



LASIR



Mise au point d'un protocole basé sur l'utilisation de capteurs passifs pour le suivi des pesticides dans les masses d'eau du bassin Artois-Picardie

Application à la Marque

Justine Criquet, David Dumoulin, Olivier Mignotte, Laure Pommier, Gabriel Billon

Université Lille 1
Laboratoire LASIR
Equipe Physico-chimie de l'Environnement
Cité Scientifique – Bât C8
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

Février 2016

Sommaire

Abréviations.....	3
Contexte et objectifs de l'étude	4
Introduction	6
Etat de l'art.....	7
I. Présentation générale : l'échantillonnage passif	7
I.1. Le principe théorique.....	7
I.2. Les échantillonneurs passifs existants	9
I.2. (i) Les échantillonneurs passifs adaptés aux composés apolaires.....	9
I.2. (ii) Les « Membrane Enclosed Sorptive COating » (MESCO)	10
I.2. (iii) Les dosimètres céramiques.....	11
I.2. (iv) Les membranes polymériques	11
I.2. (v) Les « Polar Chemical Integrative Samplers » (POCIS)	11
I.2. (vi) Les Chemcatchers	13
I.2. (vii) Les « Diffusive Gradient in Thin films » (DGT).....	14
I.3. Tableau récapitulatif	15
II. Aspects quantitatifs.....	16
II.1. Accumulation des analytes	16
II.1. (i) Echantillonneurs à l'équilibre.....	16
II.1. (ii) Echantillonneurs intégratifs	16
II.2. Calibration des échantillonneurs passifs.....	17
II.2. (i) Influence des paramètres environnementaux	18
II.2. (ii) L'approche « Performance Reference Compound » (PRC)	20
III. Application à l'étude des pesticides dans la Marque et stratégie opératoire.....	22
Matériel et méthodes.....	23
I. Caractéristiques des capteurs utilisés	23
I.1. POCIS.....	23
I.2. Chemcatchers	24
II. Déploiement sur le terrain	25
III. Traitement des échantillons.....	27
III.1. Echantillons moyens d'eau	27
III.2. Capteurs passifs	27
III.2. (i) Préparation	27
III.2. (ii) Récupération et traitement au laboratoire.....	27
III.2. (iii) Analyse des pesticides.....	28
Résultats.....	31
I. Molécules cibles	31
II. Déploiement	33
II.1. Campagne 2014	33
II.2. Campagne 2015	34

III. Comparaison des concentrations issues des POCIS aux concentrations de référence (prélèvements moyens d'eau)	34
IV. Déploiement du 13 au 26 avril 2015 - Etalonnage des capteurs	39
V. Dispositifs d'exposition.....	43
VI. Approche PRC	44
VII. Chemcatchers.....	45
VIII. Influence de la station d'épuration	46
<i>Conclusion</i>	48
<i>Bibliographie</i>	52
<i>Annexes</i>	55

Abréviations

AMPA	Acide AminoMéthylPhosphonique
BTEX	Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène
CC-SDB	Chemcatcher avec membrane adsorbante styrène-divinylbenzène
COV	Composé Organique Volatil
DBL	Diffusive Boundary Layer
DCE	Directive Cadre sur l'Eau
DGT	Diffusive Gradient in Thin films
EAF	Environmental Adjustment Factor
EST	Environmental Sampling Technology
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HLB	Hydrophilic-Lipophilic Balanced
LDPE	Low-Density PolyEthylene
MESCO	Membrane Enclosed Sorptive COating
MOD	Matière Organique Dissoute
NQE	Norme de Qualité Environnementale
OCP	OrganoChlorine Pesticide
PCB	PolyChloroBiphényle
PCDD	PolyChloroDibenzo- <i>p</i> -Dioxines
PCDF	PolyChloroDibenzo-Furanes
PDB	Polyethylene Diffusion Bag
PDMS	PolyDiMéthylSiloxane
PES	PolyEtherSulfone
POCIS	Polar Organic Chemical Integrative Sampler
POM	PolyOxyMéthylène
PRC	Performance Reference Compound
PS-DVB	PolyStyrène-DiVinylBenzène
RCO	Réseau de Contrôles Opérationnels
RCS	Réseau de Contrôle de Surveillance
SPE	Solid Phase Extraction
SPMD	Semi Permeable Membrane Device
STEU	Station de Traitement des Eaux Usées
TWA	Time Weighted Average (Concentration)
USEPA	United States Environmental Protection Agency
USGS	United States Geological Survey

Contexte et objectifs de l'étude

Dans un souci de protection de la santé et de l'environnement, la réglementation concernant la présence de micropolluants dans les écosystèmes aquatiques s'est renforcée ces dernières années tant d'un point de vue national qu'international. Adoptée le 23 octobre 2000, la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) vise ainsi à prévenir et réduire la pollution des eaux, mais également à promouvoir son utilisation durable, protéger l'environnement et améliorer l'état des systèmes aquatiques. La DCE fixe des seuils de concentration ou Normes de Qualité Environnementale (NQE) pour les composés toxiques qualifiés de prioritaires (41 substances dont des produits phytosanitaires), et constituant l'état chimique. D'autres, moins toxiques parmi lesquels on retrouve également des pesticides, entrent en jeu dans l'évaluation de l'état écologique.

L'état général de la qualité des cours d'eau et des nappes souterraines est apprécié à partir d'observations ponctuelles effectuées régulièrement au cours de l'année par les réseaux nationaux de bassins et des eaux souterraines. Parmi les micropolluants recherchés, les pesticides constituent bien souvent l'un des facteurs limitant pour l'atteinte du bon état des eaux, dont l'objectif était fixé à 2015 par la DCE (certains cours d'eau sont néanmoins sujets à des dérogations jusqu'en 2027). Parmi les micropolluants recherchés, la contamination par les pesticides représente un enjeu majeur puisque leur présence, même à des concentrations faibles (inférieures au $\mu\text{g/L}$), impacte les milieux aquatiques et les usages tel que la production d'eau potable. Les pollutions sont souvent diffuses, difficiles à éradiquer rapidement et mettent souvent en jeu tout ou partie d'un bassin versant. D'autre part, au vu du nombre de ces substances présentes dans les cours d'eau, un effet "cocktail" qui n'est pas toujours évident d'estimer peut être suspecté.

Les stratégies de prélèvement des campagnes de surveillance sont traditionnellement basées sur des échantillonnages ponctuels d'eau. Toutefois, les données ainsi obtenues ne permettent pas toujours d'atteindre un niveau d'information suffisant pour caractériser le milieu. En effet, des informations pertinentes concernant les niveaux de contamination (pollution ponctuelle ou diffuse) peuvent échapper à la surveillance. Bien qu'une fréquence de prélèvements plus élevée permette d'obtenir une image plus fidèle et plus représentative d'un niveau réel de pollution, cette solution se révèle rapidement coûteuse et fastidieuse. De ce fait, des techniques d'échantillonnage passif sont, depuis quelques années, mises en œuvre en complément des traditionnelles méthodes d'échantillonnage ponctuel. En effet, ces nouvelles techniques permettent non seulement de mieux intégrer les variations temporelles de la pollution dans les différents compartiments aquatiques, mais offrent également la possibilité d'augmenter la sensibilité des analyses et donc d'atteindre des limites de détection plus basses.

