçu de la situation à l'échelle nationale. *Aqua & Gas* 93, 10.

Narvaez Valderrama, J.F., Baek, K., Molina, F.J., Allan, I.J., 2016. Implications of observed PBDE diffusion coefficients in low density polyethylene and silicone rubber. *Environ Sci Process Impacts* 18, 87-94.

Nguyen, D.H., 2005. Etude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique. Thèse. Université Joseph Fourier Grenoble 1, 187 p.

Nurmi, J., Pellinen, J., 2011. Multiresidue method for the analysis of emerging contaminants in wastewater by ultra performance liquid chromatography–time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1218, 6712-6719.

O'Brien, D., Komarova, T., Mueller, J.F., 2012. Determination of deployment specific chemical uptake rates for SPMD and PDMS using a passive flow monitor. *Marine Pollution Bulletin* 64, 1005-1011.

Ochiai, N., Sasamoto, K., David, F., Sandra, P., 2016. Solvent-assisted stir bar sorptive extraction by using swollen polydimethylsiloxane for enhanced recovery of polar solutes in

aqueous samples: Application to aroma compounds in beer and pesticides in wine. *Journal of Chromatography A* 1455, 45-56.

Ormsby, M., 2005. Analysis of laminated documents using solid-phase-microextraction. *Journal of the American Institute for Conservation*. 44, 13-26.

ORP, Observatoire des Résidus de Pesticides, <http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr/index.php> consulté le 04/04/2016.

Ort, C., Lawrence, M.G., Reungoat, J., Mueller, J.F., 2010. Sampling for PPCPs in Wastewater Systems: Comparison of Different Sampling Modes and Optimization Strategies. *Environmental Science & Technology* 44, 6289-6296.

Ortiz-Acosta, D., Densmore, C., 2011. Sylgard® Cure Inhibition Characterization, Los Alamos National Laboratory, 6 p. <http://www.osti.gov/scitech/biblio/1053123-sylgard-cure-inhibition-characterization>

Paquien, J.-N., 2003. Etude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/Silice. Thèse. École Doctorale Matériaux de Lyon, 279 p.

Paschke, A., Schwab, K., Brummer, J., Schuurmann, G., Paschke, H., Popp, P., 2006. Rapid semi-continuous calibration and field test of membrane-enclosed silicone collector as passive water sampler. *Journal of Chromatography A* 1124, 187-195.

Pawliszyn, J., 1997. Solid Phase Microextraction, Theory and Practice. Wiley, New York.

Pawliszyn, J., 2012. 2 - Theory of Solid-Phase Microextraction. Handbook of Solid Phase Microextraction. Elsevier, Oxford, pp. 13-59.

Peyrard, X., 2016. Transfert de produits phytosanitaires par les écoulements latéraux en proche surface dans le Beaujolais de coteaux : Suivi sur parcelle exploitée, expérimentation de traçage in situ et modélisation. Thèse. Université Claude Bernard Lyon 1, 311 p.

Peyrard, X., Liger, L., Guillemain, C., Gouy, V., 2016. A trench study to assess transfer of pesticides in subsurface lateral flow for a soil with contrasting texture on a sloping vineyard in Beaujolais. *Environmental science and pollution research international* 23, 14-22.

PHYT'EAUVERGNE, 2014. Eau et produits phytosanitaires : Qualité des eaux vis-avis des pesticides en Auvergne. Bilan complet des réseaux de mesures de la qualité des eaux 2004 – 2012, 43 p. http://www.phyteauvergne.fr/article.php3?id_article=227

Pichon, V., 2006. Extraction sur phase solide pour l'analyse de composés organiques. *Techniques de l'ingénieur* P 1420, 1-14.

Pintado-Herrera, M.G., Lara-Martin, P.A., Gonzalez-Mazo, E., Allan, I.J., 2016. Determination of silicone rubber and low-density polyethylene diffusion and polymer/water partition coefficients for emerging contaminants. *Environmental Toxicology and Chemistry* 35, 2162-2172.

Poole, C.F., 2003. New trends in solid-phase extraction. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 22, 362-373.

Portugal, F.C.M., Pinto, M.L., Nogueira, J.M.F., 2008. Optimization of Polyurethane Foams for Enhanced Stir Bar Sorptive Extraction of Triazinic Herbicides in Water Matrices. *Talanta* 77, 765-773.

Pouchol, J.-M., Guivier, H., Carette, L., 1995. SiliconesSI. *Techniques de l'ingénieur* A 3475, 1-18.

Poulier, G., Lissalde, S., Charriau, A., Buzier, R., Delmas, F., Gery, K., Moreira, A., Guibaud, G., Mazzella, N., 2014. Can POCIS be used in Water Framework Directive (2000/60/EC) monitoring networks? A study focusing on pesticides in a French agricultural watershed. *Science of The Total Environment* 497-498, 282-292.

PPDB, Pesticide Properties DataBase, <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/> consulté le 19/09/2016.

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

Prokes, R., Vrana, B., Klanova, J., Kupec, J., 2010. Calibration of Three Passive Samplers of Hydrophobic Organic Compounds in Water: Assessment of Critical Issues in Experimental Design, Data Interpretation and Field Application. *Fresenius Environmental Bulletin* 19, 2812-2822.

Rabiet, M., Margoum, C., Gouy, V., Carluer, N., Coquery, M., 2008. Transfert des pesticides et métaux dans un petit bassin versant viticole – Étude préliminaire de l'influence des conditions hydrologiques sur le transport de ces contaminants. *Ingénieries n°spécial*, 65-75.

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

Rhein, R.A., 1983. Thermally Stable Elastomers: A Review, Naval Weapons Center, 42 p. <http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA137914>

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., 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., 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.

Schellin, M., Popp, P., 2007. Application of a polysiloxane-based extraction method combined with large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry of organic compounds in water samples. *Journal of chromatography. A* 1152, 175-183.

Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 2005. Environmental Organic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc.

Schymanski, E.L., Singer, H.P., Slobodnik, J., Ipolyi, I.M., Oswald, P., Krauss, M., Schulze, T., Haglund, P., Letzel, T., Grosse, S., Thomaidis, N.S., Bletsou, A., Zwiener, C., Ibáñez, M., Portolés, T., de Boer, R., Reid, M.J., Onghena, M., Kunkel, U., Schulz, W., Guillon, A., Noyon, N., Leroy, G., Bados, P., Bogialli, S., Stipanicev, D., Rostkowski, P., Hollender, J., 2015. Non-target screening with high-resolution mass spectrometry: critical review using a collaborative trial on water analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 407, 6237-6255.

Sgorbini, B., Cagliero, C., Cordero, C., Liberto, E., Rubiolo, P., Ruosi, M.R., Bicchi, C., 2012. New medium-to-high polarity twister coatings for liquid and vapour phase sorptive extraction of matrices of vegetable origin. *Journal of Chromatography A* 1265, 39-45.

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

Silva, A.R., Portugal, F.C., Nogueira, J.M., 2008. Advances in stir bar sorptive extraction for the determination of acidic pharmaceuticals in environmental water matrices Comparison between polyurethane and polydimethylsiloxane polymeric phases. *Journal of Chromatography A* 1209, 10-16.

SIMA Coise, Syndicat Interdépartemental Mixte pour l'Aménagement de la Coise, <http://www.sima-coise.fr/-La-Coise-.html> consulté le 19/09/2016.

Smedes, F., Geertsma, R.W., van der Zande, T., Booij, K., 2009. Polymer-water partition coefficients of hydrophobic compounds for passive sampling: application of cosolvent models for validation. *Environmental Science & Technology* 43, 7047-7054.

Smedes, F., Bakker, D., de Weert, J., 2010. The use of passive sampling in WFD monitoring. The possibilities of silicone rubber as a passive sampler, Deltares, 64 p. <http://www.passivesampling.net/>

Smith, C.N., Carsel, R.F., Parrish, R.S., 1987. Estimating sample requirements for field evaluations of pesticide leaching. *Environmental Toxicology and Chemistry* 6, 343-357.

SMVVA, 2015. Ruisseau du Charlet : Etat des lieux dans le cadre de la phase de présélection du Contrat Territorial, Agence de l'eau Loire Bretagne, 97 p.

SoeS, 2015. Les pesticides dans les cours d'eau français en 2013, Commissariat général au développement durable - Service de l'observation et des statistiques, 12 p. <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/publications/p/2348/1108/pesticides-cours-deau-francais-2013.html>

Souza Silva, É.A., 2015. Advances in solid-phase microextraction as sample preparation method for food analysis. Thèse. University of Waterloo, 318 p.

Spietelun, A., Pilarczyk, M., Kloskowski, A., Namiesnik, J., 2010. Current trends in solid-phase microextraction (SPME) fibre coatings. *Chemical Society Reviews* 39, 4524-4537.

Sprunger, L., Proctor, A., Acree, W.E., Jr., Abraham, M.H., 2007. Characterization of the sorption of gaseous and organic solutes onto polydimethyl siloxane solid-phase microextraction surfaces using the Abraham model. *Journal of Chromatography A* 1175, 162-173.

Stein, J., Lewis, L.N., Smith, K.A., Lettko, K.X., 1991. Mechanistic studies of platinum-catalyzed hydrosilylation. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* 1, 325-334.

Tankiewicz, M., Fenik, J., Biziuk, M., 2011. Solventless and solvent-minimized sample preparation techniques for determining currently used pesticides in water samples: a review. *Talanta* 86, 8-22.

Tanwar, S., Di Carro, M., Magi, E., 2015. Preconcentration and Determination of 2,6-Dichlorobenzamide in Water by Stir Bar Extraction and High-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Analytical Letters* 48, 2288-2302.

Taylor, A.W., Spencer, W.F., 1990. Volatilization and Vapor Transport Processes1. in: Cheng, H.H. (Ed.) *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling*. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 213-269.

Tcaciuc, A.P., Apell, J.N., Gschwend, P.M., 2015. Modeling the transport of organic chemicals between polyethylene passive samplers and water in finite and infinite bath conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry* 34, 2739-2749.

ter Laak, T.L., Busser, F.J., Hermens, J.L., 2008. Poly(dimethylsiloxane) as passive sampler material for hydrophobic chemicals: effect of chemical properties and sampler characteristics on partitioning and equilibration times. *Analytical Chemistry* 80, 3859-3866.

Thompson, J.M., Hsieh, C.-H., Luthy, R.G., 2015. Modeling Uptake of Hydrophobic Organic Contaminants into Polyethylene Passive Samplers. *Environmental Science & Technology* 49, 2270-2277.

Tlili, A., Montuelle, B., Bérard, A., Bouchez, A., 2011. Impact of chronic and acute pesticide exposures on periphyton communities. *Science of The Total Environment* 409, 2102-2113.

Tomlin, C., 2006. The Pesticide Manual: A World Compendium. British Crop Production Council, Alton, Hampshire.

Tulp, H.C., Goss, K.U., Schwarzenbach, R.P., Fenner, K., 2008. Experimental determination of LSER parameters for a set of 76 diverse pesticides and pharmaceuticals. *Environmental Science & Technology* 42, 2034-2040.

UFZ, Helmholtz Centre for Environmental Research - UFZ, [https://www.ufz.de/index.php?en=31698&contentonly=1&m=0&lserd_data\[mvc\]=Public/star_t](https://www.ufz.de/index.php?en=31698&contentonly=1&m=0&lserd_data[mvc]=Public/star_t) consulté le 19/09/2016.

van Pinxteren, M., Paschke, A., Popp, P., 2010. Silicone rod and silicone tube sorptive extraction. *Journal of Chromatography A* 1217, 2589-2598.

Vermeirssen, E.L., Asmin, J., Escher, B.I., Kwon, J.H., Steimen, I., Hollender, J., 2008. The role of hydrodynamics, matrix and sampling duration in passive sampling of polar compounds with Empore SDB-RPS disks. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 119-128.

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., 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.

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

Vrana, B., Mills, G.A., Dominiak, E., Greenwood, R., 2006a. Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environmental Pollution* 142, 333-343.

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

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., Komancova, L., Sobotka, J., 2016. Calibration of a passive sampler based on stir bar sorptive extraction for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Talanta* 152, 90-97.

Wercinski, S.A., 1999. Solid Phase Microextraction: A practical guide. Marcel Dekker, Inc, New York.

White, J.R., De, S.K., White, J.R., Naskar, K., 2009. Rubber Technologist's Handbook. Smithers Rapra Technology Limited, Shawbury.

White, K.E., 2005. Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Thèse. North Carolina State University, 250 p.

Wittmer, I.K., Bader, H.P., Scheidegger, R., Singer, H., Lück, A., Hanke, I., Carlsson, C., Stamm, C., 2010. Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. *Water Research* 44, 2850-2862.

Xu, J., Chen, B., He, M., Hu, B., 2013. Analysis of preservatives with different polarities in beverage samples by dual-phase dual stir bar sorptive extraction combined with high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 1278, 8-15.

Xuereb, B., Chaumot, A., Mons, R., Garric, J., Geffard, O., 2009. Acetylcholinesterase activity in Gammarus fossarum (Crustacea Amphipoda) Intrinsic variability, reference levels, and a reliable tool for field surveys. *Aquatic Toxicology* 93, 225-233.

Yu, C., Li, X., Hu, B., 2008. Preparation of sol-gel polyethylene glycol-polydimethylsiloxane-poly(vinyl alcohol)-coated sorptive bar for the determination of organic sulfur compounds in water. *Journal of Chromatography A* 1202, 102-106.

Yu, C., Hu, B., 2009. Sol-gel polydimethylsiloxane/poly(vinylalcohol)-coated stir bar sorptive extraction of organophosphorus pesticides in honey and their determination by large volume injection GC. *Journal of Separation Science* 32, 147-153.

Zarejousheghani, M., Schrader, S., Moder, M., Lorenz, P., Borsdorf, H., 2015. Ion-exchange molecularly imprinted polymer for the extraction of negatively charged acesulfame from wastewater samples. *Journal of chromatography. A* 1411, 23-33.

Annexes

Annexe 1 Concepts des principales techniques analytiques de pré-concentration

SPE (Solid Phase Extraction)

La SPE (Solid Phase Extraction), introduite au milieu des années 70, est la technique d'extraction offline la plus répandue pour la pré-concentration des micropolluants en phase aqueuse (Fontanals et al., 2010; Humbert, 2010). Le principe d'extraction est basé sur le partage des composés entre une phase liquide et un adsorbant. Le processus d'extraction se décompose en quatre étapes (Figure 59).

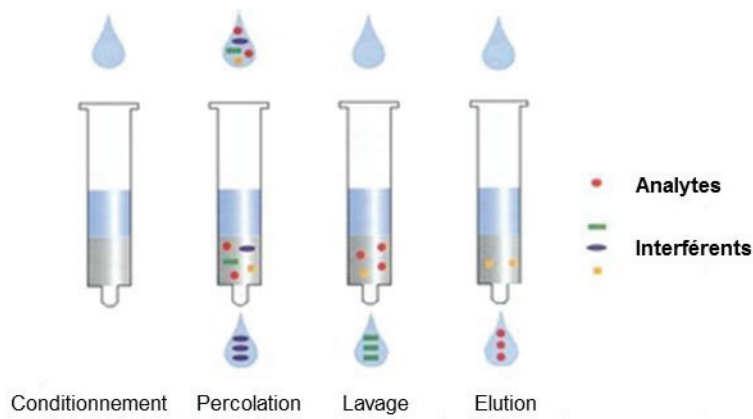


Figure 59 : Principe de l'extraction sur phase solide en 4 étapes (LSABM).

La première étape est un conditionnement de la phase adsorbante, compactée dans une cartouche en plastique (ou verre) entre deux frittes, de manière à mouiller la phase adsorbante et à activer ses sites de rétention. L'échantillon aqueux est ensuite percolé lentement sur la phase adsorbante. Une étape de lavage, visant à éliminer des interférents faiblement retenus de la matrice, peut être mise en œuvre avec un mélange de solvant peu éluant. Après séchage du support, la dernière étape d'élution permet de récupérer les analytes d'intérêt dans un faible volume de solvant organique choisi pour ses capacités d'élutions et sa compatibilité avec la suite du protocole analytique. Les cartouches de SPE vendues sont à usage unique. Les deux grandes familles d'adsorbant employées sont les silices et les polymères poreux (Humbert, 2010).

SPME (Solid Phase Micro-Extraction)

La SMPE (Solid Phase Micro Extraction) est une technique développée par J. Pawliszyn dès 1989 et commercialisée depuis 1993 (Pawliszyn, 1997). Cette technique, dérivée de l'extraction sur phase solide, est utilisée pour l'extraction de composés de matrices liquides, solides ou gazeuses (Pichon, 2006). Les applications de la SPME aux échantillons liquides concernent différentes classes de composés chimiques telles que les alcanes, hydrocarbures aromatiques polycycliques, phénols, pesticides, arômes, drogues thérapeutiques ou stupéfiants (Pichon, 2006).

C'est une technique simple, rapide, et sensible, qui ne nécessite pas de solvants organiques (Tankiewicz et al., 2011) et un volume d'échantillon aqueux de l'ordre de 10 mL. Elle est basée sur l'utilisation d'une petite fibre de silice (diamètre de 110 μm) enrobée d'un

adsorbant d'une épaisseur de 7 à 100 μm sur une longueur de 1 cm et située au bout d'une seringue (Figure 60). Pour l'extraction des composés, l'aiguille perce le septum du flacon contenant l'échantillon et la fibre est alors déployée dans l'espace gazeux au-dessus de l'échantillon (« headspace ») ou directement immergée dans celui-ci. Après un temps d'extraction donné, la fibre est rétractée dans le corps de l'aiguille puis sortie du flacon pour être ensuite introduite dans le corps de l'insert du chromatographe en phase gazeuse (GC) (Pichon, 2006). Les composés extraits par la fibre sont alors désorbés thermiquement (TD), séparés et quantifiés (Figure 61). Les inconvénients principaux de cette technique sont le coût de fibres, leur fragilité, et leur durée de vie limitée dans des matrices complexes (Tankiewicz et al., 2011). Une fibre SPME est réutilisable jusqu'à une centaine de fois en s'assurant d'une désorption complète des analytes entre chaque utilisation.

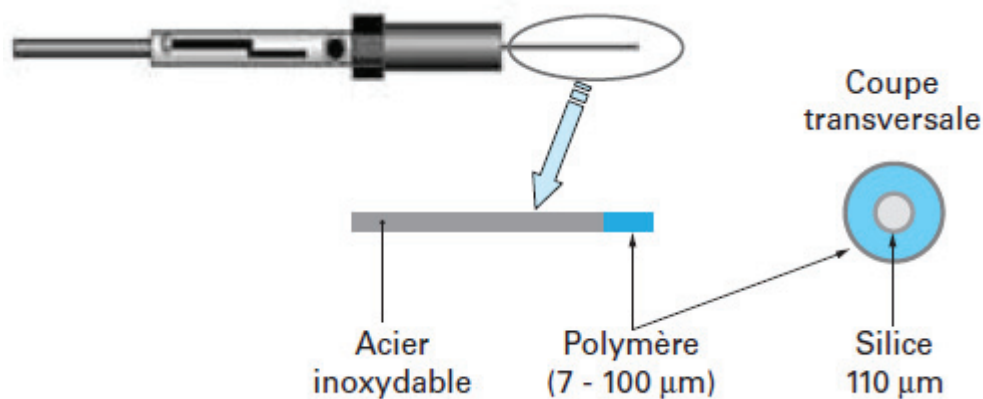


Figure 60 : Présentation schématique du dispositif SPME (Pichon, 2006).

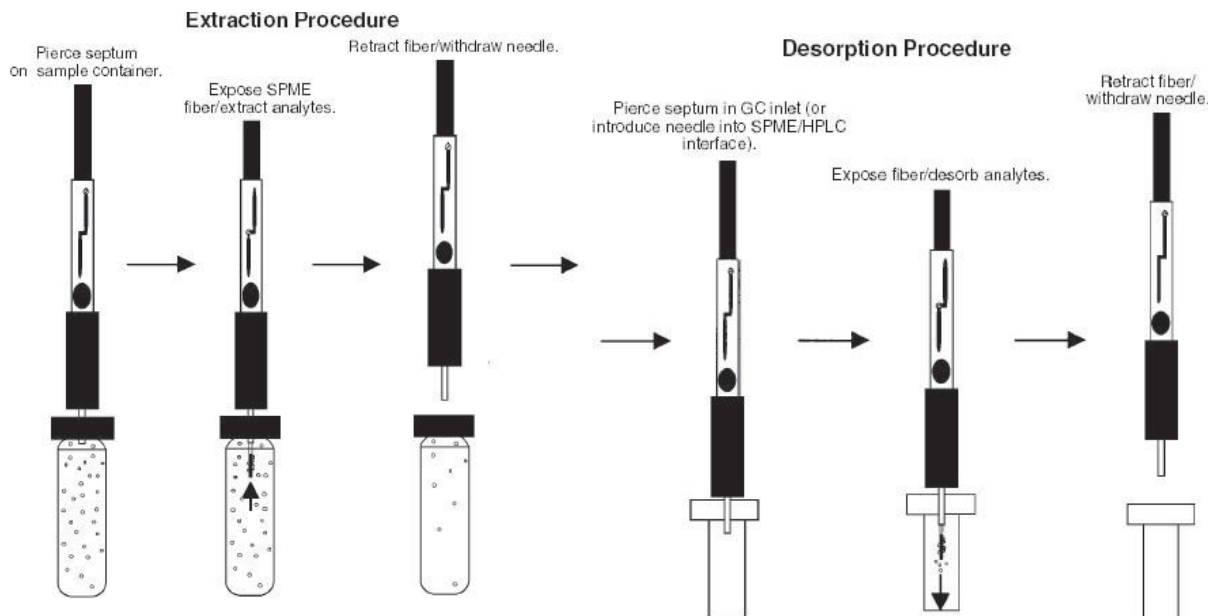


Figure 61 : Présentation schématique de la procédure SPME extraction à gauche et désorption à droite (Ormsby, 2005).

Il s'agit donc d'une technique miniaturisée qui repose sur le principe de partage à l'équilibre entre l'échantillon et le polymère enrobant la fibre. L'épaisseur très faible du polymère assure une atteinte rapide de l'équilibre avec l'échantillon. Ainsi, de nombreux paramètres peuvent influencer sur la quantité extraite tels que la quantité de polymère enrobant la fibre et la nature de ce polymère.

SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction)

La technique d'extraction sur barreaux SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) apparentée à la SPME, permet la pré-concentration d'échantillons aqueux avec une utilisation très réduite voire nulle de solvants organiques. Le dispositif SBSE est commercialisé par la société Gerstel sous le nom de Twister®. Un barreau SBSE est composé d'un aimant enfermé dans une cellule en verre, recouverte d'un film de polydiméthylsiloxane (PDMS) d'épaisseur variable jusqu'à 1 mm d'épaisseur et de longueur 1 à 2 cm. Ce barreau est mis en agitation magnétiquement directement dans la phase aqueuse ou suspendu au-dessus en mode « headspace » pour extraire les composés d'intérêt (Baltussen et al., 1999). Le principe d'extraction repose, comme pour la SPME, sur le partage des composés entre la phase aqueuse (ou gazeuse) et la phase de PDMS. Le volume de phase mis en jeu dans la technique SBSE est de l'ordre de 50 à 200 μL ce qui conduit à une sensibilité plus importante jusqu'à un facteur 1000 (selon le fournisseur Gerstel) en comparaison de la technique SPME (environ 0,5 μL de PDMS pour une épaisseur de 100 μm) (Baltussen et al., 1999). Le volume d'échantillon aqueux requis, plus important qu'en SPME, est d'environ 20 mL mais aucune contrainte ne gêne l'utilisation de volumes plus importants. Seul, le rendement d'extraction (R) des composés sera impacté. Celui-ci est calculable théoriquement, pour une atteinte de l'équilibre, à partir de l'Éq. 31 pour chaque composé compte tenu du volume de PDMS (V_s), du volume d'eau (V_w) et du coefficient de partage entre les deux phases (K_{sw}) propre à chaque composé (Prieto et al., 2010). Si le K_{sw} , n'est pas disponible dans la littérature, Gerstel préconise de le remplacer par le K_{ow} pour avoir une estimation grossière du rendement d'extraction.

$$R = \frac{K_{sw}}{K_{sw} + \frac{V_w}{V_s}} \quad \text{Éq. 31}$$

Ce mode d'extraction simple a principalement été employé pour des composés à caractère plutôt hydrophobe ($\log K_{ow} > 3-4$) en raison de la nature hydrophobe du PDMS.

En fonction de la nature des composés à analyser, deux modes de désorption associés à une technique analytique sont employés. Des protocoles de désorption liquide couplée à la chromatographie en phase liquide (SBSE-LD-UHPLC-MS/MS) ou de désorption thermique en ligne avec la chromatographie en phase gazeuse (SBSE-TD-GC-MS/MS) sont ensuite appliqués pour analyser les molécules pré-concentrées (Figure 62). La simplicité de mise en œuvre et la robustesse de ces deux protocoles analytiques pour des pesticides sont soulignés par les études de Margoum et al. (2013) et Assoumani et al. (2014b).

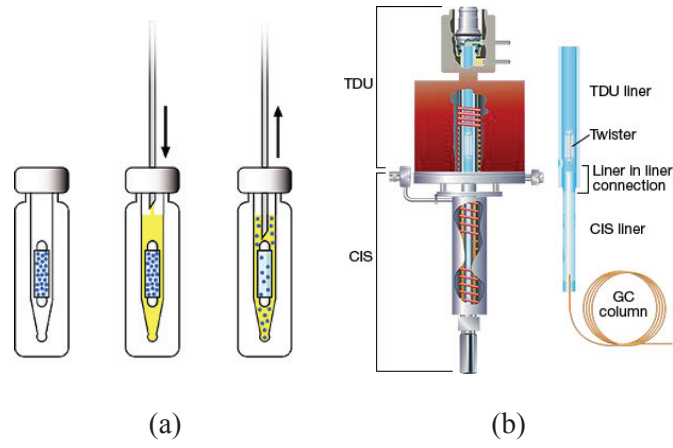
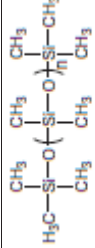
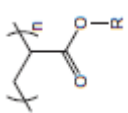

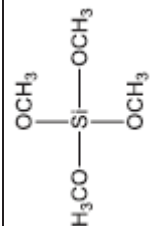
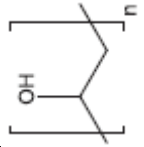
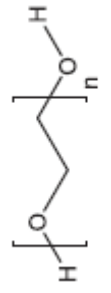
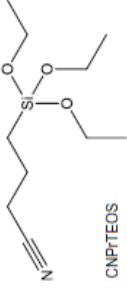
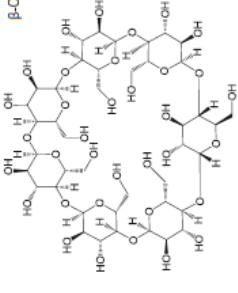

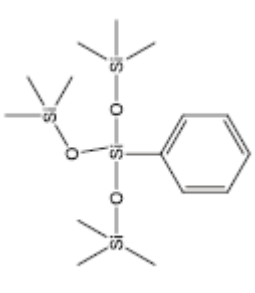
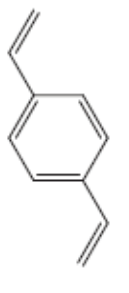
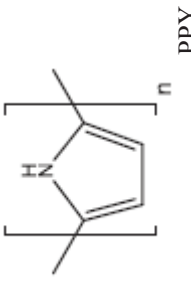
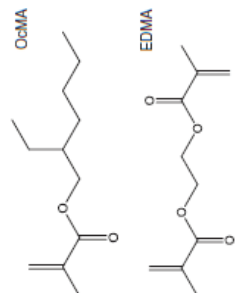
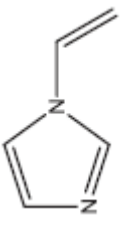
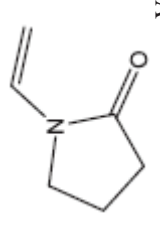
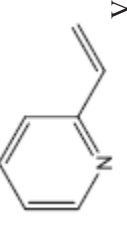


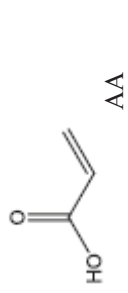
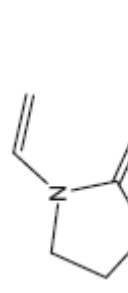
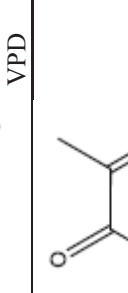
Figure 62 : Principe a) de la désorption liquide b) et de la thermo-désorption de SBSE (Gerstel).

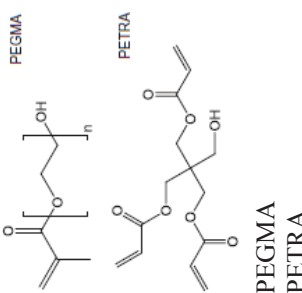
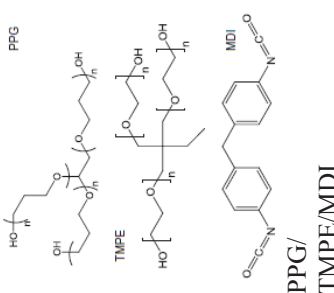
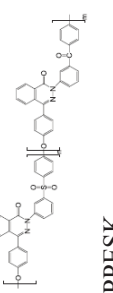
Annexe 2 Structures et applications de revêtements pour la technique SBSE avec en couleur les deux polymères les plus utilisés

Polymer	Structure	Preparation technique	Analytes	Polarity range	Matrix	Analysis	Extraction recoveries	References
PDMS (Twister)		Commercial	VOCs PPCPs	-0.31 – 4.83 -0.6 – 6.1	Food and Cosmetic Wastewater	TD GC-MS LD LC-MS/MS	Unkonw 1 – 40%	(Sgorbini et al., 2012) (Gilart et al., 2013b)
PEG (EG Silicone Twister)		Commercial	VOCs PPCPs Bisphenols	-0.31 – 4.83 -0.6 – 6.1 2.91 – 5.00	Food and Cosmetic Wastewater PCPs	TD GC-MS LD LC-MS/MS TD GC-MS	Unkonw 1 -80% 89 – 114%	(Sgorbini et al., 2012) (Gilart et al., 2013b) (Cacho et al., 2013)
PA (Acrylate Twister)		Commercial	VOCs PPCPs Benzothiazole	-0.31 – 4.83 -0.6 – 6.1 1.99 – 2.41	Food and Cosmetic Wastewater Untreated wastewater	TD GC-MS LD LC-MS/MS TD GC-MS	Unkonw 1-42% Unkonw	(Sgorbini et al., 2012) (Gilart et al., 2013b) (Fries, 2011)
PDMS/MTMS	 MTMS	Sol-gel	n-alkanes, PAHs, OPPs	> 4	Water	GC-FID	Unknow	(Liu et al., 2004)
PDMS/PVA	PVA 	Sol-gel	OPPs	2.7 - 4.44	Honey	LVI-GC-FPD	> 84%	(Yu and Hu, 2009)
PDMS/CW/PVA	 CW	Sol-gel	VOSs	1.77 - 3.7	Water	LVI GC-FPD	Unknow	(Yu et al., 2008)

PDMS/CNPrTEOS	 CNPrTEOS  β-CD	Sol-gel	NSAIDs	3.12 - 4.51	Water	LD CE-UV	Unknown	(Ibrahim et al., 2011)
PDMS/β-CD/PTMS	 β-CD  PTMS	Sol-gel	Steroid hormones	2.45 - 4.15	Water	LD/TD-APCI-MS/MS	46 – 99%	(Duy et al., 2012)
PDMS/β-CD/DVB	 DVB	Sol-gel	Estrogens	4.15 - 5.33	Pork and chicken	LC-UV	72.8 - 109.8%	(Hu et al., 2012)
PDMS/PPY	 PPY	Copolymerization	Antidepressants	3.09 - 5.29	Plasma	LC-UV	38-83%	(Melo et al., 2009)

PDMS/PTH	PTH	Sol-gel	OPPs	2.7 - 4.44	Environmental waters	LD-LVI-GC-FPD	77.7-119.8%	(Hu et al., 2013)
PDMS/ACB	ACB	Molded	Pesticides	1.5 - 6	Sugarcane Juices	LD GC-MS	0.18-49.5%	(Barletta et al., 2011)
APTES-OH-TSO		Sol-gel	Preservatives	1.27 - 3.41	Beverages	LD HPLC-UV	1-41%	(Xu et al., 2013)
PDMS/C ₁₈	Silica	Sol-gel, Adhesion	Preservatives	1.27 - 3.41	Beverages	LD HPLC-UV	10-85%	(Xu et al., 2013)
OcMA/EDMA	 <p>OcMA, EDMA</p>	Monolith (Chemical attachment)	PAHs	3.37 - 4.90	Sea Water			
			Steroid hormones	2.45 - 3.87	Urine	LC-UV	Unknown	(Huang and Yuan, 2007)
VI/DVB	 <p>VI</p>	Monolith (Chemical attachment)	PAAAs	0.92 - 2.50	Lake and sea	LC-UV	56.8-114.3%	(Huang et al., 2009b)
VPD/DVB	 <p>VPD</p>	Monolith (Chemical attachment)	PAAAs	0.92 - 2.50	Lake and sea	LC-UV	45.6-105.6%	(Huang et al., 2009a) (Huang et al., 2009b)
VP/EDMA	 <p>VP</p>	Monolith (Chemical attachment)	PAAAs	0.92 - 2.50	Lake and sea	LC-UV	17-75.5%	(Huang and Yuan, 2007) (Huang et al., 2009b)

VPH/MBAA	 <p>VPH MBAA</p>	Monolith (Chemical attachment)	Benzimidazoles	2.08 - 2.44	Milk and honey	LC-UV	70.8-102.4%	(Huang et al., 2011a)
AA/EDMA	 <p>AA EDMA</p>	Monolith (Chemical attachment)	Sulfonamides	-0.04 - 1.68	Pork and chicken	LC-MS/MS	55.2-109.9%	(Huang et al., 2013)
MASPE/DVB	 <p>MASPE DVB</p>	Monolith (Chemical attachment)	Soluble cations	Cations	Milk	IC-ECD	71.1-102.8	(Huang et al., 2011b)
VPD/DVB	 <p>VPD DVB</p>	Monolith (Physical attachment)	Nitroimidazoles	-0.38 - 0.31	Honey	LC-UV	71.1-114%	(Huang et al., 2011c)
MAA/DVB	 <p>MAA DVB</p>	Monolith (Physical attachment)	PPCPs	-0.2 - 4	Environmental waters	LC-MS/MS	9-110%	(Bratkowska et al., 2011)
MAA/DVB	 <p>MAA DVB</p>	Monolith (Physical attachment)	PPCPs	-0.2 - 4	Environmental waters	LC-MS/MS	10-90%	(Bratkowska et al., 2012)

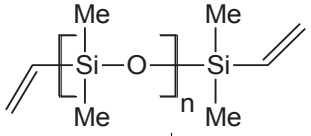
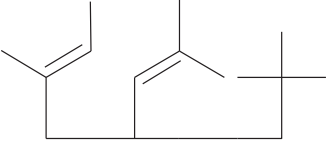
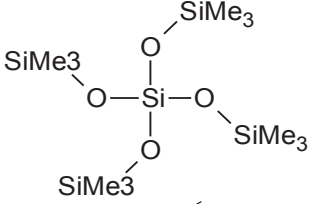
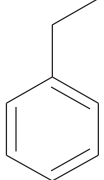
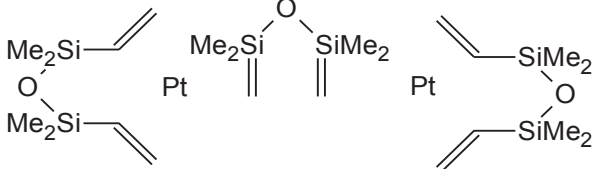
PEGMA/PETRA	 <p>PEGMA PETRA</p>	Monoolith (Physical attachment)	PPCPs	-0.6 - 6.1	Environmental waters	LC-MS/MS	1-49%	(Gilart et al., 2013a)
PPG/TMPE/MDI	 <p>PPG/ TMPE/MDI</p>	PU foams (Physical attachment)	Triazine herbicides	2.4 - 3.77	Water samples	LC-UV	20.4 - 62%	(Portugal et al., 2008)
PPESK	 <p>PPESK</p>	Immersion precipitation	Acidic pharmaceuticals	1.19-5.12	Water samples	LD/LC-UV	45.3-90.6%	(Silva et al., 2008)
			Organochlorine compounds/OPPs	1.58 - 4.75	Sea waters/Juices	GCECD/GCTSD	9.2 - 66.3%	(Guan et al., 2008)

ACB, Activated carbon; b-CD, *b*-cyclodextrin; CE-UV, Capillary electrophoresis-ultraviolet detection; CNPrTEOS, Cyanopropyltriethoxysilane; CW, Carbowax; DVB, Divinylbenzene; EDMA, Ethylene dimethacrylate; GC-ECD, Gas chromatography-electron capture detector; GC-FID, Gas chromatography-flame ionization detection; GC-FPD, Gas chromatography-flame photometric detection; GC-MS, Gas chromatography-mass spectrometry; GC-TSD, Gas chromatography-thermionic specified detector; IC-ECD, Ion chromatography-electrochemical detector; LC-MS/MS, Liquid chromatography-tandem mass spectrometry; LC-UV, Liquid chromatography-ultraviolet detection; LD-TD-APCIMS/MS, Laser-diode thermal desorption-atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry; MAA, Methacrylic acid; MASPE, Methacrylic acid-3-sulphopropyl ester potassium salt; MBAA, *N,N'*-methylenebisacrylamide; MDI, 4,4'-methylene bisphenyl diisocyanate; MTMS, Methyltrimethoxysilane; NSAIDs, Non-steroidal anti-inflammatory drugs; OcMA, Octyl methacrylate; OPPs, Organophosphorus pesticides; PAHs, Polycyclic aromatic hydrocarbons; PDMS, Polydimethylsiloxane; PEGMA, Poly(ethylene glycol) methacrylate; PAA, Polar aromatic amines; PETRA, Pentaerythritol triacrylate; PPCPs, Pharmaceuticals and personal care products; PPESK, Polyphthalazine ether sulfone ketone; PPG, Polypropylene glycol glycerol ether; PPY, Polypyrrole; PTMS, Phenyltrimethylsiloxane; PVA, Poly(vinylalcohol); TMPE, Trimethylolpropane ethoxylate; VI, Vinylimidazole; VOCs, Volatile organic compounds; VOSs, Volatile organic sulfur compounds; VP, Vinylpyridine; VPD, Vinylpyrrolidone; VPH, Vinylphthalimide.

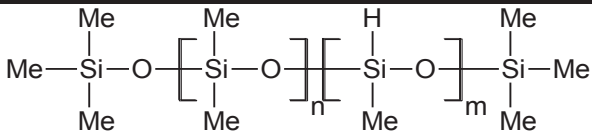
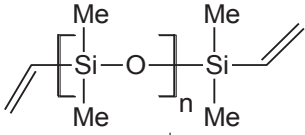
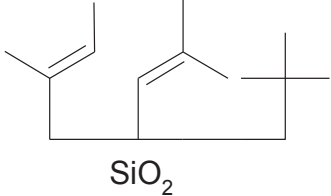
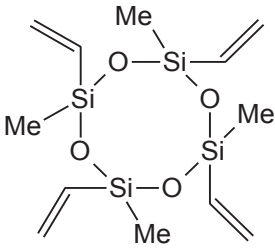
Annexe 3 Exemple de préparation d'un élastomère de PDMS (Kit Sylgard® 184)

Le détail du contenu du kit Sylgard®184 de Down Corning en deux composants à mélanger (A et B) est listé ci-dessous. Ces données ont été obtenues à partir de la notice du producteur et de l'étude de Ortiz-Acosta and Densmore (2011).

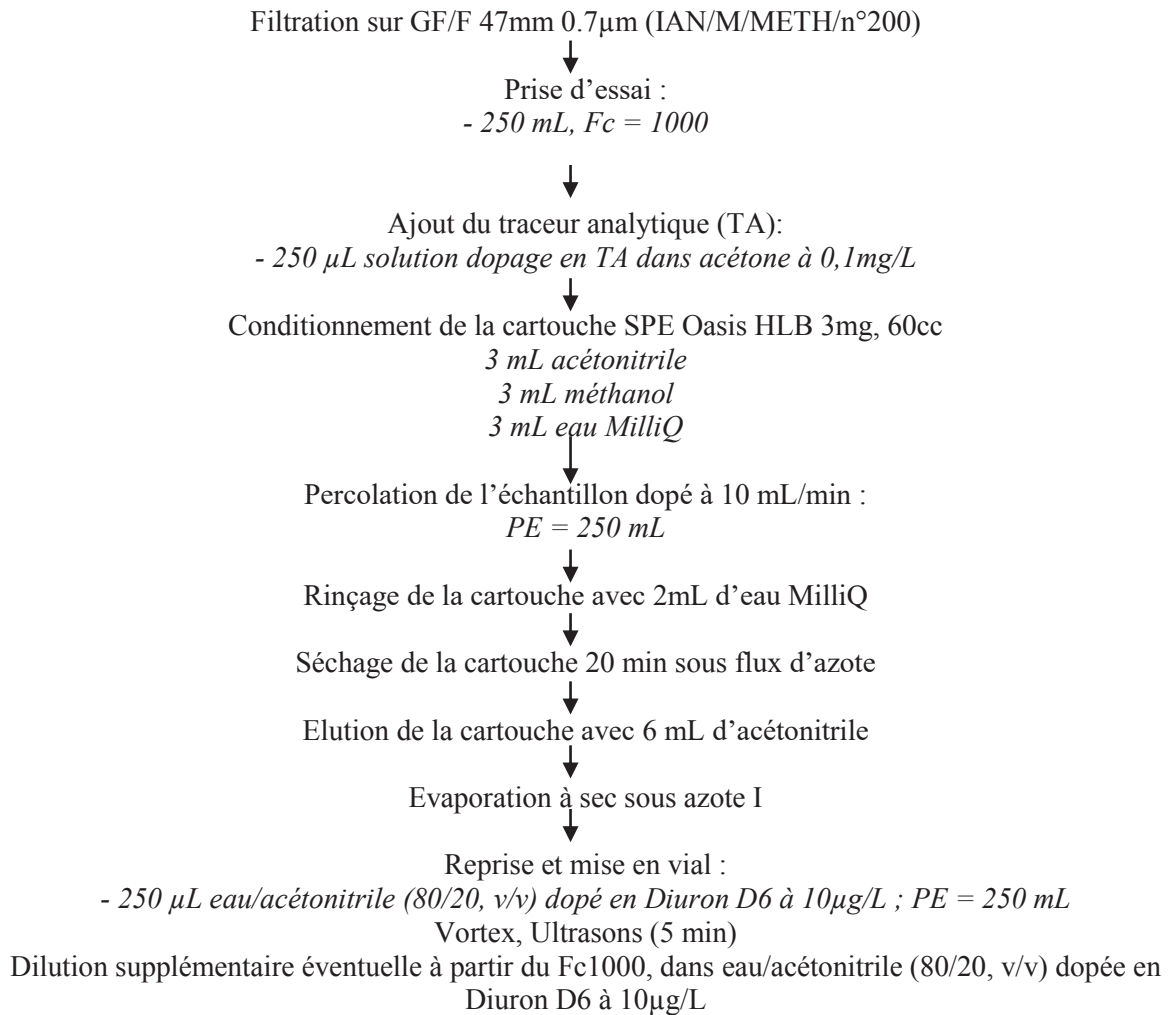
Composant A (Base) :

Composé (CAS)	Formule	% massique
PDMS (Terminaison vinyle) (68083-19-2)		55-79
Silice modifiée diméthylvinyl et triméthyle (68989-89-6)	 SiO ₂	30-50 (31)
Tetra(triméthylsiloxysilane) (3555-47-3)		<1
Ethylbenzène		<1
Catalyseur de Karstedt		9 ppm

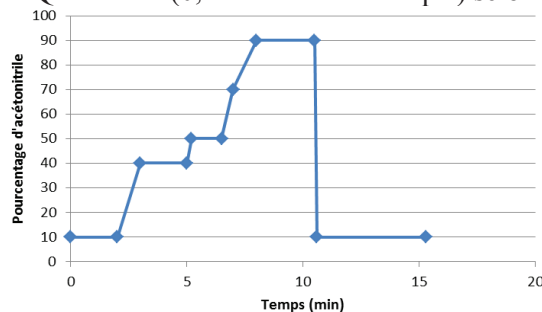
Composant B (Réticulant) :

Composé (CAS)	Formule	% massique
PDMS (Si-H) (68037-59-2)		55-75
PDMS (Terminaison vinyle) (68083-19-2)		15-35
Silicice modifiée diméthylvinyl et triméthyle (68989-89-6)	 <p style="text-align: center;">SiO₂</p>	10-30
Tetraméthyl tetravinylcyclotetrasiloxane (2554-06-5)		1-5 (Inhibiteur du catalyseur pour ralentir la réaction, il se volatilise une fois le mélange A/B chauffé)

Annexe 4 Synthétique de la méthode d'analyse de l'eau en SPE



Analyse en UHPLC-MS-MS
Colonne Atlantis T3, 100*2,1mm, 3 μ m
Acétonitrile/eau MilliQ acidifiée (0,1 % d'acide formique) selon le gradient suivant :



Retraitement des résultats selon IAN/M/METH n°208 et 220

*Fc : Facteur de concentration, PE : prise d'essai et TA : traceur analytique

Annexe 5 L'Ardières

Caractéristiques générales

Situé dans le département du Rhône, l'Ardières prend sa source sur la commune Les Ardillats et s'écoule sur un linéaire de près de 29 kilomètres avant de confluer avec la Saône sur la commune de Taponas. Son bassin versant, d'une superficie de 220 km², est le plus grand du Beaujolais viticole. L'Ardières présente un régime hydrologique de type pluvial caractérisé par de hautes eaux hivernales et printanières et un étiage estival. La rivière fait l'objet d'un suivi hydrologique par la DREAL Rhône-Alpes (Direction régional de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement) grâce à une station limnigraphique située sur la commune de Beaujeu.