Dans ce contexte, une étude a été menée conjointement par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie et l'Equipe de Physicochimie de l'Environnement du Laboratoire LASIR (Université Lille 1) consistant en la mise au point d'un protocole basé sur l'utilisation de capteurs passifs pour le suivi des pesticides dans les masses d'eau du bassin Artois-Picardie et l'application à la Marque. Ce rapport présente tout d'abord les différents capteurs passifs existants et leur intérêt puis la stratégie opératoire et sa mise en œuvre au cours de cette étude et enfin les résultats obtenus lors des différentes campagnes de mesures sur la Marque. Les protocoles de préparation, mise en œuvre et de traitement en laboratoire des capteurs passifs sont explicités dans ce rapport et en annexes. Un tableau récapitulatif des avantages et inconvénients des capteurs passifs et des dispositifs de déploiement figure en conclusion.

Introduction

Avec une consommation annuelle de 65 000 tonnes, la France est le troisième consommateur mondial de pesticides derrière les Etats-Unis et le Japon et, de loin, le premier utilisateur de pesticides en Europe. Une grande majorité (90 %) des pesticides consommés est dédiée à l'agriculture ; les 10 % restants sont utilisés pour des usages non-agricoles tels que l'entretien des voiries, des espaces communaux, des jardins de particuliers, etc. Les substances phytosanitaires sont également retrouvées dans des produits biocides utilisés en milieu non agricole pour détruire ou repousser les nuisibles (*e.g.* conservation du bois, agents de désinfection...).

Les pesticides ont constitué un réel progrès dans la maîtrise des ressources alimentaires (augmentation des rendements agricoles) et l'amélioration de la santé publique (lutte contre les insectes vecteurs de maladies). Cependant, une persistance de certaines de ces substances dans les milieux aquatiques a pu être observée dès les débuts des années 1950. Dans un souci de protection de la santé et de l'environnement, la réglementation des pesticides s'est donc renforcée au fil des années aussi bien au niveau national qu'international. Adoptée le 23 octobre 2000, la Directive Cadre sur l'Eau est une directive Européenne établissant un cadre sur la politique communautaire sur les ressources en eau. Cette directive vise à réduire la pollution des eaux afin d'en permettre l'utilisation durable au travers de plusieurs actions : (i) l'identification et la caractérisation des eaux par bassin hydrographique ; (ii) l'adoption de plans de gestion pour chaque bassin et ; (iii) l'objectif de retour au bon état écologique en 2015 (avec dans certains cas des dérogations à l'horizon de 2027).

Afin de répondre aux exigences de la DCE, l'Agence de l'Eau du bassin Artois-Picardie (AEAP) a mis en place depuis 2007 un "programme de surveillance" de l'état des masses d'eaux. Ce programme s'appuie notamment sur un Réseau de Contrôle de Surveillance (RCS) et un Réseau de Contrôles Opérationnels (RCO). Cependant, les modalités de suivi amènent à des différences selon les stations et les années, aussi bien en termes de fréquence analytique que de paramètres analysés voire de performances analytiques. Outre les risques d'évolution des échantillons (réactions physico-chimiques, biodégradation...) inhérents aux techniques de prélèvement ponctuel, les faibles fréquences d'échantillonnage ne permettent pas de rendre compte de la réelle dynamique des flux de pesticides dans le milieu.

L'une des solutions pour accéder à une meilleure représentativité du niveau réel de pollution pourrait être d'augmenter les fréquences d'échantillonnage à des intervalles de temps réguliers. Néanmoins, cette stratégie implique une logistique assez coûteuse avec d'importants volumes d'échantillons à traiter et un investissement en temps non-négligeable. Il est donc rapidement apparu nécessaire de développer des systèmes d'échantillonnage alternatifs et performants, permettant d'avoir une image plus représentative de l'état chimique des masses d'eau. De ce constat est née l'idée de développer des échantillonneurs passifs conduisant à des mesures intégrées de la pollution sur plusieurs jours voire semaines, et offrant de nouvelles solutions pour la stratégie d'échantillonnage dans le cadre d'une surveillance des milieux aquatiques.

Etat de l'art

I. Présentation générale : l'échantillonnage passif

Les échantillonneurs passifs sont utilisés depuis plus de 20 ans pour la surveillance des polluants dans l'environnement. Initialement conçus et utilisés pour la surveillance de la qualité de l'air (Gorecki et al., 2002), les échantillonneurs passifs ont de plus en plus été utilisés ces dernières années pour le suivi de différentes catégories de polluants dans les milieux aquatiques. Cette méthode est basée sur l'utilisation de dispositifs capables de concentrer *in situ* les micropolluants présents dans le milieu aquatique, permettant ainsi de mettre en évidence la présence de composés parfois indétectables par les approches classiques de terrain et d'analyse.

L'un des nombreux avantages et intérêts de ces systèmes réside dans leur capacité à effectuer, sans aucun apport d'énergie, un échantillonnage intégré sur plusieurs jours voire semaines des polluants présents dans la masse d'eau afin de déterminer leurs concentrations moyennes en phase dissoute sur une période de temps définie (Kot-Wasik et al., 2007). Cependant, les mesures sont encore souvent semi-quantitatives, dépendantes de la nature de l'adsorbant et des caractéristiques du milieu. Ces inconvénients, en plus de développements toujours en cours de nos jours, sont probablement à l'origine de la non-utilisation d'échantillonneurs passifs dans un contexte réglementaire et de suivi à grande échelle et à long terme. Par ailleurs, ces mesures ne permettent d'estimer que des concentrations "labiles", c'est-à-dire la concentration des composés présents en phase dissoute et capables de traverser une membrane microporeuse dont la porosité est généralement fixée à 0,1 μm . Cette fraction "labile" correspond à celle la plus facilement disponible pour les organismes, et se distingue donc des concentrations obtenues par des analyses effectuées sur eau brute.

I.1. Le principe théorique

L'échantillonnage passif pour le milieu aquatique est basé sur la diffusion d'une espèce présente dans l'eau vers une phase réceptrice (adsorbante ou absorbante) après passage d'une barrière de diffusion. Le moteur du transfert du milieu environnemental vers le milieu récepteur résulte d'une différence de potentiel chimique des analytes entre les deux compartiments. Suivant la nature des contaminants ciblés, l'affinité des polluants pour le milieu récepteur des échantillonneurs n'est pas la même. Ceci justifie la nécessité de développer plusieurs outils pour couvrir une large gamme de polluants aux propriétés variées (Vrana et al., 2005).

Le transfert de masse entre les deux milieux s'effectue selon des régimes cinétiques gouvernés par différentes phases de transport des composés. L'accumulation des composés dans l'échantillonneur se fait tout d'abord de façon linéaire, suivie d'une phase curviligne définie par une diminution de la vitesse d'accumulation, et enfin une zone d'équilibre dans laquelle la concentration des composés dans l'échantillonneur n'évolue plus avec temps (Figure 1), les concentrations entre le milieu et l'adsorbant étant en équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dépend fortement de

la capacité d'accumulation et donc de l'affinité de la phase réceptrice pour les polluants ciblés, mais également de la concentration de l'analyte dans le milieu.

Les échantillonneurs passifs peuvent être utilisés à l'équilibre ou de manière intégratrice. Les échantillonneurs exploités à l'équilibre doivent être exposés suffisamment longtemps dans le milieu afin que les contaminants atteignent leur équilibre thermodynamique entre l'environnement et le milieu récepteur de l'échantillonneur.

Cependant, il faut supposer qu'il y a effectivement un équilibre ce qui n'est que rarement le cas étant donné que les concentrations dans le milieu naturel évoluent en permanence. Ce type de dispositif est donc plus adapté à des milieux de composition relativement stable.

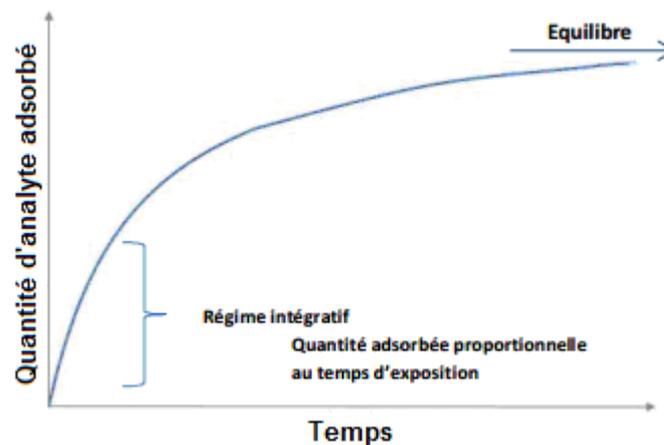
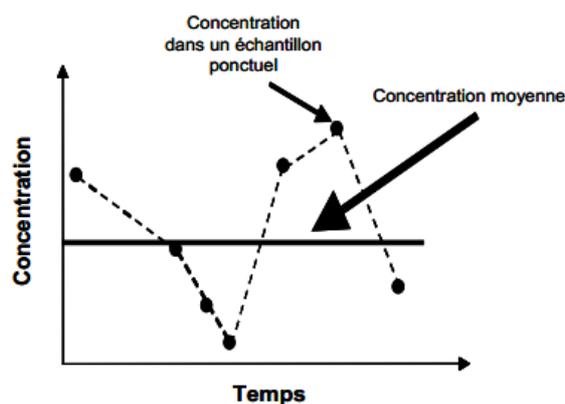


Figure 1 : Cinétique d'adsorption à concentration constante

Les échantillonneurs intégratifs sont quant à eux exposés dans le milieu pendant un laps de temps suffisamment court pour ne pas atteindre l'équilibre, et donc maintenir une proportionnalité entre le temps d'exposition et la quantité d'analyte adsorbé (Figure 1). Ce sont alors les lois cinétiques qui régissent le transfert des contaminants de l'eau vers le milieu récepteur. Exploités dans ce régime, les outils accumulent les contaminants à une vitesse supposée constante, et la quantité de contaminants séquestrés est alors proportionnelle à la durée d'exposition ainsi qu'à la concentration en contaminants à l'extérieur du dispositif. Cette stratégie permet de calculer la concentration moyenne du milieu (TWA ou Time Weighted Average Concentration), ce qui présente l'avantage supplémentaire de prendre en compte les fluctuations du milieu. (Alvarez et al., 2007) (Figure 2).



*Figure 2 : Comparaison des informations fournies par échantillonnage passif et ponctuel
(Mazzella et al., 2011)*

Enfin, les échantillonneurs passifs révèlent deux principaux intérêts : d'une part ils offrent la possibilité d'effectuer une pré-concentration des contaminants puisque leur milieu récepteur est généralement choisi de manière à avoir une meilleure affinité pour les contaminants que le milieu échantillonné ; d'autre part ils permettent un "nettoyage" de la matrice puisque le piégeage de micropolluants se fait de manière plus ou moins sélective (sélectivité de l'adsorbant et/ou de la membrane vis-à-vis des analytes).

I.2. Les échantillonneurs passifs existants

Suivant les contaminants organiques ciblés et les conditions environnementales du milieu étudié, une large variété d'échantillonneurs passifs ont été développés. Les paragraphes qui vont suivre présentent les échantillonneurs les plus utilisés pour l'étude et le suivi des polluants organiques polaires ($\log K_{ow} < 3$ - K_{ow} étant le coefficient de partage octanol/eau) et apolaires ($\log K_{ow} > 3$) en milieu aquatique. En s'attachant ici à l'étude des pesticides, un accent particulier sera mis sur les échantillonneurs passifs conçus pour les composés organiques polaires : POCIS, chemcatchers et σ -DGT.

1.2. (i) Les échantillonneurs passifs adaptés aux composés apolaires

- *Les « Semi Permeable Membrane Devices » (SPMD)*

Le SPMD est sans doute l'échantillonneur le plus utilisé pour les polluants organiques apolaires (HAP, PCB, composés chlorés...). Le dispositif est formé d'une membrane en polyéthylène basse densité (LDPE) de 50-100 μm d'épaisseur et scellée aux deux extrémités (Figure 3). La membrane renferme une phase réceptrice apolaire, généralement constituée de 1 mL de polymère lipidique de synthèse tel que la trioléine (Huckins et al., 1990). De manière très schématique, les composés apolaires ($\log K_{ow}$ supérieur à 3) dissous dans l'eau transitent à travers le polyéthylène pour atteindre la trioléine (Vrana et al., 2005). La membrane LDPE est une membrane dense avec des chemins préférentiels dont les diamètres sont de l'ordre du nm (Vrana et al., 2005), ce qui la rend semi-perméable. La sélectivité du SPMD est donc non seulement basée sur l'affinité des micropolluants avec le matériau constituant la membrane, mais dépend également de la taille des analytes.



Figure 3 : SPMD formé d'une membrane de perméation en LDPE remplie de trioléine (Huckins et al., 2006)

Ce type de dispositif est généralement exposé durant une durée d'environ un mois. Cette durée d'exposition peut être ajustée afin de ne pas atteindre l'équilibre thermodynamique avec le milieu, et de pouvoir ainsi utiliser l'échantillonneur en régime intégratif. Bien que sensibles et reproductibles, l'inconvénient majeur des SPMD résulte dans le fait que l'extraction des composés piégés dans la trioléine nécessite des volumes importants de solvant organique (e.g. 200 mL d'heptane, Gourlay-Francé et al., 2008).

- *Les « Polyethylene Diffusion Bag » (PDB)*

Ce dispositif est constitué d'une membrane semi-perméable en LDPE, scellée aux extrémités et formant une poche contenant un volume (généralement compris entre 50 et 70 mL) d'eau ultrapure. Les composés organiques apolaires diffusent à travers la membrane jusqu'à égaliser les potentiels chimiques entre le milieu intérieur et extérieur. Le milieu récepteur étant de l'eau il n'y a dans ce cas pas de pré-concentration des contaminants dans le sac. Toutefois, ce dispositif permet de "nettoyer" la matrice puisque la membrane sélective ne permet pas le passage des molécules polaires. Ce type d'échantillonneur est exploité à l'équilibre qui est généralement atteint après une à deux semaines d'exposition (Vroblesky & Campbell, 2001). Les PDB sont surtout utilisés dans le cadre de surveillances à long terme de composés organiques volatils (type COV chlorés et BTEX) dans les eaux souterraines (Imtiaz, 2013).