Le bassin versant est un site d'étude (SAAM : Site Atelier Ardières Morcille) pour plusieurs équipes de recherche d'Irstea et bénéficie ainsi des résultats et développements analytiques acquis au cours de projets scientifiques antérieurs ou en cours (par exemple les projets ANR Potomac et Gamma).

Contexte agricole et contamination en pesticides

La vigne est l'activité agricole prédominante et occupe environ 34 % de la superficie totale du bassin versant, le reste étant occupé par des forêts et des prairies principalement à l'amont (Figure 63).

Les fongicides et insecticides sont essentiellement utilisés sur la culture de la vigne : les premiers pour lutter principalement contre la rouille et l'oïdium de début mai à fin juillet, les seconds pour lutter contre le cochylys et l'eudémis généralement en juin. Les herbicides sont utilisés sur la vigne (désherbage au début du printemps), mais aussi sur grandes cultures et pour l'entretien des voiries et espaces verts communaux (Asconit Consultants, 2012).

Le bassin versant de l'Ardières a été classé en zone très prioritaire « pesticides eaux de surface » de la région Rhône Alpes par la CROPPP (Cellule Régionale d'Observation et de Prévention des Pollutions par les Pesticide). Les prélèvements réalisés au niveau du point de suivi RCO depuis 2002, à la station de Saint Jean d'Ardières située en aval de la rivière, ont révélé la présence (Asconit Consultants, 2012) :

- d'herbicides : l'atrazine et la simazine dont les concentrations diminuent depuis leur interdiction au début des années 2000, mais aussi le glyphosate, le diuron (interdit en 2008), le norflurazon (interdit en 2003), l'aminotriazole, herbicides aux spectres d'utilisation large (viticulture, arboriculture, espaces verts...),
- de fongicides utilisés en viticulture : diméthomorphe, tébuconazole, spiroxamine, procymidone (interdite en 2007)...

Stations et périodes d'études

Au regard des objectifs de l'étude Ecophyto, 3 stations (Figure 63) ont été sélectionnées sur l'Ardières :

- un point en amont (Chatillon), sans vignes aux alentours et donc à priori point de référence « non pollué ». (Coordonnées N 46° 11' 11.077" E 4° 31' 54.677")

- un point intermédiaire (Montmay) correspondant à une surface en vigne en amont de moins de 30 % de la surface totale du bassin. (Coordonnées N 46° 07' 57.895" E 4° 37' 29.082")
- un point en aval avec une occupation en vigne en amont proche de 50% de la surface totale du bassin : pont de Pizay, correspondant également au point de suivi du RCO. (Coordonnées N 46° 07' 39.982" E 4° 42' 45.547")

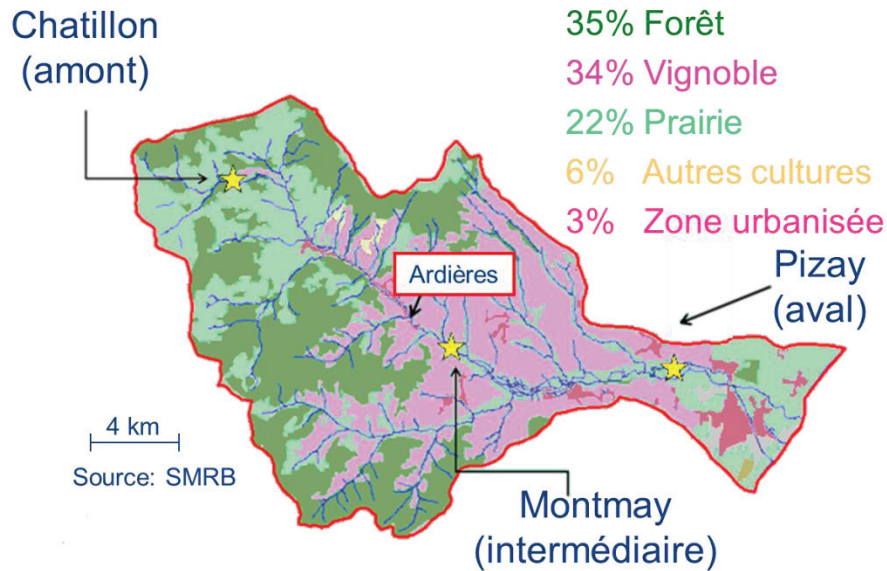


Figure 63 : Localisation des stations d'étude et occupation du sol sur le bassin versant de l'Ardières (Le Dréau et al., 2015).

Deux campagnes d'un mois ont été réalisées durant les mois de juin 2014 et 2015 pour cibler la contamination du cours d'eau par les fongicides et insecticides utilisés pour la culture de la vigne et étudier la variabilité inter-annuelle des contaminations.

Annexe 6 La Coise

Caractéristiques générales

Situé sur les départements de la Loire et du Rhône, le bassin versant de la Coise (Figure 64) couvre une superficie de 340 km². La Coise est un affluent de la Loire et s'écoule sur un linéaire de 52 km, de sa source à Saint Romain-en-Jarez jusqu'à sa confluence avec la Loire à Montrond-les-Bains. Le réseau hydrographique de ce bassin est relativement dense, avec plus de 200 km de rivières et ruisseaux, drainant de nombreuses vallées des monts du Lyonnais sur la partie amont du bassin (Gaultier, 2014).

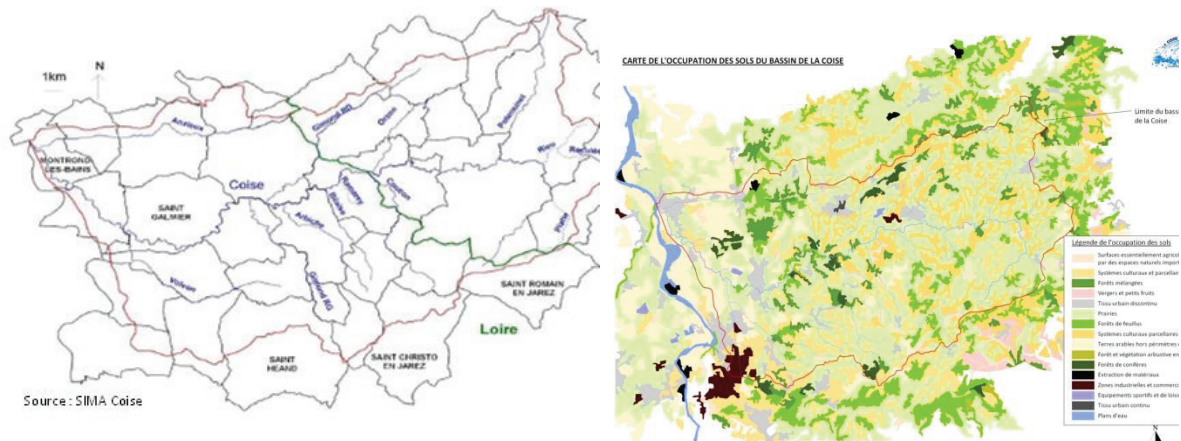


Figure 64 : Le bassin versant de la Coise (SIMA Coise).

D'un point de vue géomorphologique le bassin versant de la Coise est divisé en deux parties. Dans la partie amont, de sa source à Saint Galmier, la Coise traverse les Monts du Lyonnais caractérisés par un substrat géologique granitique. Dans la partie inférieure (en aval de Saint Galmier), la Coise coule dans la plaine du Forez formée de dépôts sédimentaires. La Coise présente un régime hydrologique de type pluvial caractérisé par de hautes eaux hivernales et printanières et un étiage estival. La rivière fait l'objet d'un suivi hydrologique par la DREAL Rhône-Alpes : une station limnigraphique située sur la commune de Larajasse permet de suivre l'évolution du débit en continu (Gaultier, 2014).

Contexte agricole et contamination en pesticides

L'agriculture est l'activité prépondérante sur le bassin de la Coise, principalement dirigée vers l'élevage bovin (production de lait), et est surtout concentrée sur la partie amont du bassin. La surface agricole représente plus de 80% de l'occupation du sol (Figure 65). La partie amont, dans les Monts du Lyonnais, est occupée majoritairement par des prairies pour l'élevage, des cultures (céréales et maïs), et des forêts. Les principales zones urbanisées (7% de la surface du bassin) se trouvent dans la partie aval du bassin où sont présentes les villes les plus importantes, le reste est occupé par des cultures principalement de type céréalières (Gaultier, 2014).

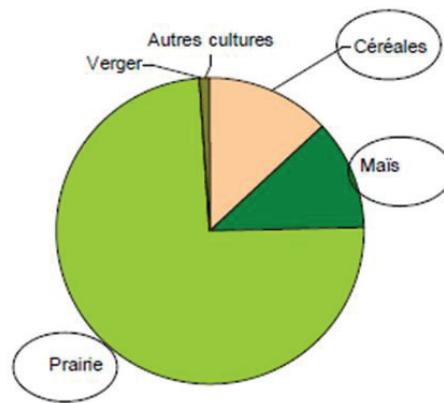


Figure 65 : Occupation de la surface agricole sur le bassin versant de la Coise (Le Dréau et al., 2015).

En 2002, suite à un diagnostic mené à l'échelle régionale, une pollution en produits phytosanitaires des eaux superficielles du bassin versant de la Coise a été mise en évidence. La CROPPP a alors décidé de classer le bassin versant de la Coise en zone d'actions très prioritaire. Depuis 2007, le Syndicat Interdépartemental Mixte pour l'Aménagement de la Coise (SIMA Coise) effectue des prélèvements d'eau brute dans le but de suivre les concentrations de pesticides. Jusqu'en 2014, une quarantaine de molécules était suivie, uniquement des herbicides (pesticides les plus utilisés sur le bassin). Depuis 2015, suite à un changement de prestataire, environ 200 molécules sont recherchées, incluant maintenant des fongicides et insecticides. Les prélèvements sont réalisés mensuellement juste après un épisode pluvieux (au moins 10 mm de précipitations) sur 22 stations réparties sur la Coise et ses principaux affluents. Deux périodes de contamination majeures ont été identifiées : en été (maïs) et durant la période automne/hiver (désherbants et blé). Les principales molécules retrouvées de 2007 à 2013 et étant les plus problématiques sur le bassin sont le triclopyr (désherbant), le glyphosate et sa première molécule de dégradation l'AMPA (herbicide total foliaire), le 2,4 D, le diuron le 2,4 MCPA (herbicides sélectifs des graminées), l'isoproturon (herbicide céréales), le s-métolachlore, l'atrazine et ses métabolites (herbicides maïs) (Gaultier, 2014).

Stations et périodes d'étude

Le choix des sites d'application a été réalisé en concertation avec le SIMA Coise en se basant sur le bilan des suivis ponctuels de pesticides réalisés depuis 2007, et qui a permis de classer les points de suivi sur la Coise et ses affluents selon la contamination observée. La partie amont du bassin a été privilégiée car plus sujette aux transferts de surface (substrat granitique), et ayant donc des niveaux de contamination plus importants que sur la partie aval du bassin. Au regard des objectifs et des contraintes opérationnelles inhérentes au déploiement des EP, 3 stations (Figure 66) sont sélectionnées dans le cadre du projet Ecophyto :

- L'Orzon (station ORZ à l'exutoire du sous-bassin) apparaît comme un site régulièrement contaminé (dans les 5 plus contaminés en terme de somme des concentrations toutes substances confondues sur la période 2007-2013). Il présente une agriculture relativement intensive sur son plateau amont. (Coordonnées N 45° 37' 23.563" E 4° 26' 40.001")

- Le Bilaise (station BILAI3 à l'exutoire du sous-bassin) se révèle en revanche comme le moins contaminé, et servira de bassin agricole de référence. (Coordonnées N 45° 36' 52.261" E 4° 24' 48.357")
- Une station est choisie sur la Coise pour répondre aux objectifs de changement d'échelle. La station BUR5 (en amont de Saint Denis sur Coise) apparaît comme le point le plus contaminé sur la Coise. Ce point de suivi draine pour l'essentiel des bassins à dominante agricole, même s'il existe des villages répartis en amont. (Coordonnées N 45° 37' 23.262" E 4° 25' 57.393")

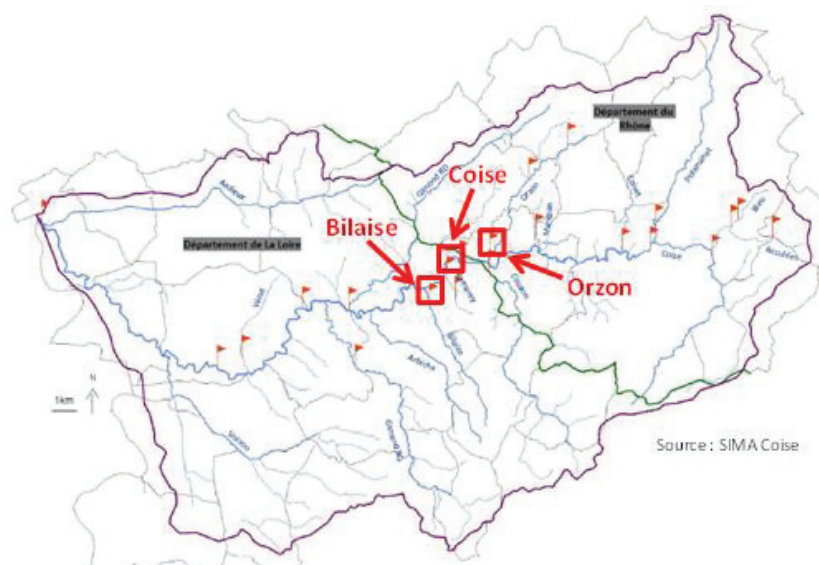


Figure 66 : Le bassin versant de la Coise et la situation géographique des 3 stations sélectionnées (Le Dréau et al., 2015).

Annexe 7 Le Charlet

Caractéristiques générales

Situé au sud de Clermont-Ferrand en Auvergne, le Charlet (Figure 68) est un affluent direct de l'Allier. Il prend sa source à Plauzat et présente un affluent principal au nord du bassin qui prend sa source à Saint-Sandoux. Son bassin de 42 km² s'étend des Puys de Peyronère et de Saint-Sandoux à la plaine de Limagne (SMVVA, 2015).

Le bassin du Charlet est essentiellement un territoire de plaine, avec quelques zones de coteaux. D'un point de vue pédologique, le bassin peut être divisé en deux sous-zones : le sud est principalement constitué de sols argilo-calcaires, tandis que le nord est caractérisé par des terres noires.

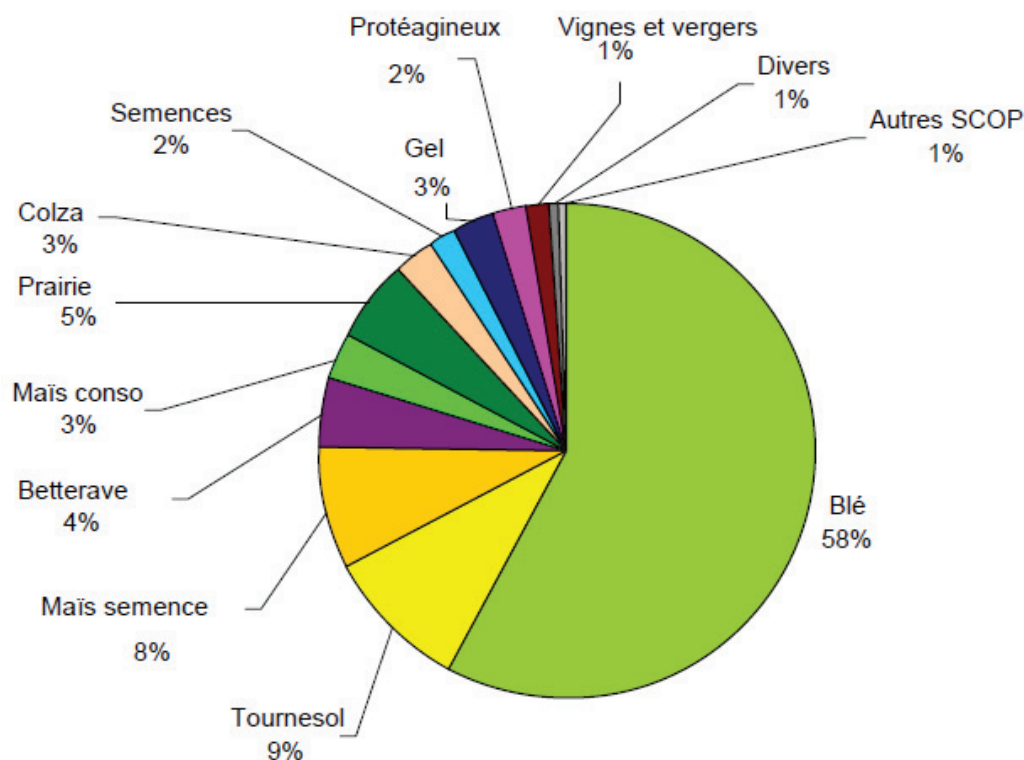
Le réseau hydrographique est peu naturel : le lit du cours d'eau a été recalibré et son cours rectifié, certaines portions d'eau sont canalisées, d'autres disparaissent pour ressortir plus en aval. Certaines sections du Charlet et de ses affluents sont d'ailleurs aujourd'hui considérées comme des fossés et sont non cartographiées (ou cartographiées en traits discontinus), et ne font ainsi pas l'objet de la réglementation sur les « Bonnes Conditions Agricoles et Environnementales » (BCAE) impliquant la mise en place de bandes enherbées (SMVVA, 2015). A noter que les cours d'eau (Charlet et ses petits affluents) naissent directement au milieu des parcelles agricoles.

Les suivis DCE réalisés en aval du Charlet juste avant la confluence avec l'Allier (point RCO) ainsi que divers études réalisées sur le bassin (ONEMA) ont mis en évidence une dégradation de la qualité des eaux liée à :

- des pollutions azotées d'origine agricole constatées dès la partie amont du cours d'eau (nitrates) ;
- des pollutions par les matières phosphorées et les matières azotées hors nitrates essentiellement liées à des problématiques d'assainissement ;
- des pollutions par les pesticides.

Contexte agricole et contamination en pesticides

L'agriculture est l'activité prépondérante sur le bassin du Charlet, s'étendant sur 3227 ha soit 80% de la surface du territoire. La culture céréalière est prédominante, le blé représentant 58% de la Surface Agricole Utile (SAU). Les cultures du maïs, betteraves et oléagineux sont également présentes sur le bassin (Figure 67).



Répartition des différentes cultures dans la SAU (source: RPG 2012)

Figure 67 : Occupation de la SAU sur le bassin versant du Charlet (SMVVA, 2015).

Depuis 2010, des prélèvements ponctuels sont effectués mensuellement dans le cadre du RCO de l'Agence de l'Eau Loire Bretagne (géré dans le cadre du réseau PHYT'EAUVERGNE). Le site de prélèvement est situé sur la commune d'Authezat, juste avant la confluence avec l'Allier.

Les concentrations retrouvées sont élevées par rapport aux autres bassins versants de la région, la dilution du cours d'eau étant insuffisante pour limiter les pics de concentrations (PHYT'EAUVERGNE, 2014). Ainsi les cumuls de concentrations dépassent dans 75% des cas le seuil de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les épisodes de contamination surviennent généralement en fin d'hiver/début printemps du mois de mars au mois de mai.

Les substances actives les plus détectées sont en majorité des herbicides : le glyphosate et sa première molécule de dégradation l'AMPA (herbicide total foliaire), le s-métolachlore, la bentazone, l'atrazine et ses métabolites (herbicides maïs), le 2,4 D, le diuron le 2,4 MCPA, le diflufénicanil (herbicides sélectifs des graminées). Des fongicides sont également quantifiés : le tébuconazole, la carbendazime, l'azoxystrobine et le cyproconazole, pesticides utilisés pour des usages agricoles et non agricoles. A noter la détection régulière d'un insecticide, le finopril, interdit en traitement de semence depuis 2004, mais toujours utilisé en traitement des locaux de stockage et en usage vétérinaire. Ces résultats impliquent un risque de non atteinte du bon état écologique des masses d'eau du bassin en 2021, selon le classement de la DCE pour le paramètre « pesticides ».

Stations et périodes d'étude

La mise en œuvre des EP doit permettre d'évaluer en quelle mesure ils peuvent aider au diagnostic de la contamination en pesticides en discriminant (ou non) les deux sous-zones du bassin (nord/sud) vis-à-vis de l'impact produits phytosanitaires associé. Le choix des stations d'application a été réalisé en concertation avec le Syndicat Mixte des Vallées de la Veyre et de l'Auzon (SMVVA). Au regard des objectifs et des contraintes opérationnelles inhérentes au déploiement des EP, 3 stations (Figure 68) ont été sélectionnées :

- Authezat, qui correspond au point de suivi du RCO, à l'exutoire de la rivière. (Coordonnées N 45° 39' 15.18" E 3° 11' 40.76")

- Un point de suivi en amont du Charlet, en aval de la commune de Plauzat, caractérisé par un sol de type argilo-calcaire. (Coordonnées N 45° 37' 33.476" E 3° 9' 41.084")

- Un point de suivi en amont de l'affluent du Charlet, au lieu-dit « Lieudieu » caractérisé par un sol dit de terres noires. (Coordonnées N 45° 38' 51.189" E 3° 8' 58.019")

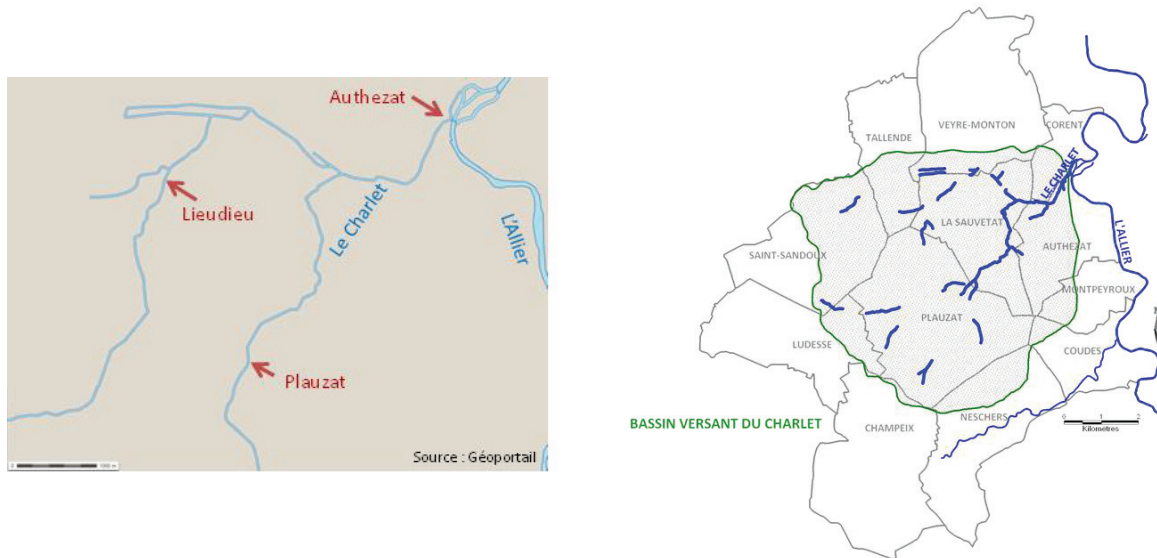


Figure 68 : Situation géographique des 3 sites sélectionnés sur le bassin versant du Charlet (Le Dréau et al., 2015; SMVVA, 2015).