1.2. (ii) Les « Membrane Enclosed Sorptive COating » (MESCO)

La forme de cet échantillonneur est assez similaire à celle du PDB ; le MESCO est constitué d'une membrane de dialyse en cellulose ou en LDPE renfermant un tube en silicone ou un barreau magnétique recouvert d'un film d'adsorbant en polydiméthylsiloxane (PDMS). L'avantage du MESCO par rapport au PDB réside dans sa capacité de préconcentration (Vrana et al., 2001). L'analyse des composés captés est possible directement par thermo-désorption et chromatographie en phase gazeuse sans avoir à effectuer aucune étape d'extraction (Vrana et al., 2006).

1.2. (iii) Les dosimètres céramiques

Cet échantillonneur, breveté par Grathwohl (Deutsches Patent, 1999), est constitué d'un tube céramique contenant un polymère adsorbant sec et solide sous forme de billes. La céramique poreuse (5 nm) constitue la barrière de diffusion à travers laquelle les analytes transitent, pour être séquestrés dans le polymère. Le dispositif permet un échantillonnage à long terme tout en restant intégratif car la vitesse d'accumulation est très faible (durée supérieure à un an). Les faibles taux d'échantillonnage dus à la diffusion lente des contaminants à travers la céramique rendent négligeable l'effet des conditions hydrodynamiques sur les lois d'accumulation et font de cet échantillonneur un dispositif quantitatif. Toutefois, la sensibilité de ce type de dispositif n'est pas très bonne (de l'ordre du $\mu\text{g/L}$) ce qui implique des durées d'exposition très longues de manière à améliorer les limites de détection.

1.2. (iv) Les membranes polymériques

Les membranes polymériques sont des échantillonneurs passifs constitués d'un seul milieu qui piège directement les contaminants présents dans l'environnement dans lequel ils sont immergés.

L'absence de membrane séparant le milieu intérieur et extérieur rend ces outils plus prédictibles que les autres types de dispositif. Les polymères les plus souvent utilisés sont le LDPE, le polyoxyméthylène (POM) et les gommages de silicone. Les propriétés d'hydrophobicité de ces matériaux ne permettent pas l'accumulation de composés hydrophiles (Lohmann, 2012).

1.2. (v) Les « Polar Chemical Integrative Samplers » (POCIS)

L'échantillonneur passif de type POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler), développé par Alvarez (1999), est constitué d'une phase adsorbante sous forme d'une poudre emprisonnée entre deux membranes microporeuses (en général $0,1 \mu\text{m}$) de polyéthersulfone (PES). Les membranes sont compressées entre deux anneaux d'acier inoxydable (diamètre interne 51-54 mm) avec une surface exposée correspondante de 41 à 46 cm^2 (Figure 4). Le ratio généralement utilisé entre la surface de membrane et la masse d'adsorbant est de $180 \text{ cm}^2/\text{g}$.

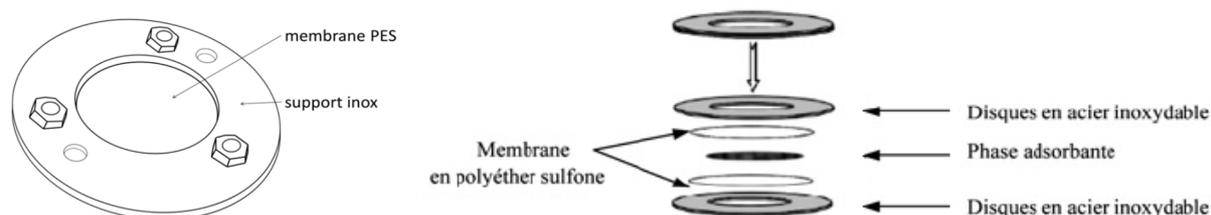


Figure 4 : Schémas d'un POCIS (Belles, 2012 et Miège et al., 2011)

Le dispositif POCIS, breveté par l'USGS (United States Geological Survey), est fabriqué aux États-Unis par le laboratoire EST (Environmental Sampling Technology). En Europe, les POCIS sont fournis par la société Exposmeter (Suède), dépositaire du brevet de l'USGS. Les deux versions commerciales de POCIS se différencient par la nature de l'adsorbant utilisé :

- La configuration dite « pesticides » contient un mélange d'adsorbants à savoir un copolymère polystyrène-divinylbenzène (PS-DVB) modifié par hydroxylation (Isolute ENV +) et du charbon actif dispersé sur des billes Biobeads S-X3 (styrène-divinylbenzène) traditionnellement utilisées en chromatographie d'exclusion stérique. Ce mélange triphasique possède une grande capacité de piégeage par rapport à d'autres matériaux adsorbants. Il est capable de retenir une large gamme de molécules hydrophiles telles que les pesticides, les hormones synthétiques et naturelles (Alvarez et al., 2007 ; 1999).
- La configuration « pharmaceutique » comprend un adsorbant unique, à savoir un copolymère de divinylbenzène et de *N*-vinylpyrrolidone, appelé Oasis® HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balanced). Cette combinaison de monomères confère à la phase HLB des propriétés d'interaction à la fois hydrophiles et lipophiles. Ce matériau est identique à la phase HLB utilisée dans les cartouches SPE (Solid Phase Extraction) pour l'extraction de composés organiques de différente polarité. La configuration « pharmaceutique » permet d'échantillonner de façon efficace différentes familles de composés pharmaceutiques, mais ceci n'exclut pas leur utilisation pour d'autres catégories de polluants (Seethapathy et al., 2008). Cette configuration est actuellement la plus utilisée et tend à remplacer la précédente pour l'échantillonnage des pesticides.

En dehors de ces configurations standardisées, la littérature regorge de versions adaptées de POCIS aussi appelées *POCIS-like*. Ces dernières sont élaborées et testées avec le même "design" mais avec d'autres adsorbants polymériques offrant des propriétés d'interactions hydrophiles/hydrophobes comparables à l'Oasis® HLB (*i.e.* Strata-X chez Phenomenex®, ou Plexa chez Agilent®). On notera également le développement de POCIS comprenant des résines échangeuses d'ions telles que l'Oasis® MAX et l'Oasis® MCX (Li et al., 2010) pour l'étude de composés très polaires tels que les herbicides acides (Fauvelle et al., 2012). D'autres études ont également été menées en testant d'autres membranes (*i.e.* POCIS-Nylon par Belles et al., 2014).

Au cours des dix dernières années, les POCIS ont été impliqués dans différentes études environnementales portant sur des screening qualitatifs (Petty et al., 2004 ; Alvarez et al., 2004), et des analyses quantitatives, telles que le suivi de la concentration moyenne de polluants dans les masses d'eaux (Alvarez et al., 2007 ; Zhang et al., 2008). Les POCIS peuvent être aussi utilisés dans des approches couplées avec des tests biologiques afin d'évaluer la toxicité de certaines substances (Petty et al., 1998 ; Alvarez et al., 2008). Une récente étude française a par ailleurs montré que les concentrations moyennes de pesticides obtenues par les POCIS étaient suffisamment fiables pour être utilisées en complément des analyses ponctuelles menées dans le cadre de la DCE (Poulier et al., 2014).

1.2. (vi) Les Chemcatchers

Le Chemcatcher est un dispositif qui a été mis au point par l'Université de Portsmouth (Angleterre) et l'Université de Technologie de Chalmers (Suède). Il est aujourd'hui commercialisé par l'Université de Portsmouth. Il est généralement constitué d'une membrane protectrice placée au-dessus d'une phase réceptrice. L'ensemble est maintenu dans un boîtier constitué par un matériau inerte en téflon (ancien modèle) ou en polycarbonate (nouveau modèle) (Figure 5). Le diamètre de la fenêtre d'exposition est de 40 mm.



Figure 5 : Modèles de Chemcatchers : (gauche) ancienne génération, (droite) nouvelle génération (Université de Portsmouth)

La phase adsorbante se présente sous la forme de disques (Empore® Disk, 3M). Trois versions sont commercialisées :

- Configuration « pseudo-hydrophobe » avec des Empore Disk C18 ;
- Configuration « hydrophile » avec Empore Disk SDB (copolymère styrène-divinylbenzène) ou SDB-XC (copolymère styrène-divinylbenzène modifié par des groupements sulfoniques pour gagner en hydrophilie) ;
- Configuration « Métaux », utilisant un Empore disk chélatant (copolymère styrène-divinylbenzène modifié par un motif iminoacétique).

Ces disques sont généralement recouverts d'une membrane en polyéthersulfone (PES). Il est également envisageable de ne pas utiliser de membrane ; dans ce cas le taux d'échantillonnage plus élevé permet son déploiement sur de plus courtes périodes. Les deux principaux avantages des Chemcatchers résident dans leur capacité à échantillonner plusieurs classes de composés organiques selon la combinaison phase réceptrice/membrane de diffusion utilisée, et dans leur simplicité d'utilisation par rapport au POCIS (manipulation d'une membrane et non d'une poudre).

La première utilisation de Chemcatchers a été rapportée en 2000 pour l'échantillonnage de pesticides (Kingston et al., 2000). Utilisant un Empore Disk C18, cette étude décrit l'influence de la nature des membranes sur l'accumulation de différents pesticides tels que la dieldrine ($\log K_{ow} = 4,3-5,4$), l'atrazine ($\log K_{ow} = 2,75$) et le diuron ($\log K_{ow} = 2,87$). Moins nombreuses que pour les POCIS, la littérature recense tout de même quelques approches terrain intéressantes, telle qu'une étude de l'abatement des concentrations en herbicides (diuron, atrazine, simazine) dans un bassin de rétention d'eaux de ruissellement en zone urbaine à l'aide de Chemcatchers polaires (SDB-RPS/PES) (Page et al., 2009). L'approche PRC (Performance Reference Compound ; cf. 1.2 (ii)) n'est

toutefois pas applicable avec ce type de capteurs, l'adsorption et la désorption n'étant pas identiques.

1.2. (vii) Les « Diffusive Gradient in Thin films » (DGT)

Les DGT sont utilisés depuis le milieu des années 90 pour l'échantillonnage des métaux dissous (Zhang et al., 1995). Les techniques DGT permettent une mesure quantitative et intégrative des espèces libres et cinétiquement labiles dans les environnements aquatiques. Le dispositif, schématisé sur la figure 6, se compose d'un support en plastique sur lequel sont placés une résine échangeuse d'ions (*e.g.* Chelex), un gel de diffusion (*e.g.* hydrogel en polyacrylamide) et une membrane filtrante.

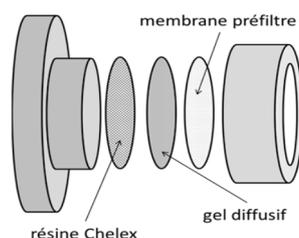


Figure 6 : Schéma d'un dispositif DGT adapté pour les métaux (Belles, 2012)

Le principe simplifié consiste en une diffusion des espèces métalliques à travers le gel, suivie d'une chélation des ions métalliques libres sur la résine. Dans ce cas, le processus limitant dans la cinétique d'accumulation est la diffusion au travers du gel diffusif. Le taux d'échantillonnage des espèces complexées est alors déduit par la loi de Fick, grâce à l'épaisseur de gel, l'aire d'exposition et le taux de diffusion des métaux à travers celui-ci.

Jusqu'ici, réservée aux substances inorganiques tels que les métaux et nutriments, une étude récente a montré qu'il était possible d'appliquer la technique des DGT (« *o*-DGT ») aux composés organiques tels que les antibiotiques (Chen et al., 2012). Cette étude décrit les capacités d'accumulation d'un *o*-DGT vis-à-vis du sulfaméthoxazole ; l'agent adsorbant utilisé dans ce cas est une résine polymérique Amberlite® XAD18.

I.3. Tableau récapitulatif

Le tableau suivant résume les différentes sortes d'échantillonneurs passifs les plus utilisés ainsi que leurs applications.

Tableau 1 : Récapitulatif des principales applications des échantillonneurs passifs

Famille de composés	Echantillonneur passif	Substances visées
Apolaire (Log Kow > 3)	SPMD	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), polychlorobiphényles (PCB), pesticides organochlorés (OCP), polychlorodibenzo- <i>p</i> -dioxines (PCDD), polychlorodibenzo-furanes (PCDF), etc...
	PBD	
	MESCO	
	Dosimètre céramique	
	Membranes polymériques	
Polaire (Log Kow < 3)	POCIS	Pesticides polaires (<i>e.g.</i> triazines, phénylurées, carbamates...), résidus médicamenteux (<i>e.g.</i> analgésiques, psychotropes, anticonvulsivants, antibiotiques...), etc...
	Chemcatcher	
	o-DGT	

II. Aspects quantitatifs

II.1. Accumulation des analytes

Comme nous l'avons vu précédemment, l'accumulation de composés organiques sur les échantillonneurs passifs suit une loi cinétique du premier ordre, caractérisée par une première phase intégratrice (*i.e.* régime linéaire) suivie d'une phase curviligne avant d'atteindre un équilibre.

II.1. (i) Echantillonneurs à l'équilibre

Pour les échantillonneurs passifs atteignant l'équilibre de manière rapide (de quelques secondes à quelques jours), la relation établissant le lien avec la concentration dans le milieu échantillonné est relativement simple. Lorsque l'équilibre est atteint (en supposant qu'il le soit), la concentration C_s en polluant peut être calculée de la façon suivante :

$$C_{S(eq)} = \frac{C_e}{K_{es}} = \frac{n}{K_{es} V_e} \quad (\text{Eqn. 1})$$

Avec : - C_s et C_e les concentrations en polluant dans la phase réceptrice et l'eau respectivement,
- K_{es} le coefficient de distribution du composé entre l'échantillonneur et l'eau qui est déterminé préalablement au laboratoire lors de la phase d'étalonnage.
- n la quantité (*i.e.* en nanogramme) de polluant extraite,
- V_e le volume de la phase réceptrice (*e.g.* 1 mL de trioléine)

II.1. (ii) Echantillonneurs intégratifs

En régime intégratif, l'adsorption du contaminant est linéaire et la capacité de l'échantillonneur est considérée comme infinie ; la concentration des composés adsorbables étant très faible, le support n'est en effet pas saturé. La concentration moyennée dans le temps peut alors être estimée pendant le temps d'exposition selon l'équation suivante :

$$C_{e(t)} = \frac{C_s m_s}{R_s t} \quad (\text{Eqn. 2})$$

Avec : - $C_{e(t)}$ la concentration moyenne dans l'eau pendant la durée de déploiement t ,
- C_s la concentration dans le solide,
- m_s la masse d'adsorbant,
- t le temps de déploiement en jours,
- R_s le taux d'échantillonnage (L/j).