La campagne a été réalisée durant le mois d'avril 2015 pour viser les traitements fongicides et herbicides des céréales d'hiver, et les traitements herbicides post-semis du maïs.

Annexe 8 Caractéristiques du site de St Joseph

La zone étudiée est située au lieu-dit de Saint-Joseph (commune de Villié-Morgon, Beaujolais, Rhône). Elle est constituée d'un versant comprenant une succession (parcelle de vigne-prairie-cours d'eau). La parcelle de vigne est relativement pentue (30%) avec une redirection par des rases (fossés) du ruissellement de surface vers un collecteur bétonné se déversant lui-même au sein de la prairie en aval (Figure 69).

Une nappe superficielle de versant est présente sous la prairie (à 5 m de profondeur en amont de la prairie et à moins d'1 m en aval), dont l'extension sous la parcelle de vigne en amont est mal connue. Même si la profondeur de cette nappe fluctue tout au long de l'année, elle semble pérenne. Elle est en contact avec la nappe d'accompagnement du cours d'eau (La Morcille).

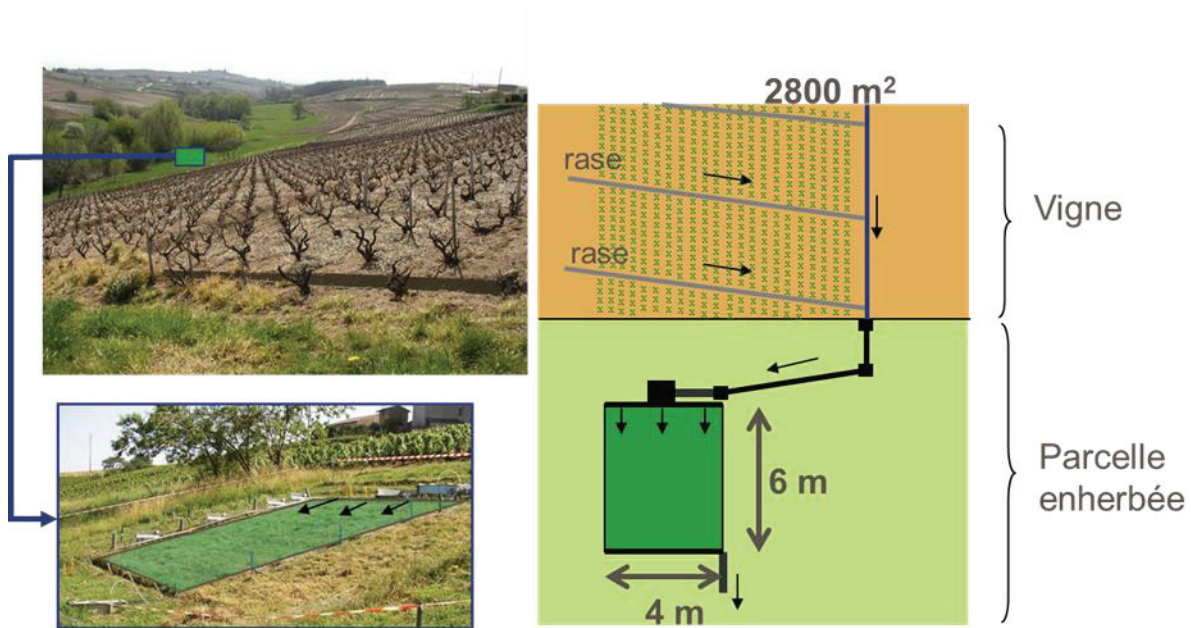


Figure 69. Différentes vues et schéma du dispositif expérimental de la placette enherbée à St Joseph (Lacas, 2005). Les flèches indiquent la direction des ruissellements.

Ce site est instrumenté avec un pluviomètre et un réseau de dix piézomètres (Figure 70). Afin de mieux cerner la variabilité spatiale de la nappe et des transferts associés, ils sont organisés selon deux transects parallèles et trois niveaux de suivi d'amont en aval (Figure 70). De plus, les niveaux amont et intermédiaire (BE1, BE2, BE4 et BE5), où la nappe est plus profonde, ont été équipés d'un jeu de deux piézomètres avec des profondeurs et des hauteurs crépinées différentes de telle sorte qu'il soit possible d'échantillonner l'eau dans la surface ou dans la profondeur de la nappe (symbole P). L'évolution de la hauteur d'eau dans les piézomètres est suivie en fonction du temps, de l'espace et des conditions météorologiques. Une première série de mesures manuelles au sein de tous les piézomètres, avec vidange préalable, a été réalisée par l'équipe Pollutions Diffuses en mars et août 2012, février 2013, mai 2014 et mai 2015. Une analyse complète a été réalisée à chaque fois afin de diagnostiquer l'état de contamination de la nappe dans le temps et dans l'espace. Le transect BE1/BE2/BE6 a été retenu pour cette étude car identifié comme « connecté » (Figure 70).

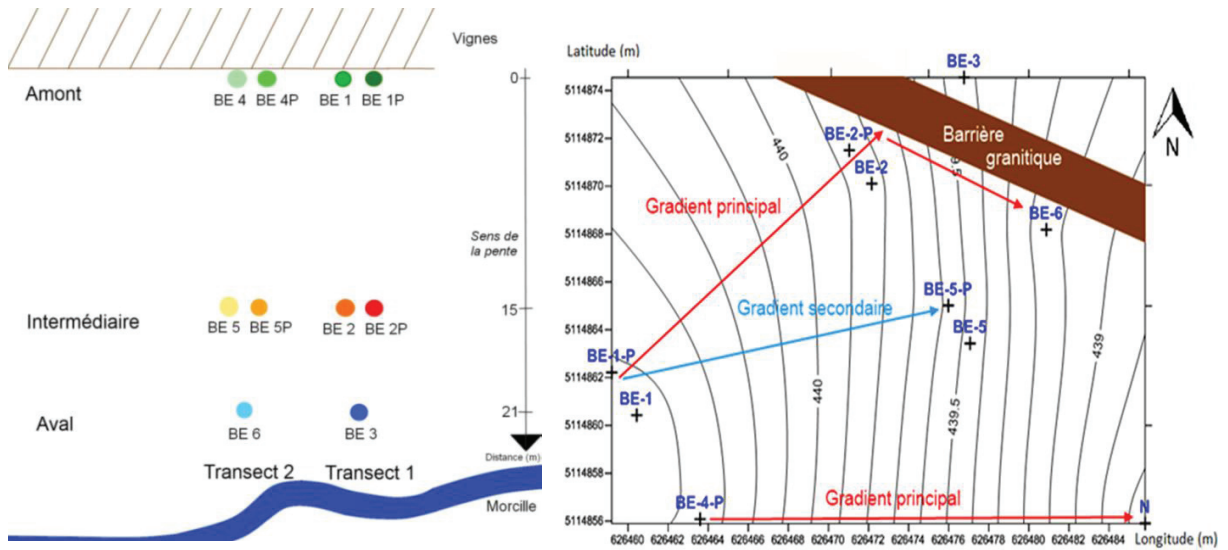


Figure 70 : Schéma d’emplacement des piézomètres visant à suivre la dynamique de nappe et le transfert des pesticides au sein de la prairie de bas de versant (gauche) et schéma récapitulatif des hypothèses de sens de circulation de l’eau au sein de la nappe de versant de St Joseph (Gouy et al., 2015).

Un suivi de la dynamique de contamination en conditions naturelles a été réalisé au printemps 2015 (20 avril au 20 mai) en période d’événements pluvieux occasionnant une réponse hydrodynamique suffisante de la nappe (montée supérieure à 10 cm en quelques jours, Figure 49).

Annexe 9 Caractéristiques du site de Ruyère

Ce site se situe sur le versant rive droite de la Morcille, au lieu-dit de « Ruyère » (commune de Villié-Morgon). Il est caractérisé par la présence d'une rupture texturale de perméabilité du sol à faible profondeur (moins d'1 m). Il est positionné dans une rupture de pente faisant suite à un plateau et se caractérise par des pentes fortes : de 10 à 35% (moyenne 20%) sur les 100 m (longueur) par 60 m (largeur) de la zone d'étude (Figure 71). Le versant considéré est essentiellement occupé par une parcelle de vigne, exploitée par M. Patrick Bouland. Cette vigne est ancienne, taillée en gobelets (inter-rangs inférieurs à 80 cm) et conduite traditionnellement. Elle est entièrement désherbée et marquée par la présence de rases environ tous les 10 m pour lutter contre l'érosion, pratique fréquemment rencontrée sur les parcelles de vignes pentues du Beaujolais de coteaux, comme déjà évoqué précédemment.

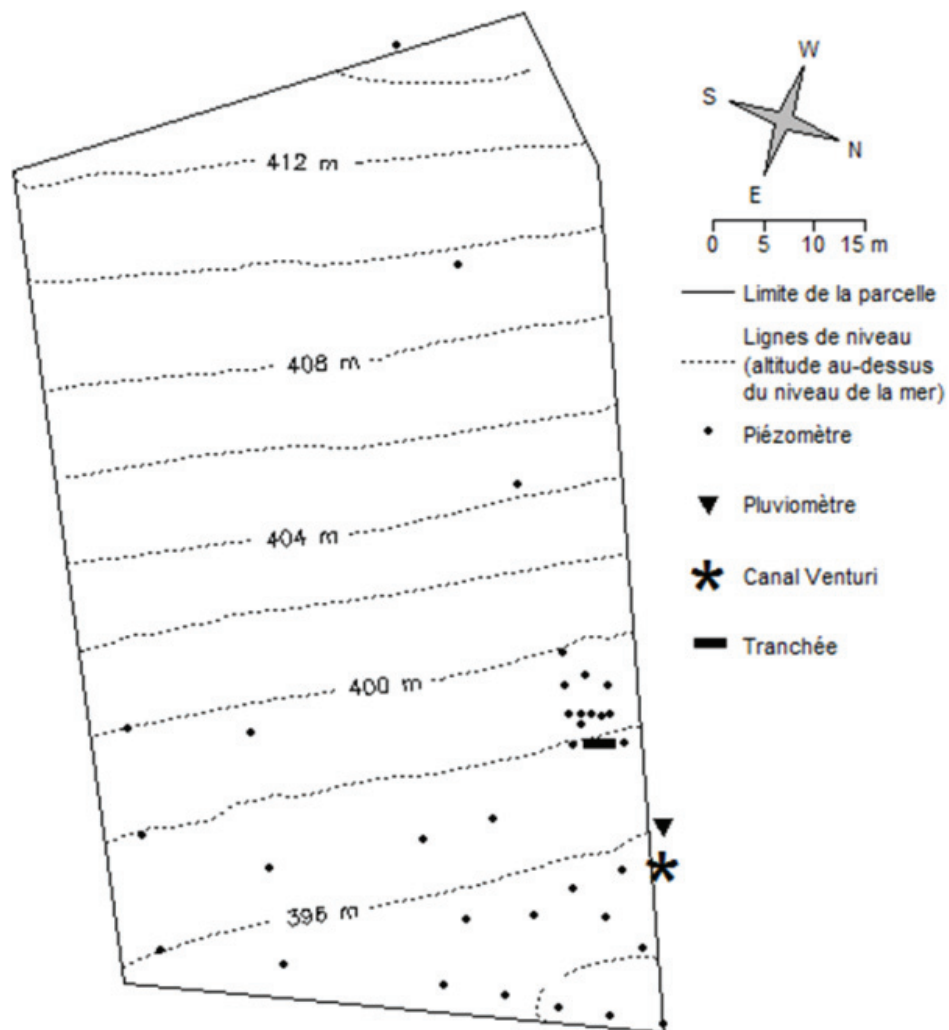


Figure 71 : Délimitation de la zone d'étude et position des principales instrumentations (pluviomètres, piézomètres, et tranchée expérimentale pour le suivi des écoulements latéraux dans le sol et canal venturi pour le suivi) (Peyrard, 2016).

Instrumentation

Les différents dispositifs et équipements présentés ci-après ont été mis en œuvre dans le cadre de la thèse de Xavier Peyrard visant à mieux caractériser le transfert de produits

phytosanitaires par les écoulements latéraux en proche surface dans le Beaujolais de coteaux. L'instrumentation du site est décrite en détail par Peyrard et al. (2016) et est résumée dans cette partie. En 2012, dix-huit mini-piézomètres (tube PVC de 4 cm de diamètre et 1 m de hauteur, crépinés sur les 20 derniers centimètres) ont été installés juste à la limite entre un horizon sableux et un horizon sous-jacent plus argileux). Six piézomètres ont été équipés de sondes automatiques permettant des mesures en continu. Les autres ont été suivis manuellement, notamment après les pluies.

En mars 2014, une tranchée (Figure 35, Figure 72) a été installée dans l'objectif d'accéder à la mesure des flux d'eau et de substances phytosanitaires entrainés dans les écoulements de subsurface générés au niveau de la couche de sol plus argileuse (Figure 72). Cette tranchée mesure 3 m de long, 0,6 m de large et 0,8 m de profondeur (la couche plus argileuse ayant été rencontrée entre 0,5 et 0,6 m de profondeur au niveau de la tranchée). Dans l'équipement de la tranchée, on a veillé à ce que, dans la mesure du possible, tous les matériaux amenés à être en contact avec les substances phytosanitaires mesurées présentent un faible potentiel d'adsorption, à un coût acceptable (Figure 72).

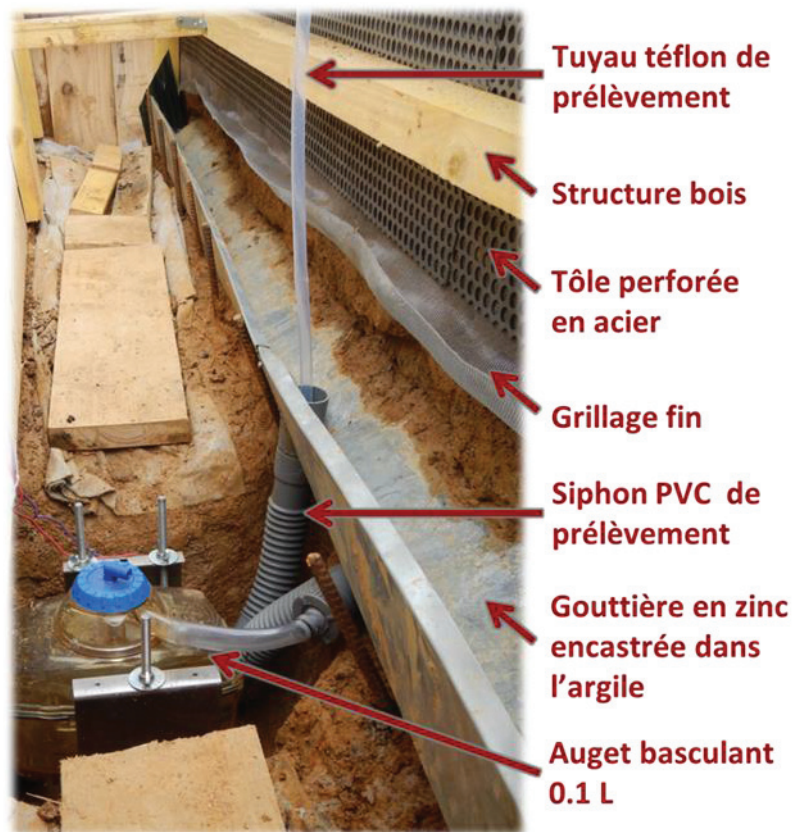


Figure 72 : Photographie de l'intérieur de la tranchée mise en place et de l'équipement associé pour la mesure et la collecte des écoulements de subsurface sur le site de Ruyère (Peyrard, 2016).

Afin de retenir le sol en place, la face amont de la tranchée est équipée d'un grillage fin en fibres de verre (maillage millimétrique) lui-même maintenu par une tôle perforée rigide, en acier (maillage centimétrique). Un système de gouttières en zinc, placées sous la limite de rupture de texture du sol et disposées en V, permet de collecter les écoulements de subsurface générés sur la couche plus argileuse. Un siphon a été installé juste sous la jonction centrale

(PVC) des deux gouttières afin de disposer d'un volume minimal suffisant à l'échantillonnage puis l'analyse des pesticides dans l'eau (0,5 L). L'écoulement est dirigé (*via* un tube en PTFE) vers un débitmètre à augets basculeurs (0,1 L par auget et débit maximum mesurable de 300 L.h⁻¹) relié à une centrale d'acquisition permettant d'enregistrer les mesures de débit en continu (CR800, Campbell Scientific). L'eau est finalement évacuée en aval par gravité grâce à un tuyau enterré. Les côtés et la face aval de la tranchée sont consolidés grâce par une armature en bois. Au final, la tranchée est entièrement recouverte par une plaque d'acier afin d'éviter l'entrée de l'eau de pluie et pour permettre le passage du tracteur. Juste en amont de la tranchée, un dispositif a été mis en place pour éviter l'entrée de l'eau de ruissellement dans la tranchée (bordurettes plastiques dans un premier temps remplacées par une bordure en béton avec évacuation de l'eau sur les côtés de la tranchée).

L'eau de subsurface est collectée au niveau du siphon, grâce à un échantillonneur automatique asservi au volume passé. Selon la configuration utilisée, il dispose de 24 flacons verre de 350 mL pour les échantillons instantanés ou d'un flacon totalisateur en verre de 10 L pour les échantillons cumulés. Ce dispositif n'est pas réfrigéré mais isolé thermiquement et rechargé régulièrement en pains de glace pour maintenir les échantillons au frais jusqu'à leur récupération pour transport au laboratoire. Cette dernière a lieu rapidement après chaque événement pluvieux, dont l'occurrence est connue à distance grâce à une connexion par modem. Les échantillons sont filtrés à 0,7 µm pour les analyses de phytosanitaires et 0,45 µm pour les bromures (fibre de verre).

Expérimentation de traçage

Nous retenons ici les principales caractéristiques de l'expérience conçue et mise en œuvre dans le cadre de la thèse de Xavier Peyrard et au cours de laquelle les EP testés ont été appliqués. L'expérience consiste en l'apport d'une solution de substances phytosanitaires (Tableau 22) et de traceur directement dans la zone saturée quelques mètres en amont de la fosse d'interception présentée plus haut, afin de suivre la propagation des solutés au sein des écoulements latéraux lors d'un événement pluvieux.

Tableau 22. Concentrations en substances phytosanitaires et bromure de la solution d'injection. Site de Ruyère.

	Bromure	CTU	AZS	FMX	LINU	CPM
Phytosanitaires [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	18,5	1300	900	410	760	500
Bromure [g.L^{-1}]						
Produits phytosanitaires		Tolurgan 50 SC	Amistar	Pledge	Analytical standard	Reldan 2M

Pour ne pas interférer avec un autre suivi en conditions naturelles et pour se placer dans une situation propice à la présence soutenue et suffisamment stable des écoulements latéraux étudiés, l'expérimentation a été mise en œuvre au mois de novembre 2014 et le suivi a duré jusqu'en avril 2015.

Afin de suivre au mieux les transferts latéraux au cours de ce traçage, l'instrumentation du site a été complétée par (Figure 35 et Figure 51) :

- l'installation d'une fosse d'injection d'un mètre de longueur (perpendiculairement à la pente), 40 cm de profondeur (jusqu'à la limite de l'horizon 3) et 20 cm de largeur, mise en place environ 5,5 m en amont de la tranchée d'interception. Les faces amont et aval de la fosse d'injection sont équipées d'une toile en fibre de verre soutenue par une tôle perforée rigide (système identique à celui de la tranchée d'interception).
- l'installation de piézomètres complémentaires à mi-distance entre les deux tranchées et de part et d'autre de la tranchée d'injection et de la tranchée d'interception.

La stratégie d'échantillonnage manuelle a consisté en un suivi à pas de temps fin (toutes les 2 h) juste après le lancement du traçage pour ne pas rater de possibles écoulements préférentiels. Puis les pas de temps ont été adaptés en fonction des résultats de mesure de conductivité rendant compte de la progression du panache de bromure. Le préleveur automatique collectant l'eau de la tranchée d'interception a initialement été asservi au temps pour réaliser des échantillons rapprochés susceptibles de capter de possibles écoulements préférentiels à ce niveau. Puis après 15 jours, il a été asservi au débit pendant 2 semaines avant de passer à un échantillonnage cumulé pendant trois semaines. La durée totale du suivi a été de 6 mois pour rendre compte des transferts à plus long terme.

Résultats hydrologiques

La Figure 73 présente les mesures pluviométriques et hydrologiques au sein du versant étudié, sur les 15 premiers jours du traçage. Nous avons bénéficié de conditions permettant d'observer un écoulement de subsurface soutenu et relativement continu sur la période d'étude. Le profil de sol a même été saturé ponctuellement. Sur le reste du suivi (jusqu'en avril 2015), on note la présence d'une saturation suffisante du sol pour engendrer un écoulement de subsurface continu dans la fosse d'interception. Les conditions étaient donc propices au transfert des produits phytosanitaires.