La formulation du taux d'échantillonnage (R_s) peut être définie par 2 équations suivant que la diffusion est contrôlée par la couche limite d'eau statique au niveau de la membrane (DBL, Diffusive Boundary Layer), ou par la membrane elle-même.

- Dans le cas d'un contrôle par la couche limite de diffusion, le R_s est obtenu selon la relation suivante :

$$R_s = \frac{D_w}{l_w} A \quad (\text{Eqn. 3})$$

- Avec :
- D_w le coefficient de diffusion dans l'eau,
 - l_w l'épaisseur de la couche de diffusion,
 - A la surface d'exposition.

Il est également courant de définir $k_0 = D_w/l_w$ le coefficient de transfert de masse (m/h).

- Dans le cas d'un contrôle de la diffusion par la membrane, le R_s peut être déterminé selon l'équation :

$$R_s = \frac{D_m}{l_m} K_{mw} A \quad (\text{Eqn. 4})$$

- Avec :
- D_m le coefficient de diffusion dans la membrane,
 - l_m l'épaisseur de la membrane,
 - K_{mw} le coefficient de partage entre la membrane et l'eau.

Le taux d'échantillonnage dépend du design, des propriétés moléculaires des composés cibles, et des conditions de déploiement (température, débit et/ou turbulence, biofouling...) (Söderström et al., 2009). Alvarez et al. (2004) ont comparé les taux d'échantillonnage obtenus en milieu turbulent et non turbulent : il apparaît que le R_s est essentiellement contrôlé par la couche limite de diffusion, bien plus faible en milieu turbulent. Cet effet est la principale limite au développement des POCIS. Ceux-ci étant très influencés par les conditions de débit et de turbulence, une calibration tenant compte de ces paramètres est alors nécessaire. Lorsque la turbulence est assez forte pour que la résistance au transfert de masse dans la couche limite de diffusion soit négligeable, c'est le passage de la membrane qui domine la résistance et qui devient l'étape limitante dans l'accumulation (Harman et al., 2012). Dans ce cas, l'exploitation quantitative des résultats s'en trouve simplifiée car l'épaisseur de la membrane est connue et constante (Cf. partie II.2.a conditions hydrodynamiques).

II.2. Calibration des échantillonneurs passifs

La calibration des échantillonneurs passifs, et donc la détermination des R_s , est généralement réalisée en laboratoire, sous des conditions contrôlées. Le principe consiste à immerger les échantillonneurs dans une enceinte contenant de l'eau dopée par les composés cibles, et d'étudier leurs cinétiques d'accumulation dans l'échantillonneur. L'eau doit être régulièrement renouvelée pour que la concentration en analyte soit constante (idéalement < 10 % de variation). L'expérience peut être également menée en suivant l'évolution de la concentration en analyte dans de l'eau cette fois-ci non renouvelée. Par ailleurs, la calibration peut également être effectuée *in situ* : la quantité d'analyte adsorbée est alors comparée aux quantités recueillies par prélèvement de l'eau à haute fréquence et/ou moyenné (Harman et al., 2012).

Le taux d'échantillonnage correspond au volume équivalent d'eau épurée par l'échantillonneur par unité de temps ; il est exprimé en L/j. Les taux d'échantillonnage sont disponibles dans la littérature mais il faut néanmoins faire attention à la surface employée lors de l'étalonnage. La surface de la configuration standard est de 41 cm² tandis que les premiers POCIS développés présentaient une surface de 18 cm² et suivant les modèles utilisés, celle-ci peut également varier. De par les nombreuses conditions expérimentales, de grandes disparités peuvent apparaître selon les études.

II.2. (i) Influence des paramètres environnementaux

La constitution des outils employés n'est pas le seul paramètre pouvant affecter leurs performances. Les conditions hydrodynamiques, la température, les bio-salissures (biofouling) et la charge en matière organique font partie des paramètres suspectés d'avoir un impact sur les taux d'échantillonnage et par conséquent sur les limites de détection des analytes contenus dans l'eau et leur quantification exacte. La calibration doit donc également tenir compte des conditions environnementales dans lesquelles l'échantillonneur est déployé.

- *Les conditions hydrodynamiques*

Les turbulences et l'augmentation de la vitesse de l'eau aux abords de la surface d'échange de l'échantillonneur ont un impact direct sur l'accumulation des composés car cela entraîne une réduction de l'épaisseur de la couche statique d'eau. La diminution de cette épaisseur entraîne un transit plus rapide des molécules à travers cette couche, et peut donc conduire à des taux d'échantillonnage plus importants (Charlestra et al., 2012 ; Li et al., 2010; Vermeirssen et al., 2009). Dans le cas de molécules dont le transfert est limité par la membrane, les variations hydrodynamiques sur la couche limite d'eau n'induisent pas de différence significative sur la cinétique d'accumulation du polluant dans le milieu récepteur (Belles, 2012). Ceci peut constituer un avantage certain pour le calcul des concentrations.

- *La température du milieu*

La température est un paramètre physique essentiel affectant l'accumulation des polluants dans les échantillonneurs puisqu'elle favorise tous les processus de diffusion. Une augmentation de la température de l'eau diminue en effet la viscosité de l'eau, augmente l'entropie et par conséquent le coefficient de diffusion des molécules (Booij et al., 2003 ; Togola & Budzinski, 2007). En contrepartie, l'élévation de la température peut également impacter la constante d'équilibre entre l'eau et l'échantillonneur en réduisant l'affinité des analytes pour le milieu récepteur. De la conjugaison des deux phénomènes résultera, suivant le cas de figure, une augmentation ou une diminution de la quantité de contaminants séquestrés. Il est donc recommandé de suivre la température pendant le temps de déploiement des échantillonneurs passifs dans le milieu naturel.

- *Le biofouling*

Pour les méthodes d'échantillonnage classique de l'eau, il est connu que les effets de matrices ont une grande influence sur la qualité de traitement et de préparation des échantillons. Dans le cas des échantillonneurs passifs, leur capacité d'accumulation peut être modifiée par le développement à

la surface du dispositif d'un biofilm, induisant une barrière supplémentaire à la diffusion des polluants au sein de l'échantillonneur (Richardson et al., 2002). Certaines membranes sont réputées pour être moins sujettes aux bio-salissures (*i.e.* PES et polycarbonates) par comparaison avec le LDPE et la cellulose reconstituée (RC). Ce paramètre est très difficile à prendre en compte lors des déploiements en milieu naturel et il est généralement négligé.

- La matière organique dissoute (MOD)

Selon les propriétés des MOD présentes dans l'eau (substances humiques, fulviques...), les composés cibles peuvent s'adsorber sur ces macromolécules et donc limiter leur capacité à diffuser à travers la barrière de diffusion de l'échantillonneur. Cette influence apparaît plus importante pour les molécules organiques hydrophobes (Gourlay et al., 2003) que pour les composés plus polaires (Li et al., 2011). Cela signifie aussi que les échantillonneurs passifs ne peuvent pas être considérés comme des outils d'évaluation de concentrations totales mais de concentrations "labiles" des substances cibles (comme pour les DGT métaux).

- Le pH

De nombreux composés organiques polaires possèdent des groupements fonctionnels ionisables. Suivant le pH du milieu, ces composés peuvent exister sous forme neutre ou ionique, ce qui peut impacter leur accumulation dans l'échantillonneur (Zhang et al., 2008). Les effets du pH peuvent être visibles lorsque la valeur de pKa des molécules étudiées est comprise dans la gamme de pH du milieu. Ainsi, comme pour la température, il est important de suivre les variations de pH lors du déploiement des échantillonneurs passifs dans le milieu naturel pour ces molécules.

- La salinité

La salinité fait partie des paramètres environnementaux importants à suivre en particulier pour les écosystèmes situés dans des eaux de transition tels que les estuaires, lagunes et milieux marins où la salinité est variable au gré du cycle tidal. En effet, l'augmentation de la salinité fait décroître la solubilité des composés organiques dans la phase aqueuse. Ceci peut favoriser l'adsorption de ces composés sur les matières en suspension présentes dans le milieu et/ou faciliter leur adsorption dans la phase réceptrice de l'échantillonneur.

En résumé, les paramètres environnementaux affectant les cinétiques d'accumulation des échantillonneurs sont multiples et certains d'entre eux sont encore peu documentés. Par ailleurs, les dégradations *in situ* des contaminants séquestrés, ou la possible saturation du milieu récepteur par les nombreux constituants d'une eau naturelle (acides humiques, matières organiques diverses) ne sont pas encore correctement mis en évidence.

II.2. (ii) L'approche « Performance Reference Compound » (PRC)

L'obtention des concentrations en contaminants "labiles" dissous dans l'environnement à partir des techniques d'échantillonnage passif, nécessite de connaître les constantes cinétiques d'échange entre l'échantillonneur et l'eau. Cependant, nous venons de voir que ces constantes cinétiques sont affectées par de nombreux paramètres environnementaux, ce qui rend délicate l'utilisation directe des constantes déterminées en laboratoire (Lissalde et al., 2011).

L'emploi d'échantillonneurs passifs en conditions réelles implique alors de déterminer des taux d'échantillonnage correspondant aux conditions d'exposition environnementale. Plusieurs stratégies peuvent être adoptées pour obtenir ces taux d'échantillonnage dont la détermination *in situ* des paramètres cinétiques ainsi que l'approche PRC (Performance Reference Compounds).

L'approche PRC consiste à déterminer *in situ* les constantes cinétiques de dissipation d'un composé traceur disposé dans l'échantillonneur avant exposition. De préférence, les PRC doivent être le plus structurellement proches possible des analytes ciblés et bien évidemment ne pas être présents dans le milieu à échantillonner. Pour cela des dérivés marqués (deutérés ou au ^{13}C) sont utilisés. Ces composés sont placés, avant exposition, dans la phase réceptrice de l'échantillonneur à une concentration connue et sont désorbés progressivement par l'échantillonneur lors de son exposition dans le milieu (Figure 7).

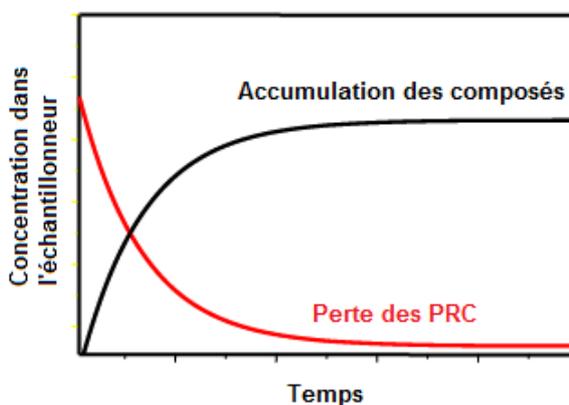


Figure 7 : Représentation de l'accumulation d'un composé et de la libération d'un PRC (d'après Mazzella et al., 2011)

L'application d'un PRC repose sur l'existence de conditions d'échange isotrope (mêmes cinétiques d'adsorption et désorption) entre la phase réceptrice de l'échantillonneur passif et le milieu aquatique, de manière à ce que la perte des PRC se fasse de la même façon que la capture des éléments ciblés sur la phase réceptrice (*i.e.* suivant les mêmes conditions environnementales).

Pour des échantillonneurs passifs dédiés aux polluants organiques hydrophobes (*e.g.* SPMD, MESCO et les Chemcatcher « pseudo-hydrophobes »), la méthode des PRC est bien développée et est actuellement appliquée avec succès pour calculer les taux d'échantillonnage *in situ* de polluants organiques tels que les HAP et les PCB. Des modèles théoriques et empiriques ont même été développés pour calculer les R_s *in situ* en fonction de l'hydrophobie des composés et des conditions environnementales du milieu d'exposition.

Appliquée aux POCIS, l'approche PRC nécessite en revanche de déterminer préalablement en laboratoire l'intégralité des couples taux d'échantillonnage des polluants-constante d'élimination des PRC car aucune relation empirique ne permet *a priori* de déduire la constante de dissipation ou le coefficient de partage à partir du log *Kow* des molécules (voir détail ci-après). Le taux d'échantillonnage environnemental est alors déduit par normalisation du taux d'échantillonnage obtenu en laboratoire à la vitesse de dissipation du PRC en conditions environnementales (Mazzella et al., 2010). Le facteur de correction appliqué aux taux d'échantillonnage déterminés en laboratoire est aussi appelé EAF (Environmental Adjustment Factor) et correspond au rapport entre le taux de dissipation (k_e) *in situ* et celui obtenu en laboratoire lors de la mesure des taux d'échantillonnage de référence suivant la relation suivante :

$$R_{s_in-situ} = R_{s_labo} \times EAF = R_{s_labo} \times \frac{k_{e_in-situ}}{k_{e_labo}} \quad (\text{Eqn. 5})$$

L'approche des PRC n'est actuellement pas applicable dans le cas de composés métalliques et organiques très polaires, dont les molécules ionisables ($\log Kow < 0$), puisque l'accumulation de ces composés sur la phase réceptrice se fait par adsorption, échanges ioniques ou chélation, plutôt que par partage (Shaw et al., 2009 ; Li et al., 2011).

III. Application à l'étude des pesticides dans la Marque et stratégie opératoire

Le bassin versant de La Marque est fortement anthropisé et est occupé à 50 % par l'agriculture et 40 % par des zones urbaines (SAGE, 2013). La Marque est classée en mauvais état écologique et chimique en raison des faibles concentrations en dioxygène dissous, des fortes teneurs en nutriments et de la présence de substances prioritaires telles que le nonylphénol, les HAP et certains pesticides (*e.g.* diuron, isoproturon) (OPUR, 2014). Cette rivière se caractérise par une forte hétérogénéité des débits moyens selon les saisons ainsi que par la présence de nombreux exutoires (rejets de STEU, d'eaux pluviales et de drainage) arrivant directement dans le cours d'eau.

En s'intéressant ici particulièrement aux pesticides présents en phase dissoute, les échantillonneurs passifs choisis pour cette étude font partie des dispositifs les plus utilisés pour le suivi des composés organiques polaires, à savoir les POCIS et les Chemcatchers.