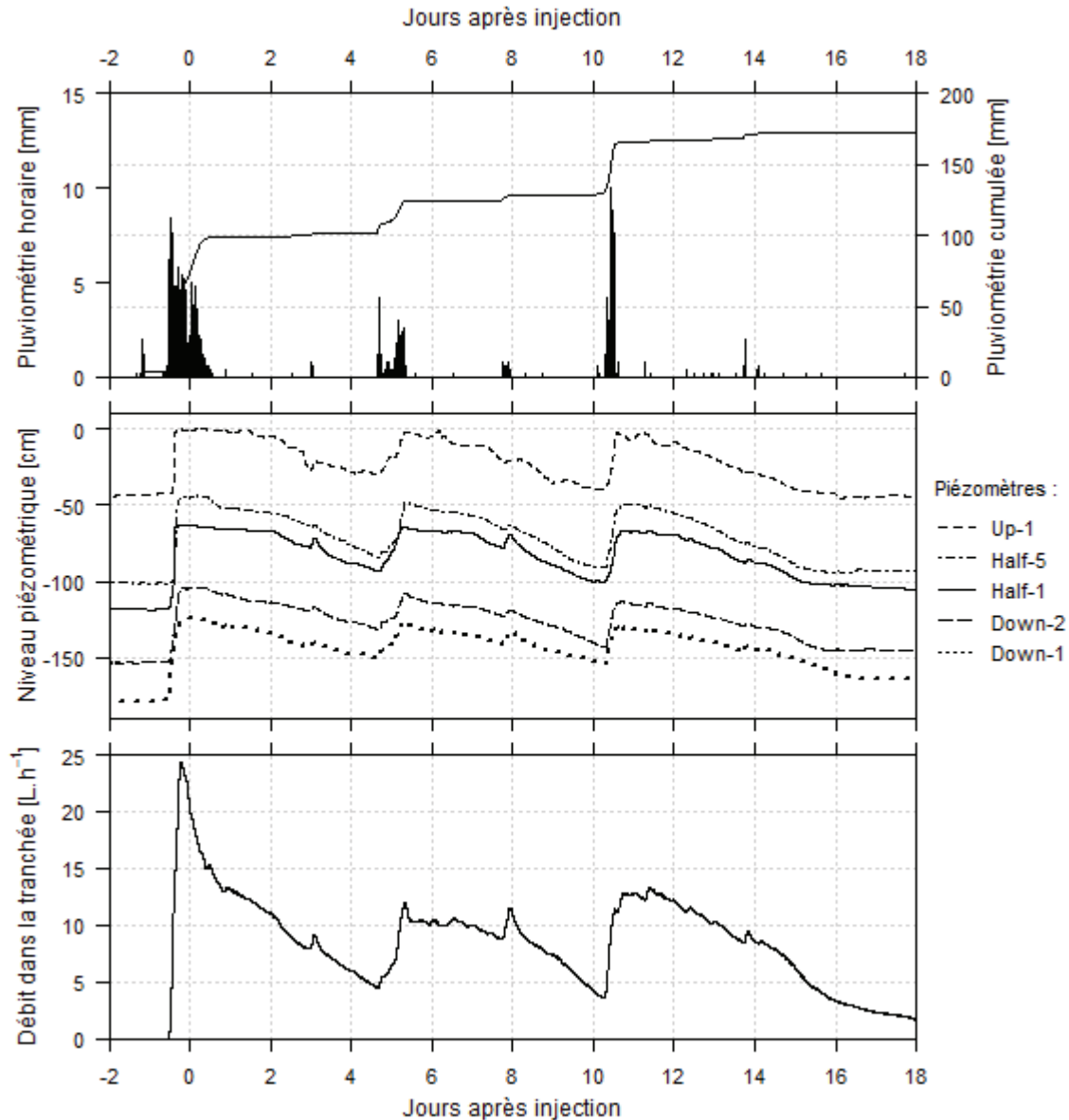


Figure 73. Conditions hydrologiques au cours de l'expérimentation de traçage (pluie horaire et cumulée, niveau d'eau dans les piézomètres et débit dans la tranchée d'interception). Site de Ruyère (Peyrard, 2016).

Résultats du transfert du bromure

Avant d'interpréter les résultats relatifs au transfert des produits phytosanitaires, nous nous concentrons sur les résultats de transfert du traceur qui nous permettent de dégager des informations importantes en termes de nature d'écoulement et de dispersion latérale du panache de soluté. La Figure 74 montre en particulier que la progression du bromure se fait essentiellement selon un axe amont-aval (fosse d'injection – piézomètre intermédiaire (Half3) – fosse d'interception) selon le gradient principal de la pente. La dispersion latérale est très faible (piézomètre intermédiaire (Half 1, 2, 4 et 5) montrent des concentrations négligeables en bromure), ce qui permet de dire que la majorité du panache transitant au sein de l'écoulement latéral est bien interceptée par la fosse aval.

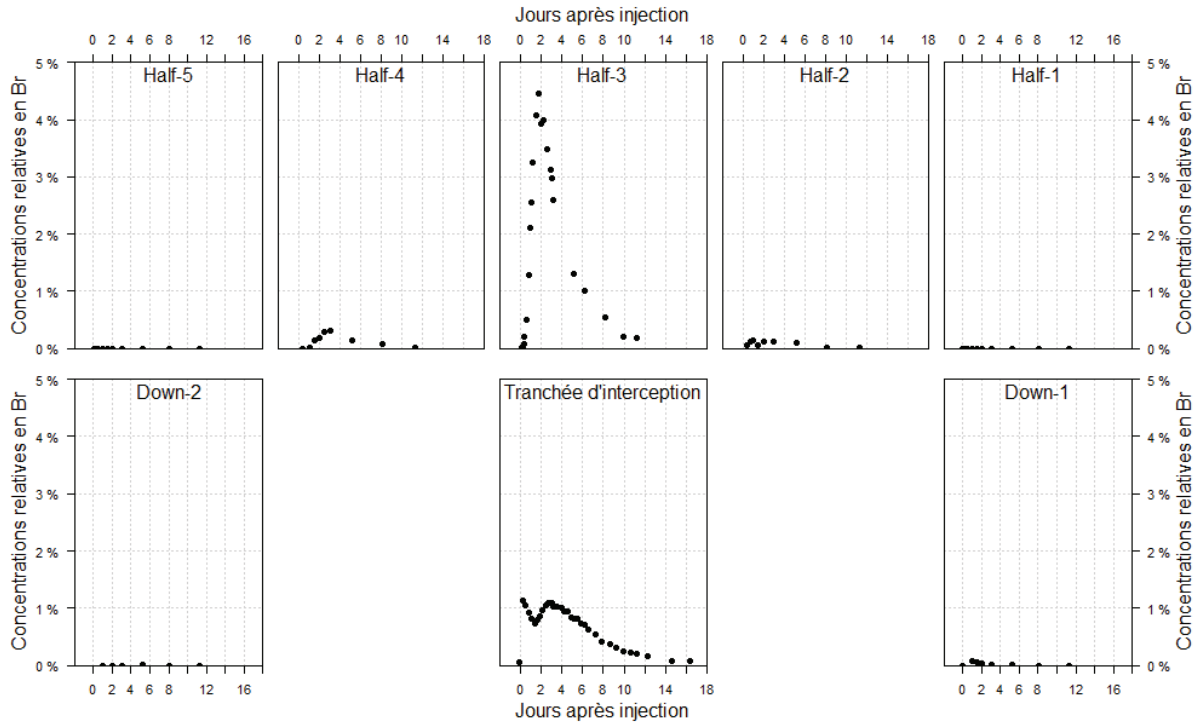
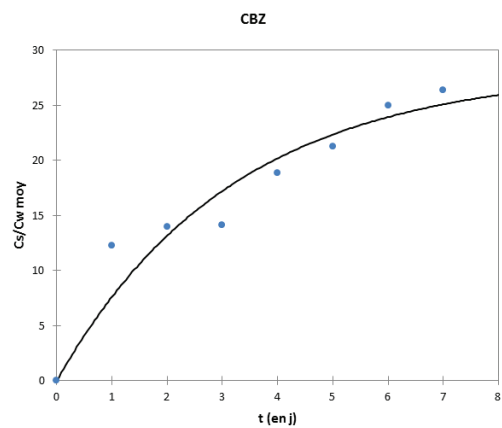
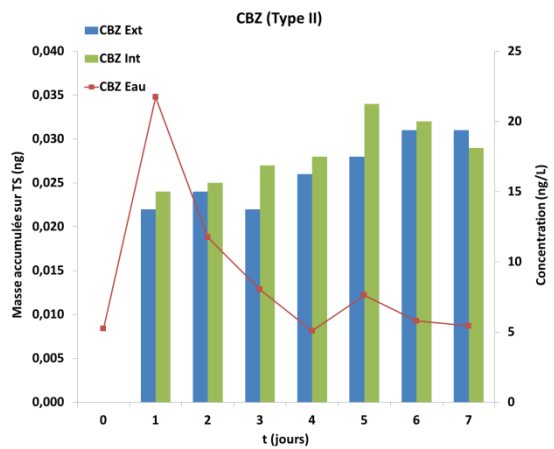
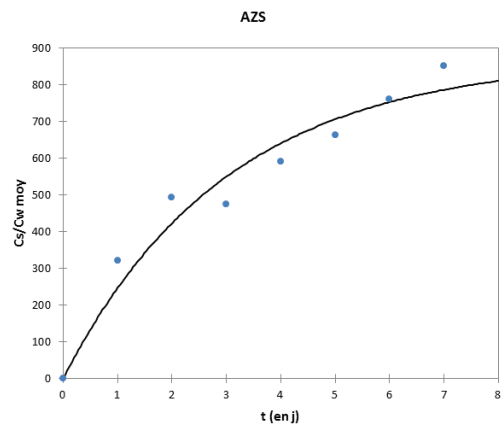
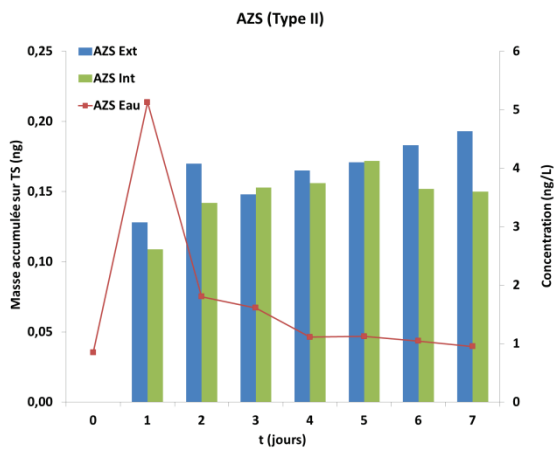
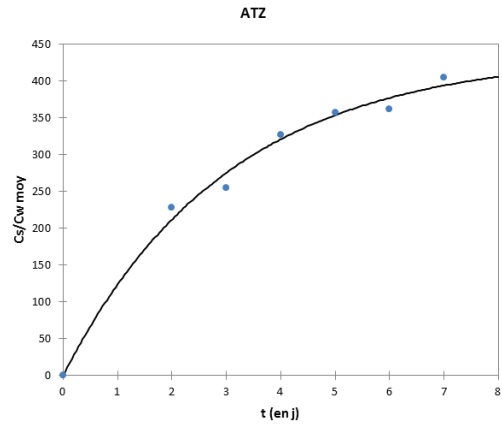
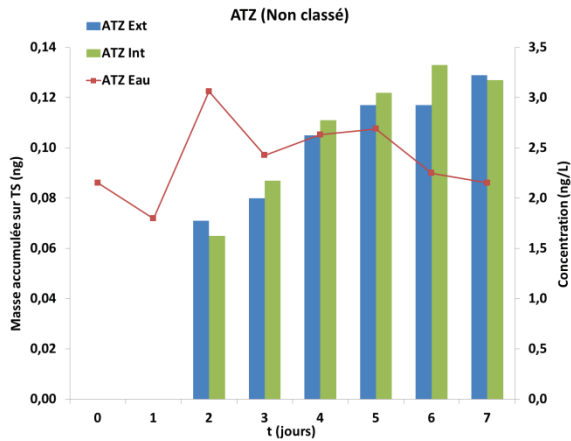
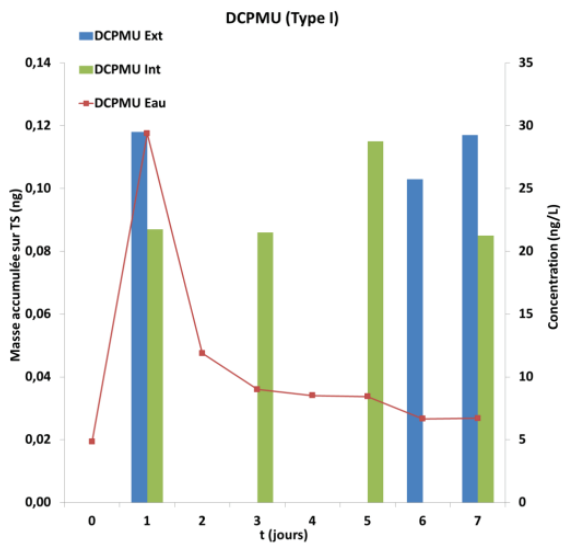
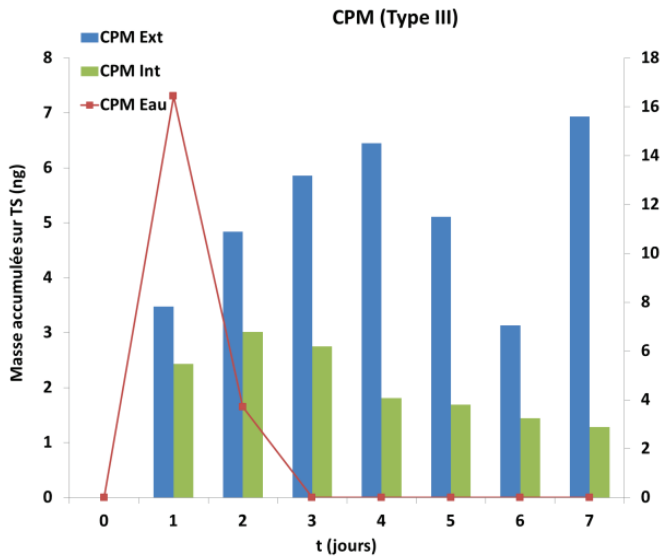
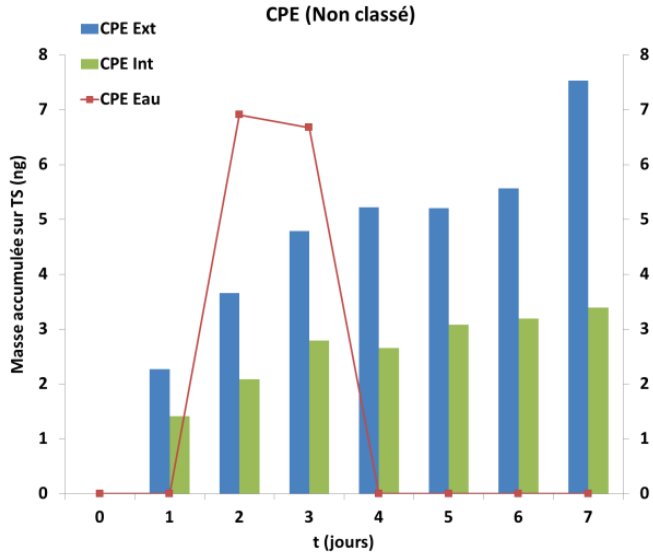


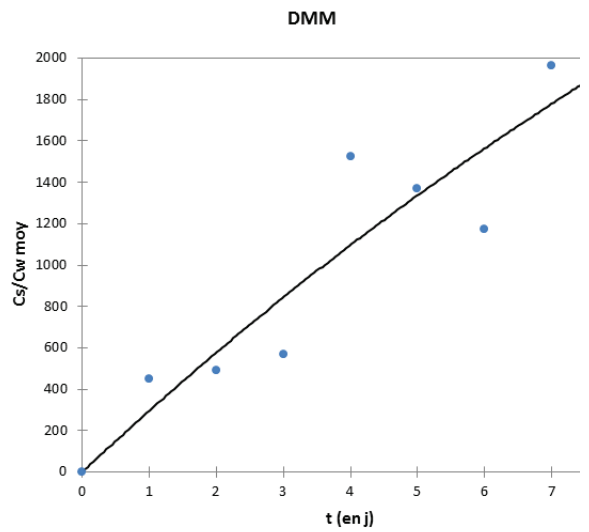
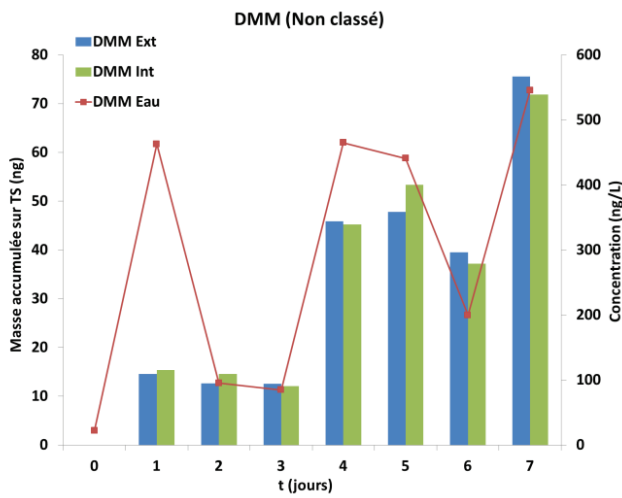
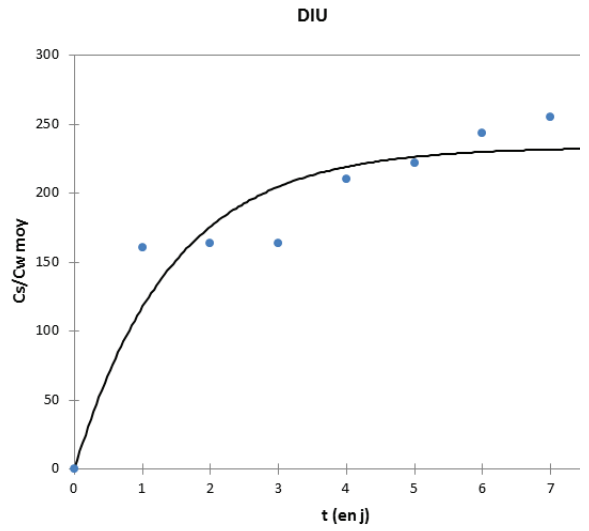
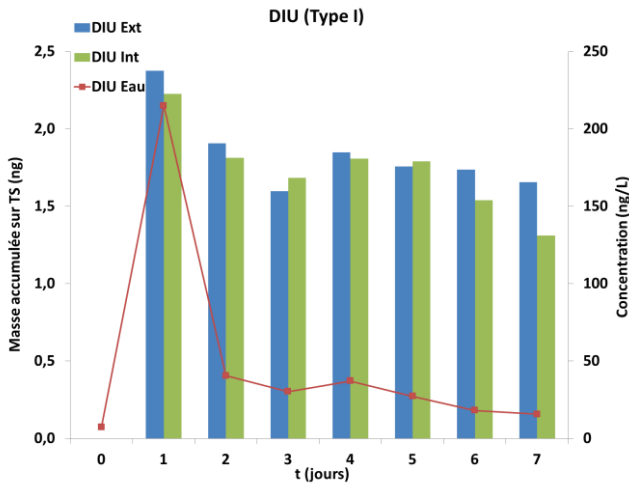
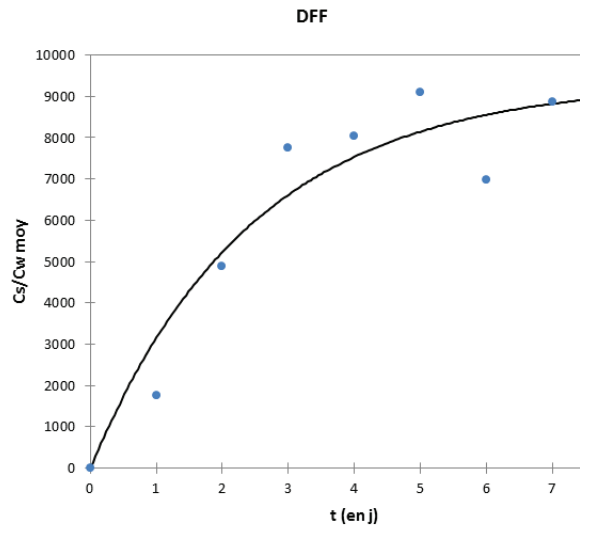
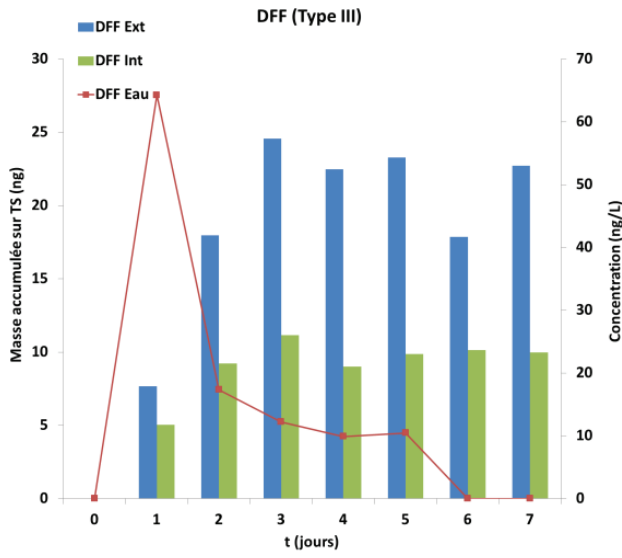
Figure 74 : Chroniques de restitution du bromure dans les piézomètres et la tranchée d'interception aval (Peyrard, 2016).

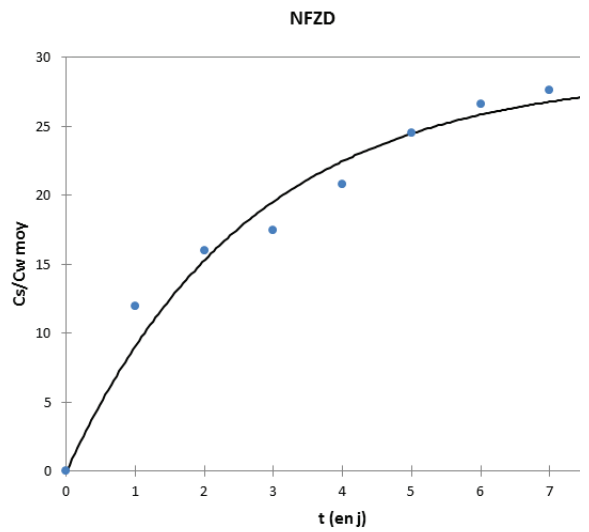
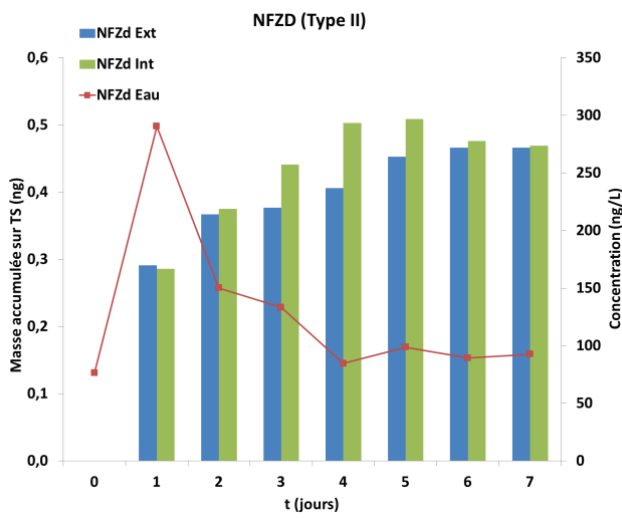
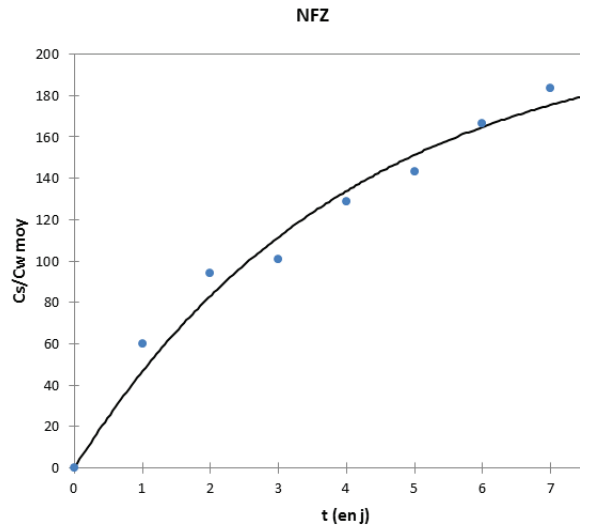
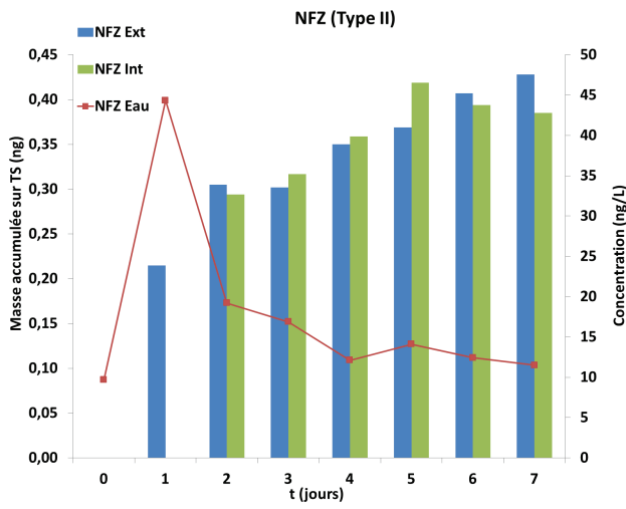
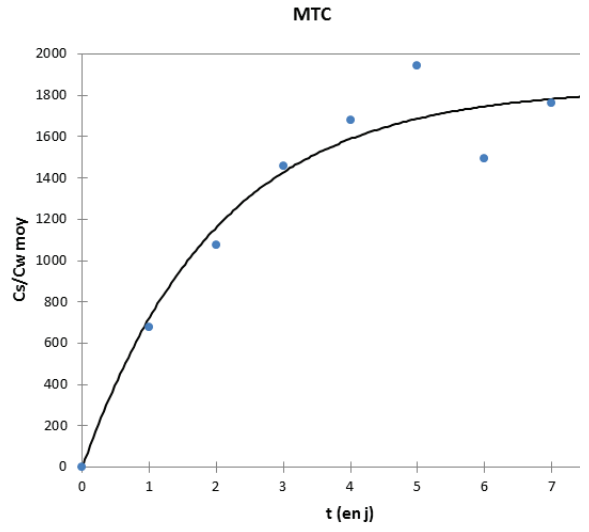
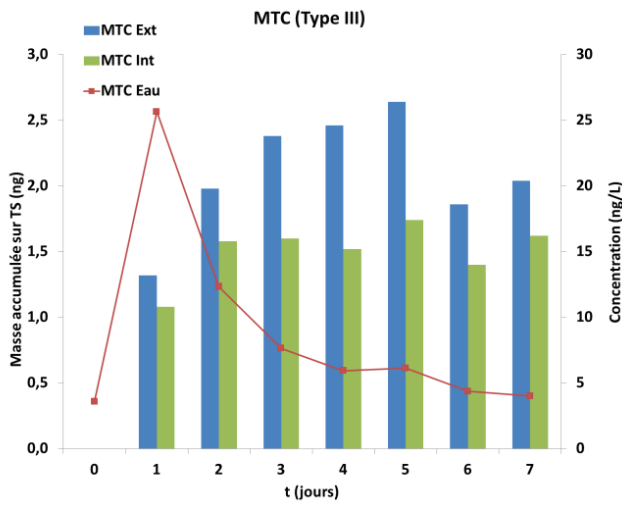
Annexe 10 Cinétiques d'accumulation des pesticides *in situ*

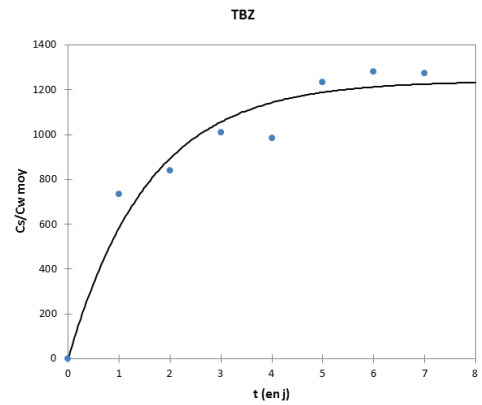
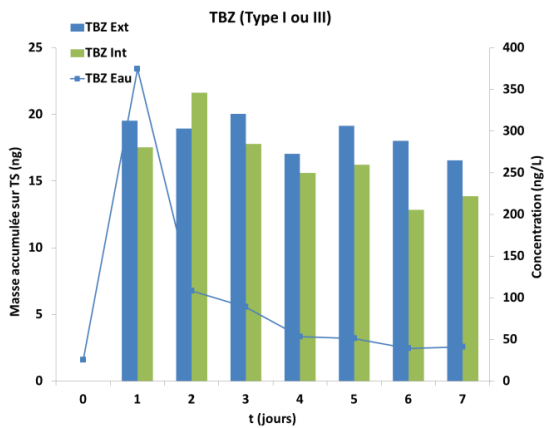
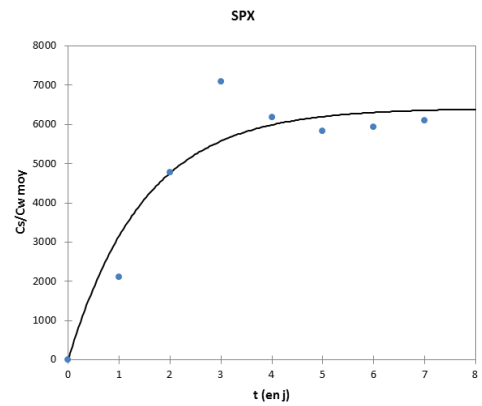
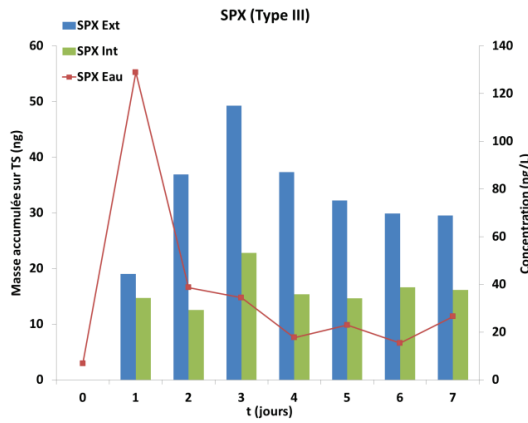
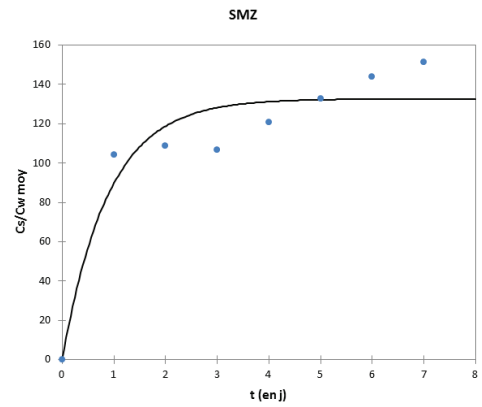
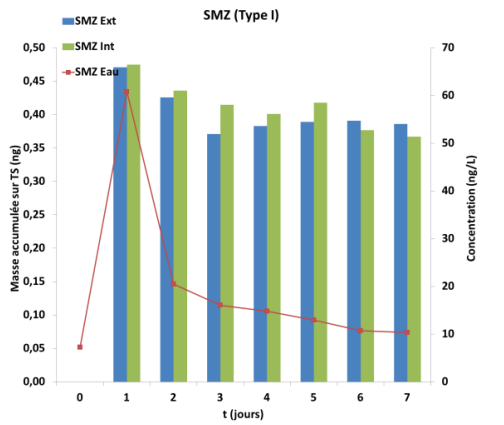
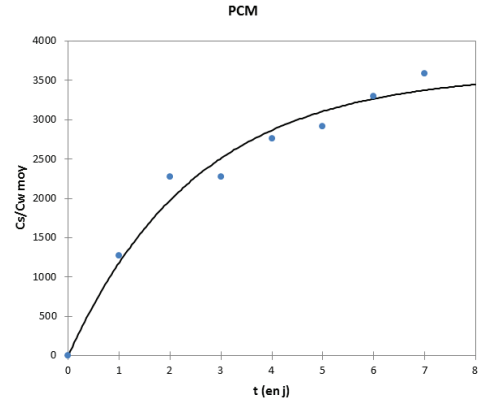
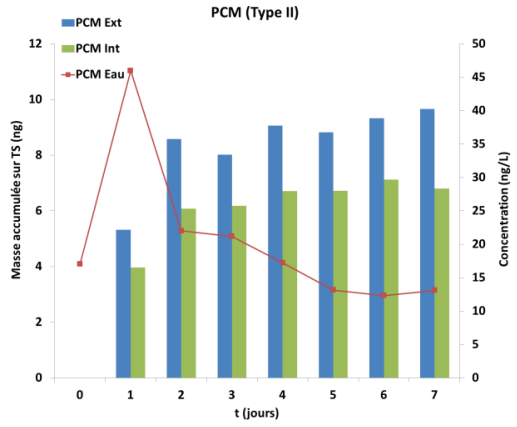
Accumulation des pesticides de la calibration *in situ* sur la TS en masse (intérieur et extérieur de cagette) et en ratio de concentration (extérieur de cagette) et variation de la concentration dans l'Ardières sur la durée de l'expérimentation.



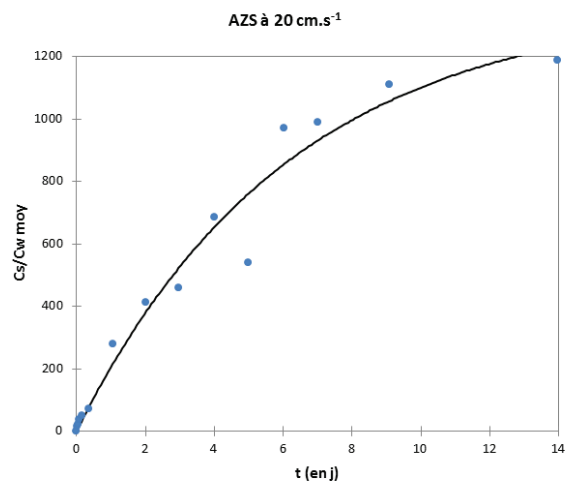
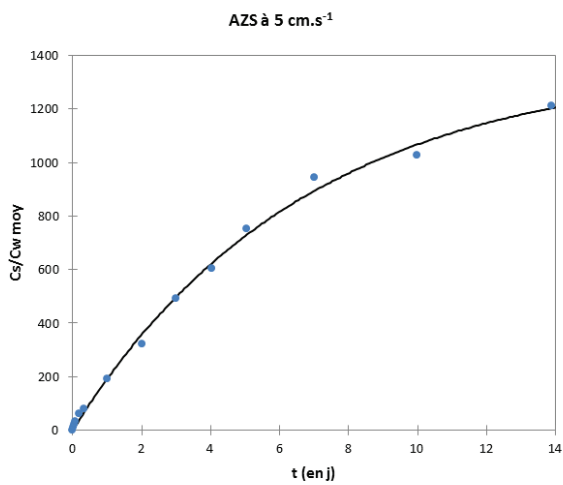
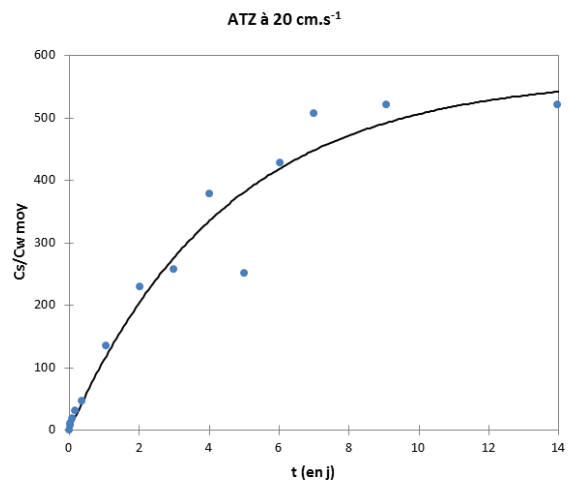
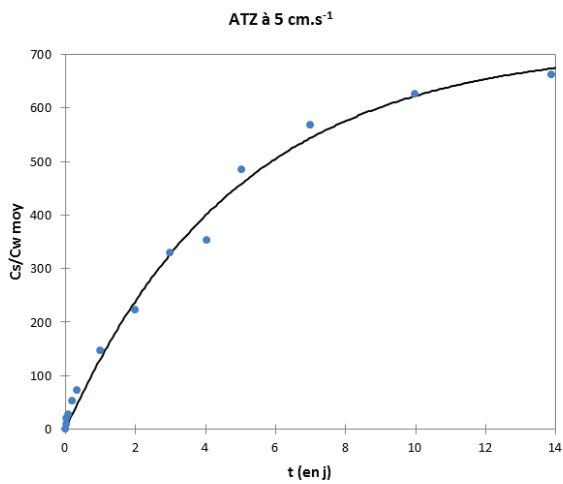
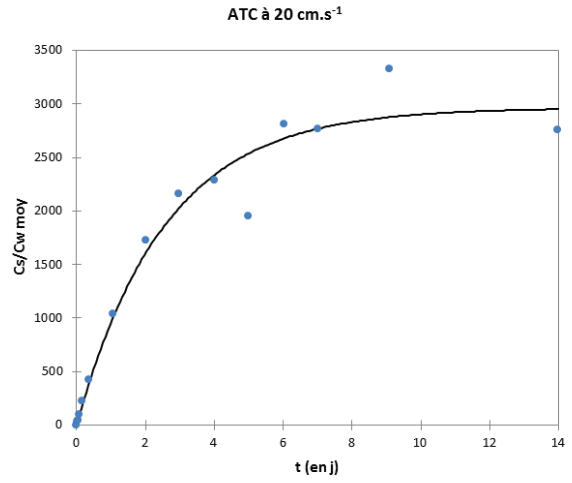
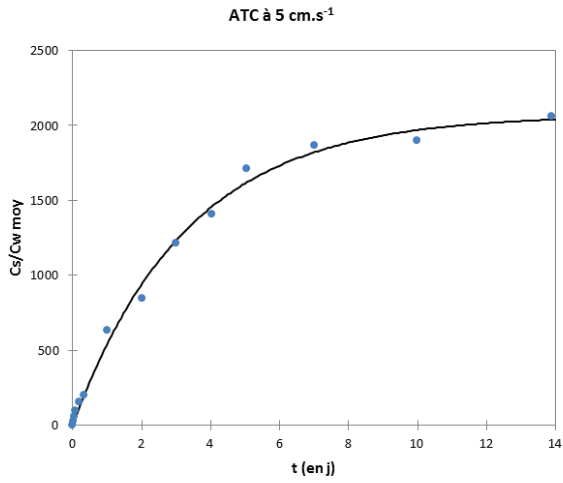




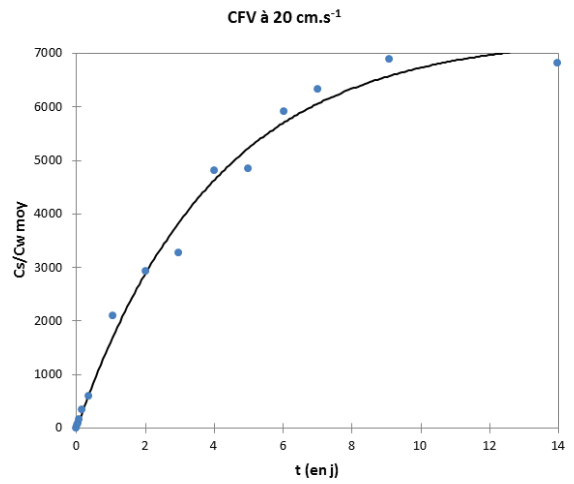
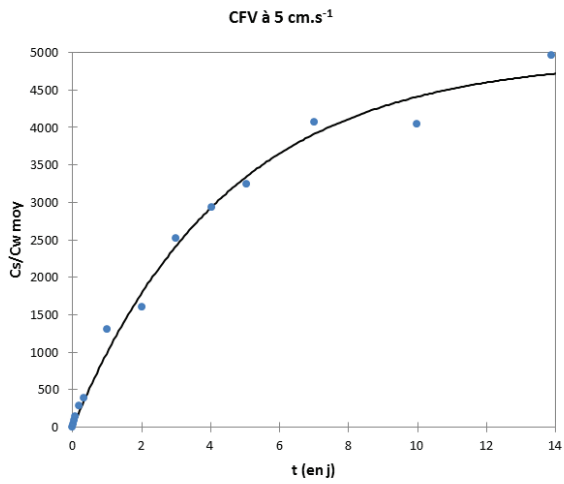
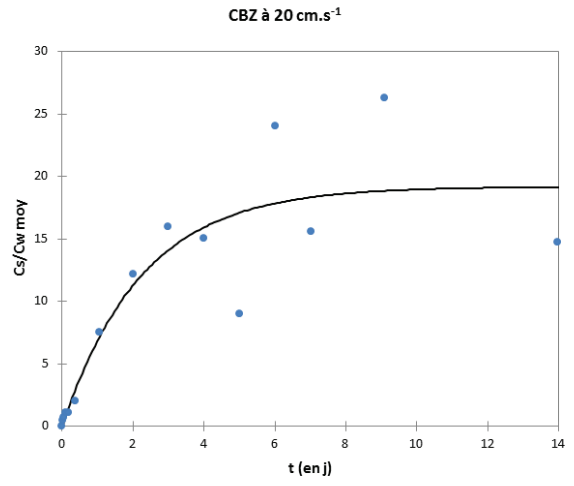
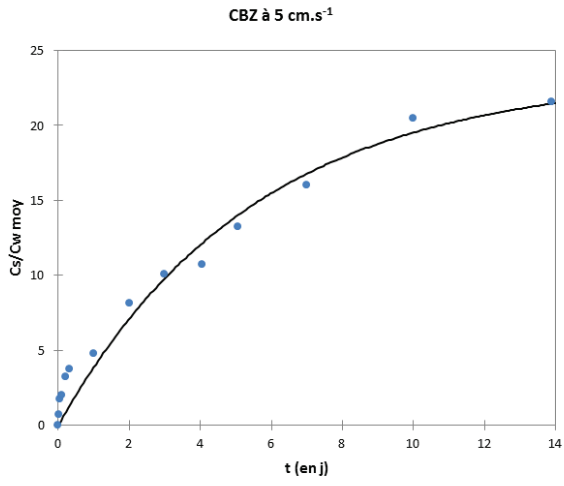
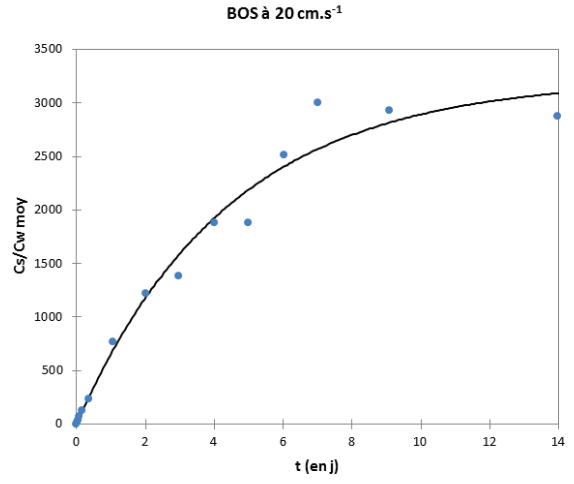
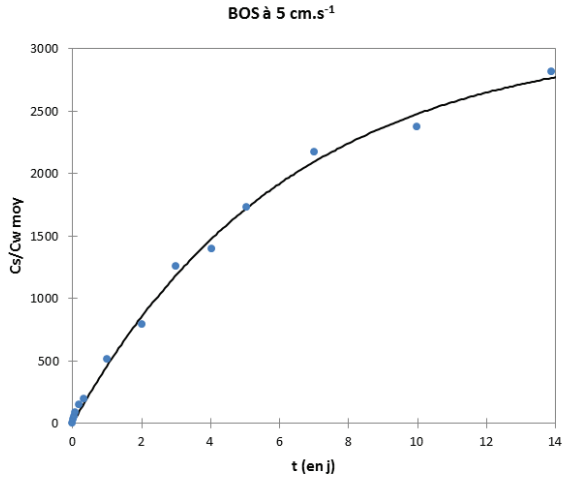


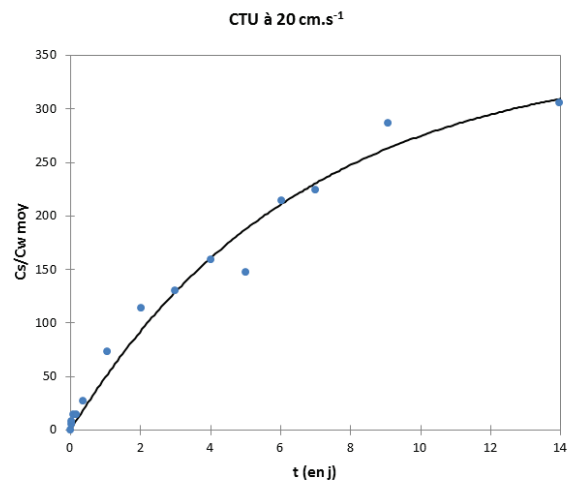
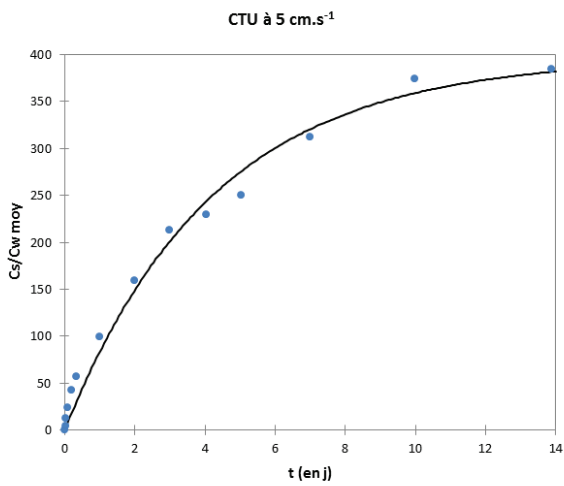
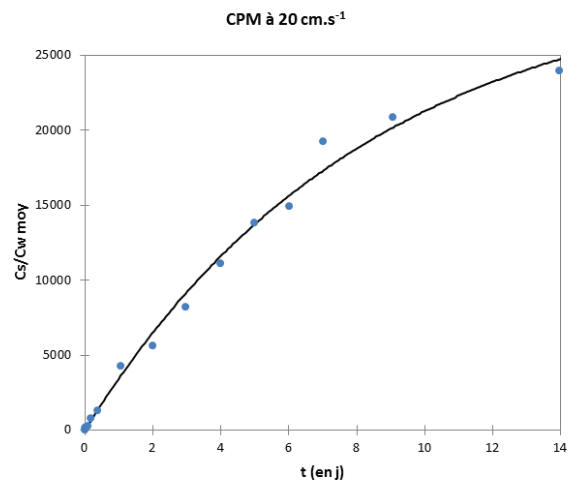
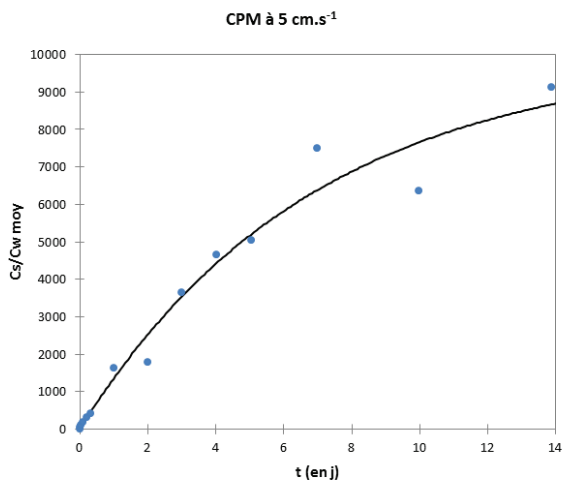
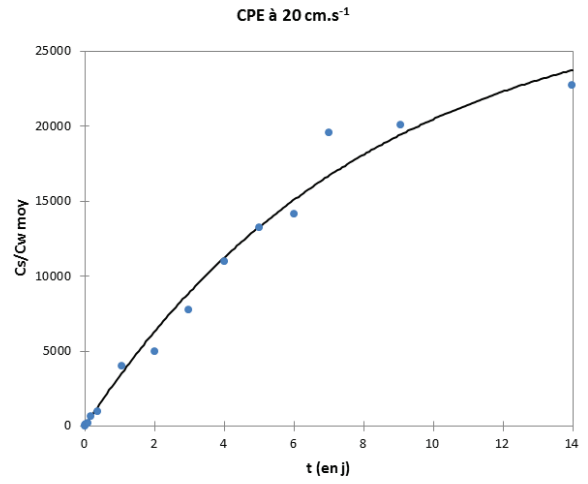
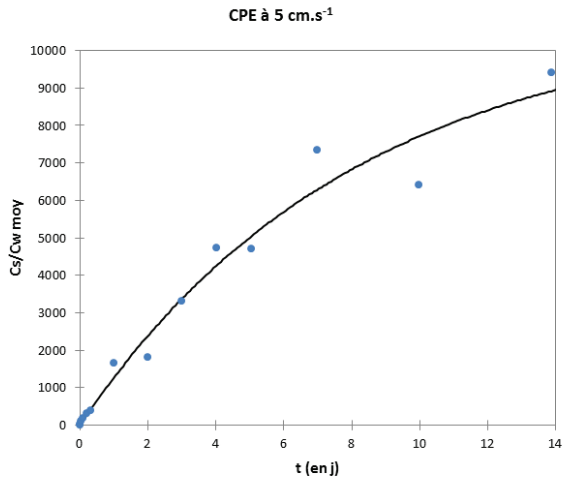


Annexe 11 Cinétiques d'accumulation des pesticides pour les TSP en laboratoire à 5 et 20 cm.s⁻¹

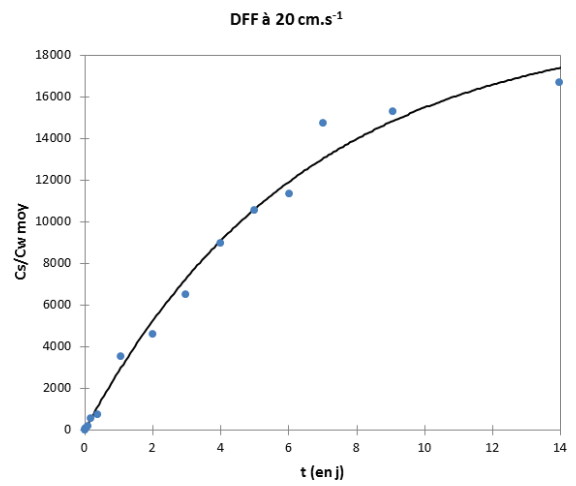
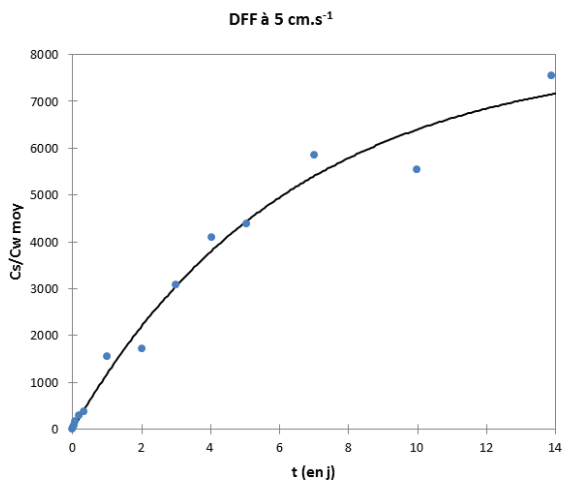
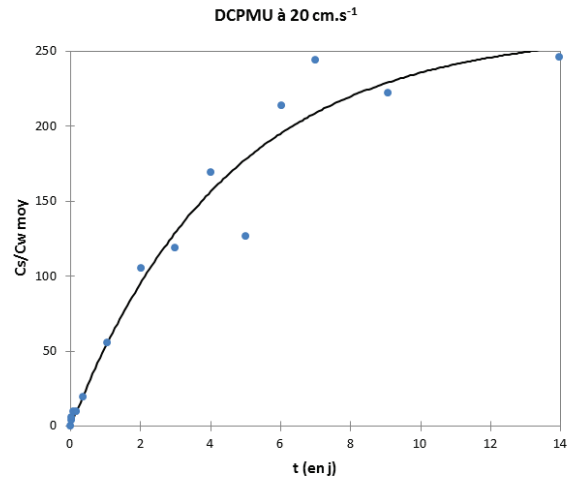
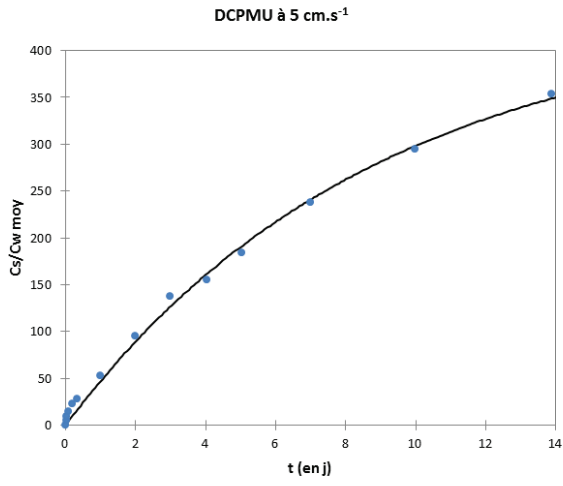
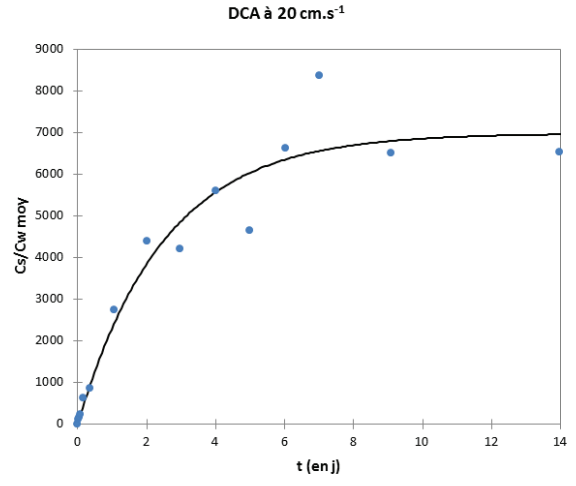
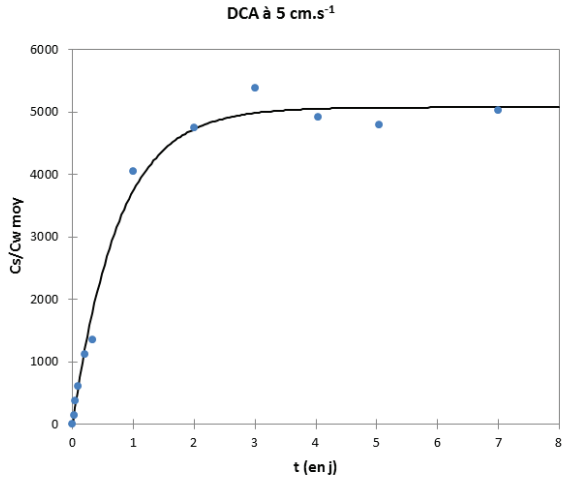


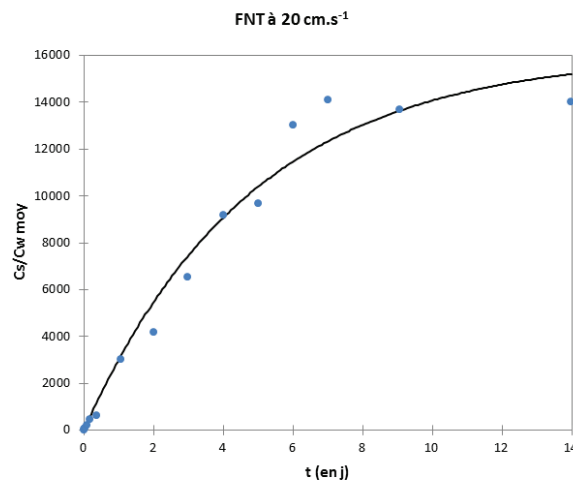
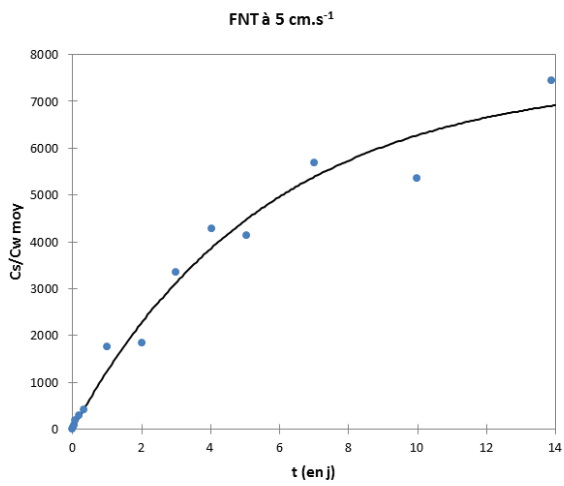
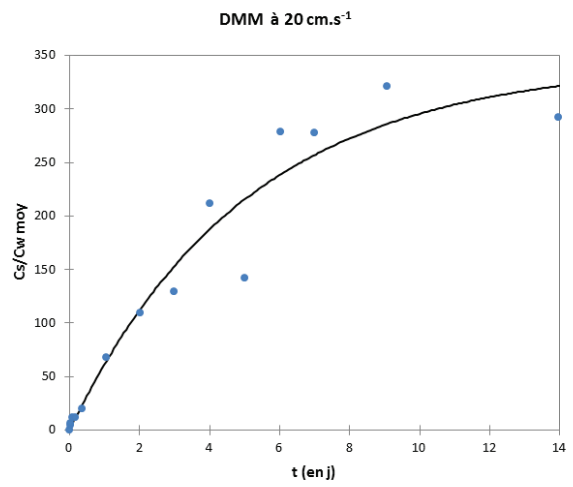
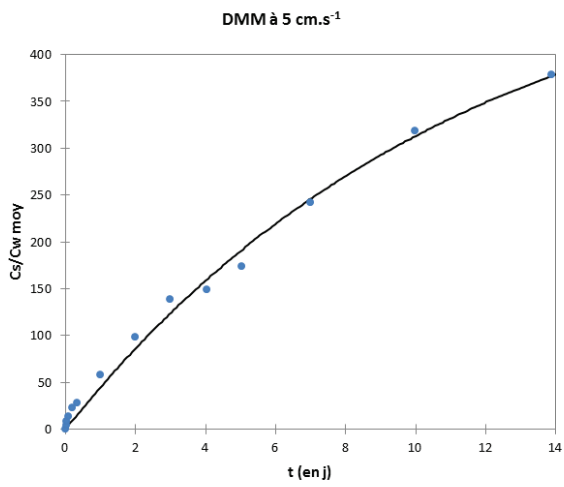
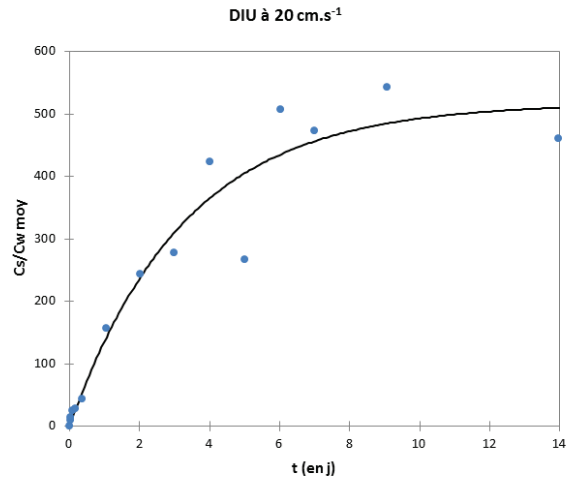
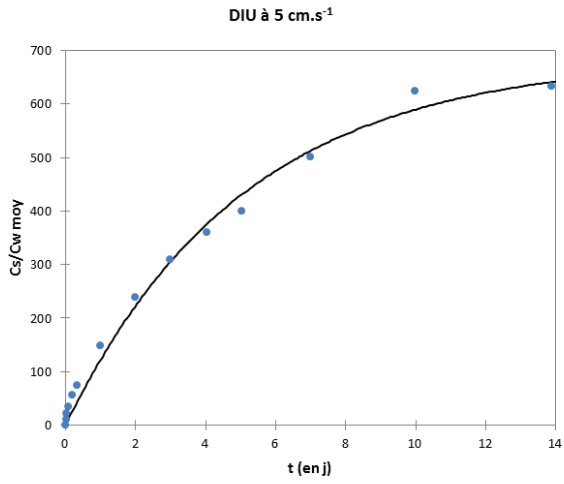
Annexes

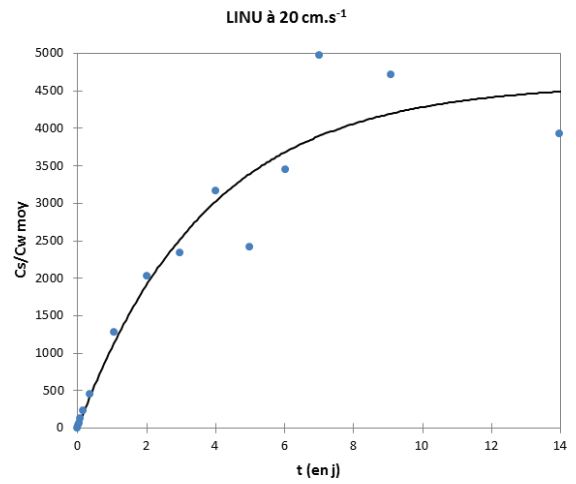
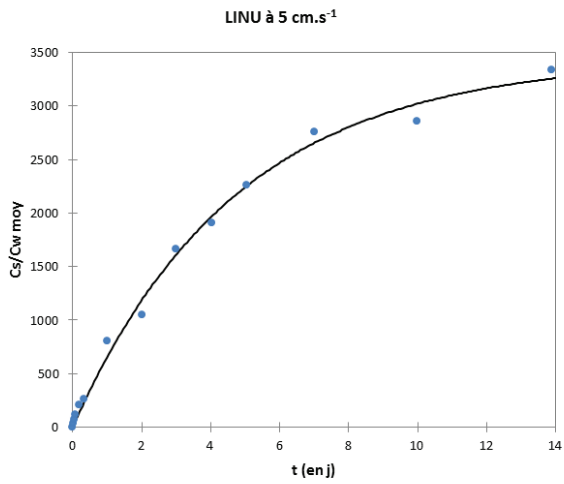
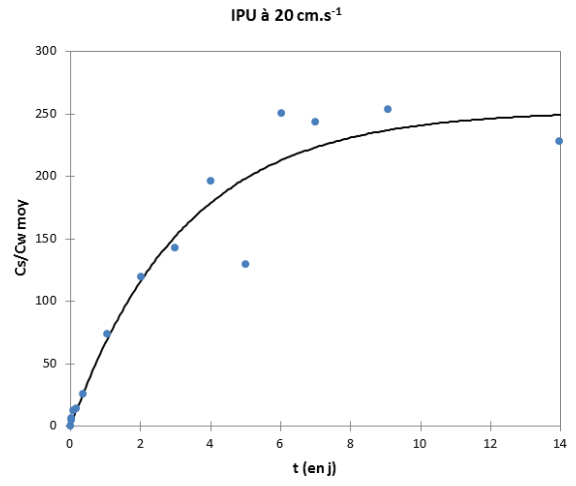
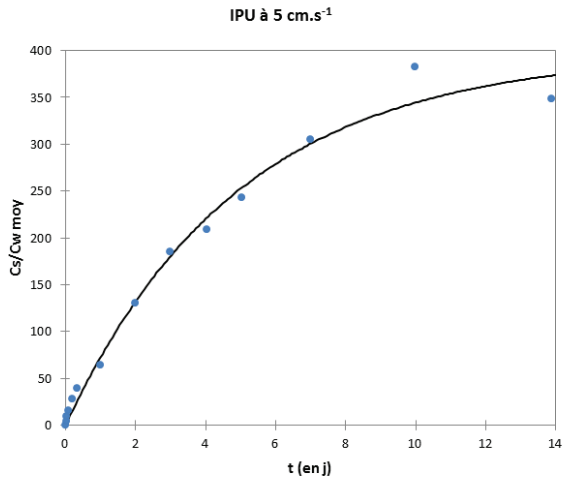
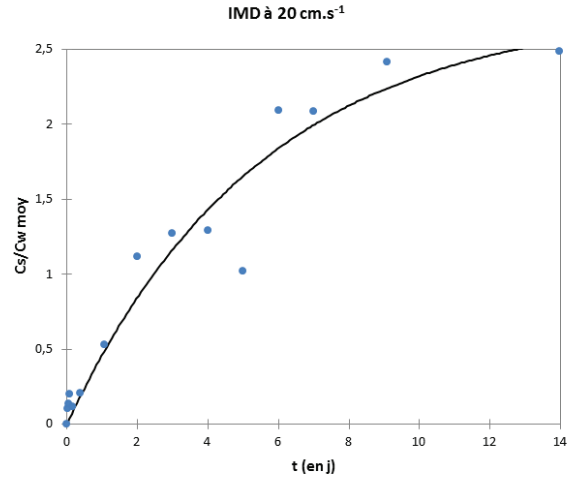
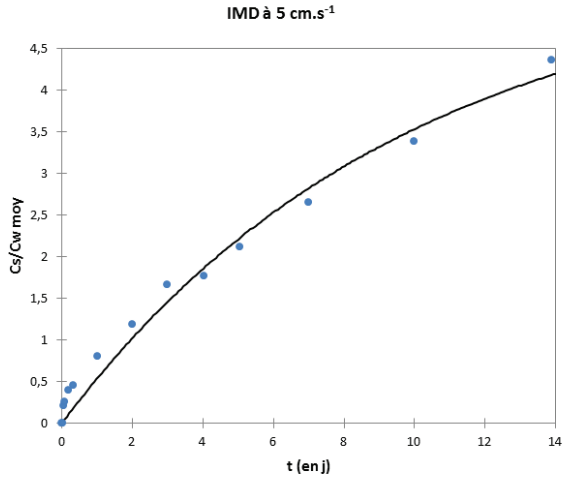


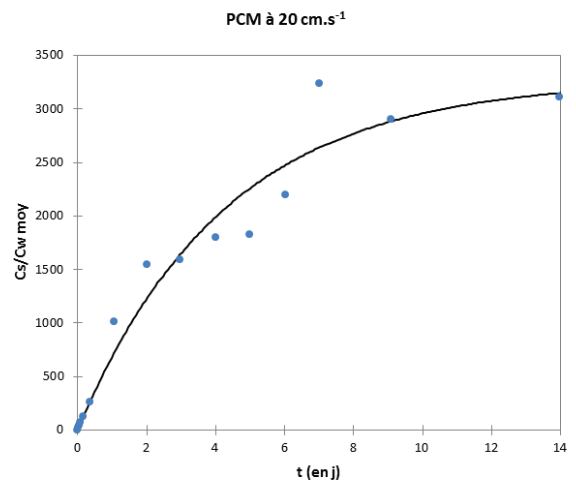
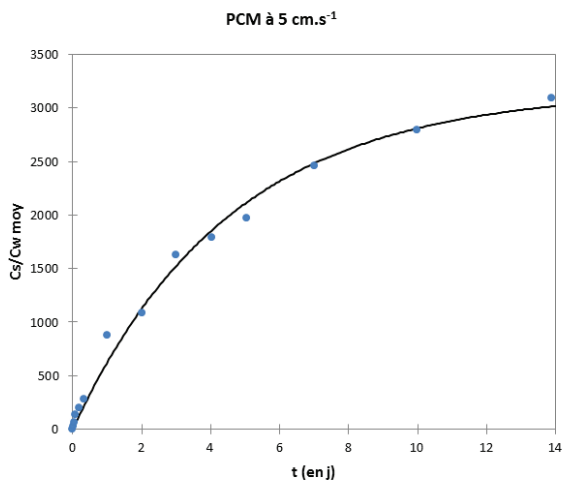
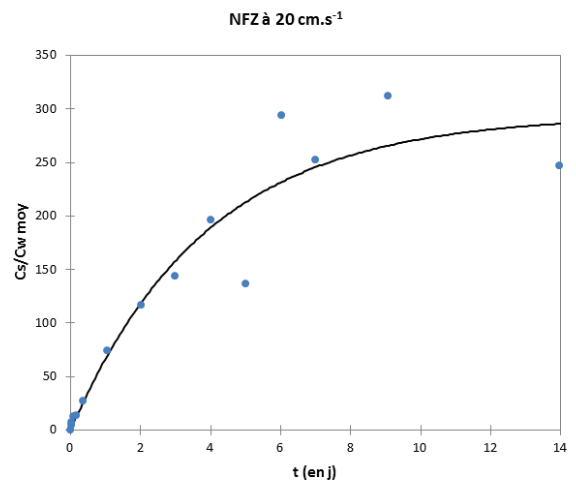
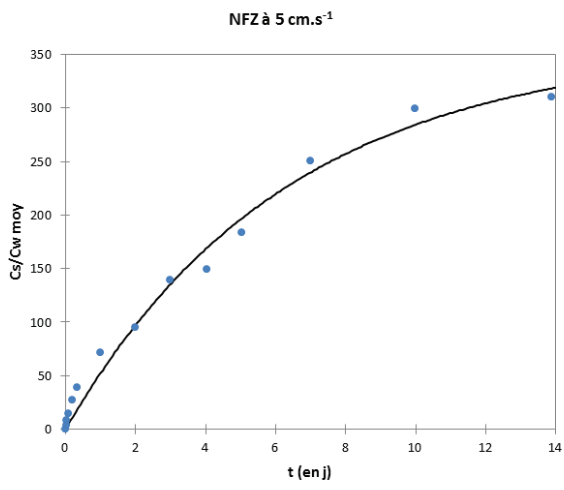
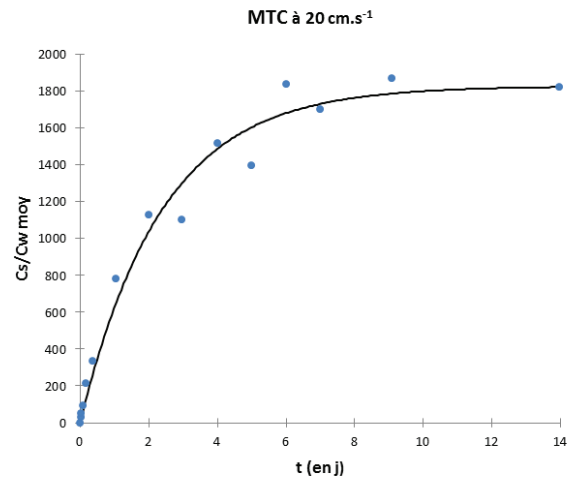
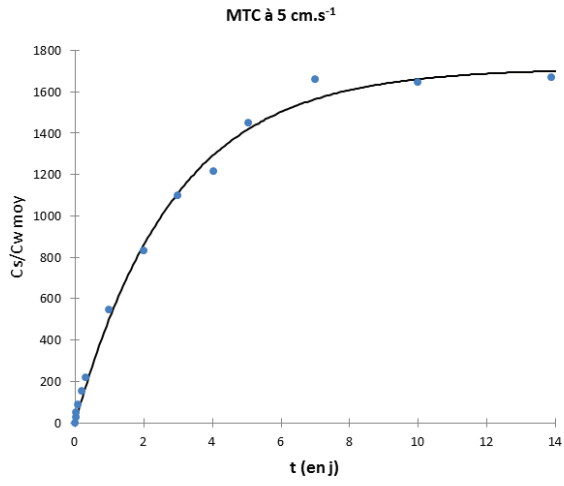


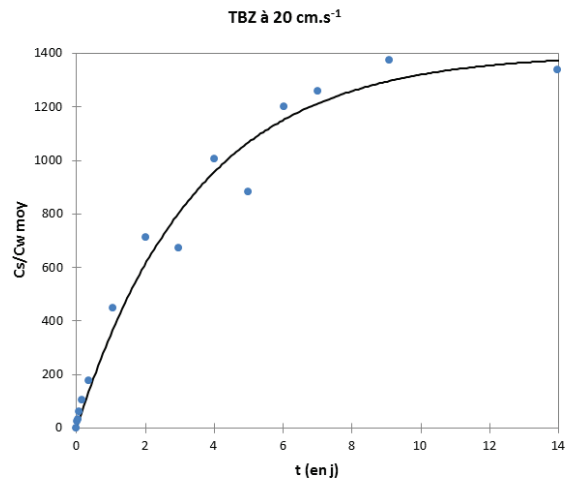
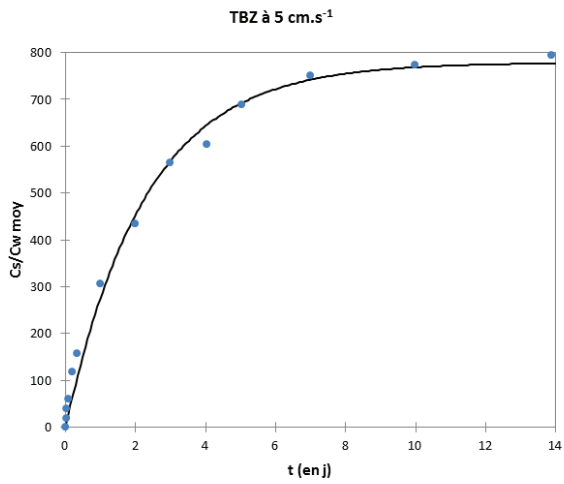
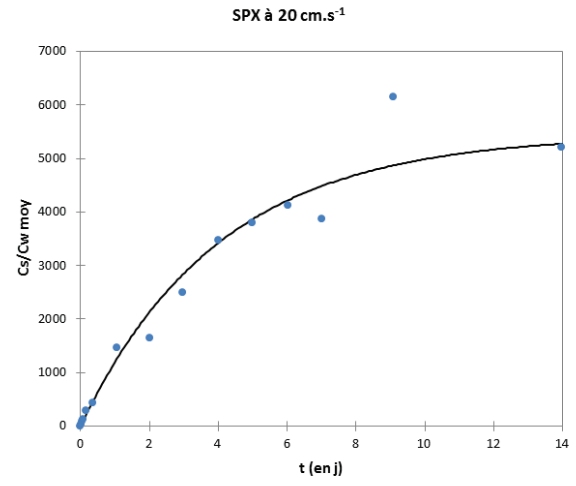
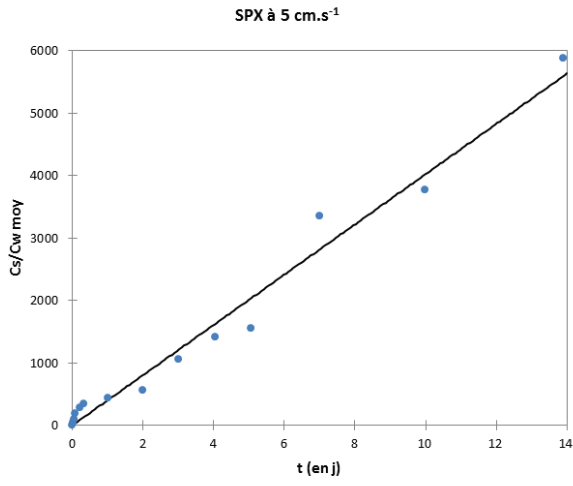
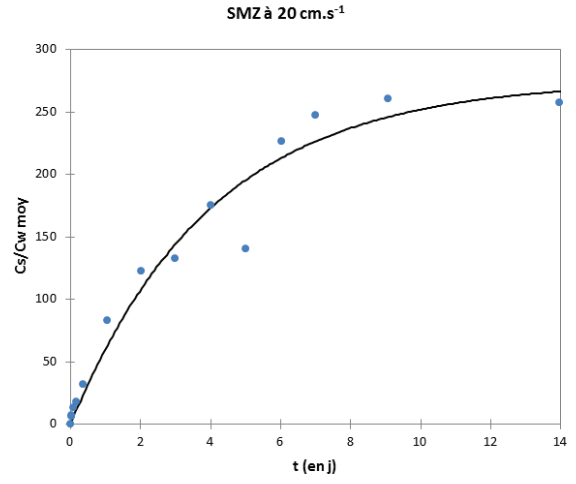
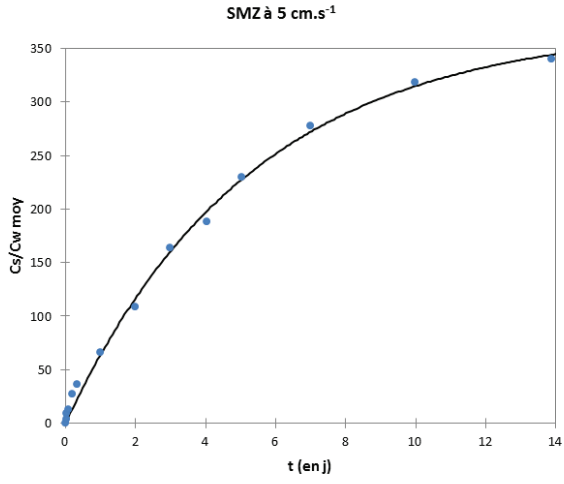
Annexes



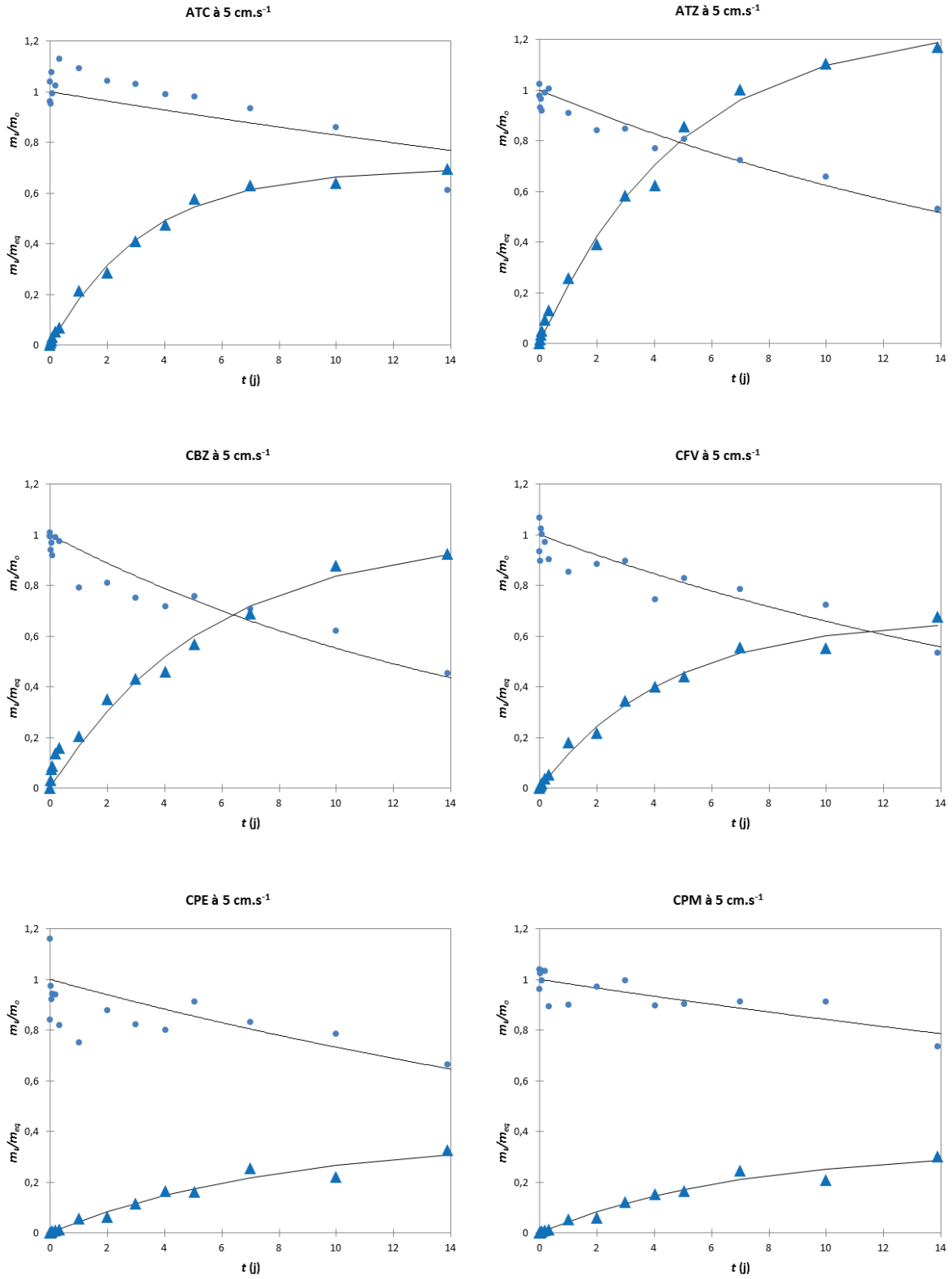


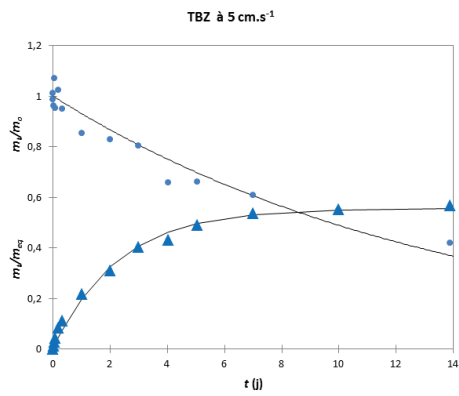
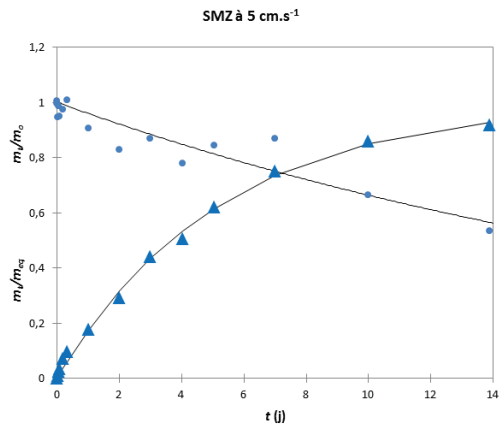
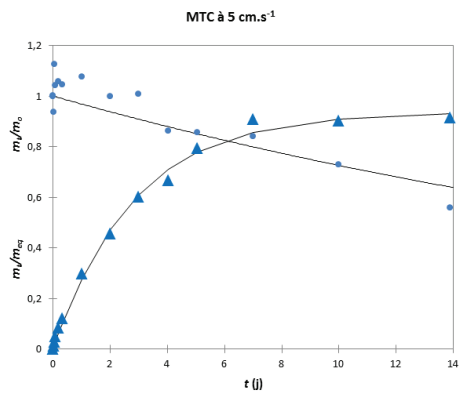
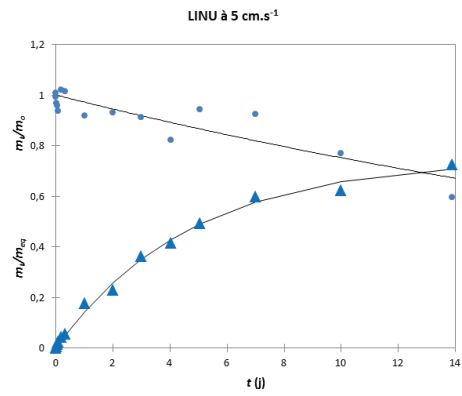
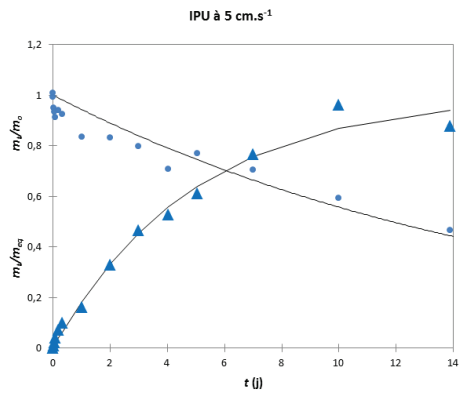
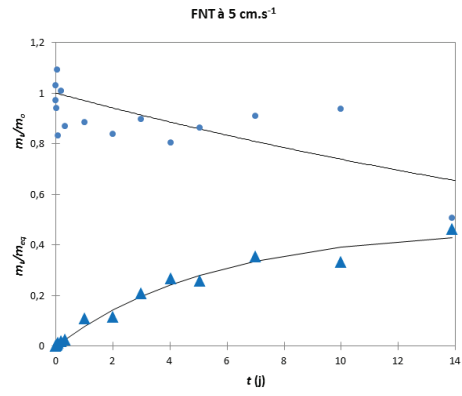
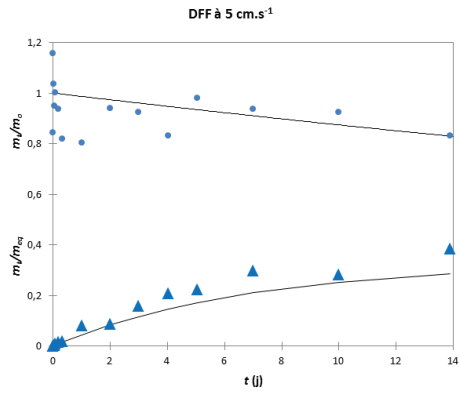






Annexe 12 Cinétiques d'élimination des PRC pour les TSP en laboratoire à 5 cm.s⁻¹





Annexe 13 Calcul de la limite de quantification et de l'incertitude pour les pesticides dans un échantillonneur passif (TS ou TSP) : exemple de l'atrazine (ATZ) pour la TS

Calcul de la limite de quantification (LQ)

Les LQ d'un échantillonneur passif (EP) de type TS ou TSP sont estimées pour une période d'exposition de 7 jours à partir des LQ analytiques, correspondant à la plus petite masse quantifiable de pesticide sur l'EP, et à partir des données de calibration obtenues en laboratoire à 5 cm.s⁻¹ recommandées au §IV.5.

Les LQ analytiques reportées en 0, 0 et IV.1.2 pour la mesure des pesticides dans l'eau lors des expérimentations en laboratoire prennent en compte un facteur de sécurité de 2. Pour les applications *in situ*, les valeurs des LQ les plus faibles possibles ont été validées afin d'être en adéquation avec les niveaux de concentration des milieux étudiés. Ainsi, les LQ analytiques exprimées en µg.L⁻¹ dans un extrait d'EP mis en vial sont équivalentes aux plus petites masses quantifiables sur l'EP reportées en ng au vu du protocole de désorption et de mise en vial des extraits (Cf. §II.3.1.2).

Par exemple, la LQ analytique reportée pour l'atrazine (Cf. §0) est de 0,1 µg.L⁻¹ soit, après correction d'un facteur 2 une LQ analytique à 0,05 µg.L⁻¹, ce qui correspond à 0,05 ng/TS.

L'équation de calcul de la LQ de l'EP en ng.L⁻¹ est adaptée de l'Éq. 16 (Cf. I.2.6 pour la terminologie associée). Un exemple de calcul pour l'atrazine avec une TS est détaillé ci-dessous :

$$LQ_{EP} = \frac{LQ_{analytique}}{V_s K_{sw} [1 - \exp(-k_e t)]}$$

$$LQ_{EP} = \frac{0,05}{141 \cdot 10^{-6} \times 10^{2,6} \times [1 - \exp(-0,21 \times 7)]}$$

$$LQ_{EP} \approx 1,2 \text{ ng.L}^{-1}$$

Calcul d'une incertitude associée au calcul d'une concentration par EP C_w (*in situ*)

Pour les EP, la formule de calcul d'incertitude retenue s'appuie sur l'équation simplifiée, Éq. 20, pour le régime pseudo-linéaire (Cf. I.2.6 pour la terminologie associée). L'incertitude sur chaque paramètre est exprimable en coefficient de variation (CV) comme le ratio de l'écart-type (s) sur une valeur moyenne du paramètre (estimée à partir de mesures en triplicat ($n = 3$)).

Nous avons exprimé l'incertitude sur la masse accumulée (m_s) de chaque pesticide en considérant la variabilité sur la quantification de chaque pesticide lors d'expositions de plusieurs triplicats de TS lors de la calibration en laboratoire (ex : pour l'ATZ un CV de 5% est retenu). Pour le volume de l'EP (V_s), un CV de 2,5 % a été défini au vu de l'incertitude sur la détermination de la densité des TS et TSP et de la détermination de leur masse. Pour les

paramètres cinétiques de calibration, R_s et K_{sw} , les CV utilisés sont ceux déterminés lors de la calibration en laboratoire (Cf. §IV.1.2). La variabilité sur le temps d'exposition (t) a été négligée car ces informations ont été reportées précisément.

Le CV est ensuite élargi à un intervalle de confiance (IC) à 95% pour exprimer une incertitude selon une loi de Student bilatérale ($t_{\text{Student}}(n=3)=3,182$). Cette incertitude sur les concentrations calculées avec l'échantillonnage passif reste une estimation car une formule de calcul simplifiée est utilisée.

$$CV_{C_w(\text{in situ})} = \frac{S_{C_w(\text{in situ})}}{C_w(\text{in situ})} = \sqrt{\left(\frac{S_{m_s}}{m_s}\right)^2 + \left(\frac{S_{R_s}}{R_s}\right)^2 + \left(\frac{S_t}{t}\right)^2 + \left(\frac{S_{K_{sw}}}{K_{sw}}\right)^2 + \left(\frac{S_{V_s}}{V_s}\right)^2}$$

$$CV_{C_w(\text{in situ})} = \sqrt{(0,05)^2 + (0,12)^2 + (0)^2 + (0,085)^2 + (0,025)^2} \approx 16\%$$

$$IC_{C_w(\text{in situ})} \approx \frac{t_{\text{Student}}}{\sqrt{n-1}} \times CV_{C_w(\text{in situ})}$$

$$IC_{C_w(\text{in situ})} \approx \frac{3,182}{\sqrt{3-1}} \times 0,16 \approx 36\%$$

Les LQ et les incertitudes, exprimées en IC, sont reportées sur la figure suivante à titre d'illustration pour l'ATZ avec trois techniques d'échantillonnage :

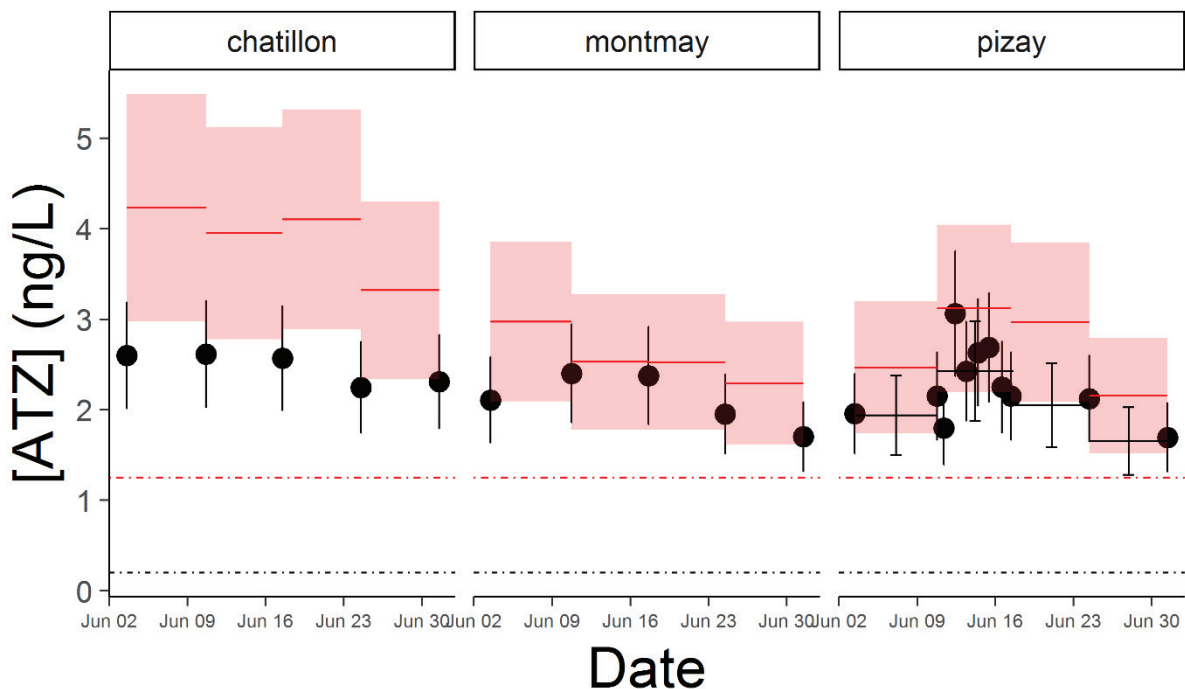


Figure 75 : Concentrations en atrazine (ATZ) sur l'Ardières d'amont en aval (Chatillon, Montmay et Pizay) en juin 2014 avec trois techniques d'échantillonnage : ponctuels (points noirs) ; moyennés au temps (lignes pleines) ; échantillonnage passif par TS (lignes pleines rouge). L'incertitude est exprimée avec un intervalle de confiance à 95% ; les LQ dans l'eau de chaque technique sont indiquées par une ligne en pointillé-point de couleur.