Pour cette étude, nous avons établi une stratégie opératoire schématiquement représentée Figure 8. Brièvement, les capteurs passifs préparés au laboratoire ont été déployés sur la Marque lors du déploiement des stations de mesures automatiques de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie. Un système de boitiers a également été conçu et branché sur l'arrivée d'eau de la station pour obtenir un débit constant et une vitesse de passage importante assurant une turbulence suffisante afin de limiter la formation d'une couche limite de diffusion. Les prélèvements moyens d'eau ont été réalisés par les échantillonneurs automatiques présents sur les stations de mesures (configurés sur le temps de déploiement des capteurs) et ont permis de comparer les données issues des capteurs aux concentrations relevées dans l'eau.

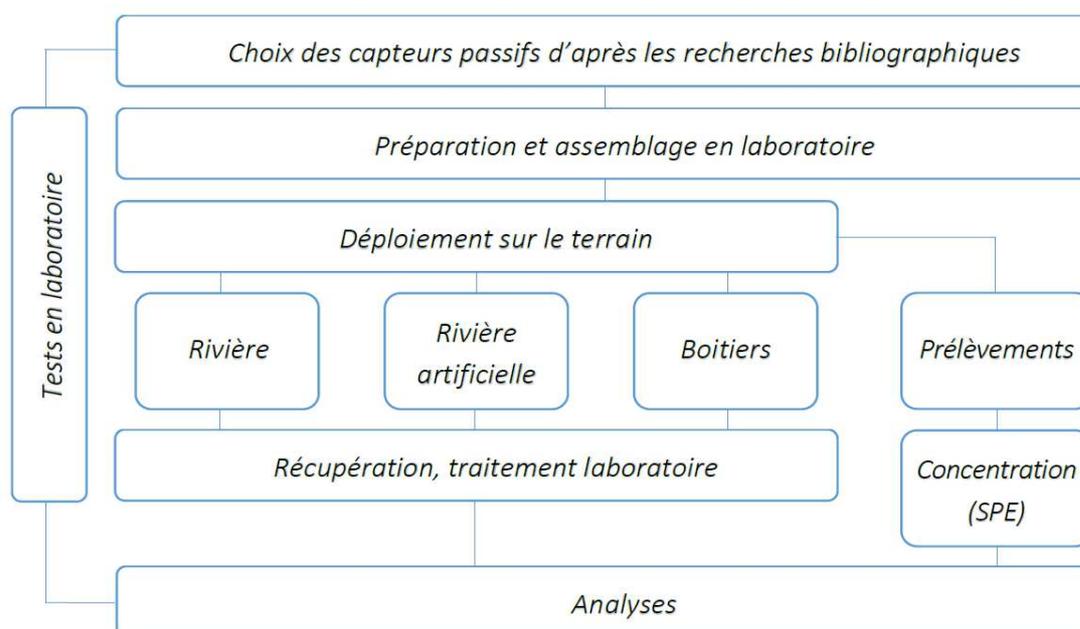


Figure 8 : Stratégie opératoire

Matériel et méthodes

I. Caractéristiques des capteurs utilisés

I.1. POCIS

Les POCIS utilisés sont constitués de 2 anneaux en inox avec un diamètre intérieur de 53 mm, développant une surface de 44 cm² (pour 2 côtés d'exposition) (Figure 9). Cette taille est celle communément utilisée aujourd'hui par la communauté scientifique. L'adsorbant polymérique (200 mg) de type Bond Elut Plexa (Agilent), comparable à la résine de type Oasis HLB (Waters) copolymère de divinylbenzène et de N-vinylpyrrolidone, est emprisonné entre 2 membranes en polyéthersulfone (PES) de porosité 0,1 µm (Tableau 2). Cette configuration qui est la plus utilisée dans les études actuelles sur les pesticides correspond aux POCIS de type « pharmaceutiques », capteurs polyvalents pour les composés pharmaceutiques et les pesticides. De plus, le type d'adsorbant utilisé dans ces capteurs est facilement disponible chez de nombreux fournisseurs contrairement au mélange d'adsorbants composant le capteur initialement développé pour les pesticides.

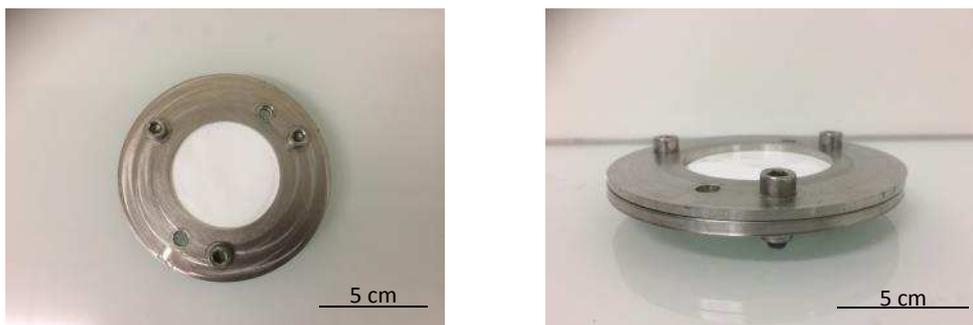


Figure 9 : Photographies d'un échantillonneur passif de type POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) avec un diamètre intérieur de 53 mm et un diamètre extérieur de 110 mm.

Tableau 2 : Caractéristiques techniques des POCIS.

Support	
Matériau	2 anneaux inox, 3 vis de serrage
Diamètre intérieur	53 mm
Surface (2 faces d'exposition)	44 cm ²
Adsorbant	
Type	Bond Elut Plexa (Agilent)
Masse	m = 200 mg
Membranes	
Matériau	PES (Poly Ether Sulfone)
Diamètre de pore	0,1 µm

- Dopage de l'adsorbant

Deux molécules de PRC (Performance Reference Compounds) ont été déposées sur la surface de la résine adsorbante avant son utilisation : le DIA-*d5* et la Caféine-*d3*. Une concentration finale de $4 \mu\text{g g}^{-1}$ a été obtenue selon le protocole décrit par Lissalde et al. (2014). Les concentrations en PRC rencontrées dans la littérature vont de 1 à $14 \mu\text{g g}^{-1}$ (Mazzella et al. 2010; Lissalde et al. 2011; Belles 2012; Carpinteiro et al. 2015). Le protocole d'accumulation est le suivant : un volume de 25 mL de méthanol contenant $20 \mu\text{g}$ des deux PRC a été mis en contact avec 5 g de résine. Ce mélange est ensuite passé aux ultrasons pendant 5 minutes et le méthanol est évaporé en conditions douces à l'aide d'un évaporateur rotatif (léger vide et chauffage pour le maintien de la température ambiante). Le séchage complet de la poudre est finalement effectué au bain marie à une température de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à l'obtention d'une poudre pulvérulente d'apparence homogène.

I.2. Chemcatchers

Les chemcatchers sont constitués de deux plaques en inox dont une seule est percée d'un cercle de 40 mm de diamètre ; la surface d'exposition correspondante est de $12,6 \text{ cm}^2$ (Figure 10). La phase adsorbante se présente ici sous forme de disque (Tableau 3) et est recouverte d'une membrane du même type que les POCIS (PES $0,1 \mu\text{m}$) (Moschet et al. 2015).

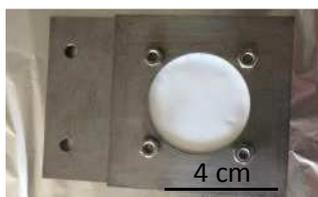


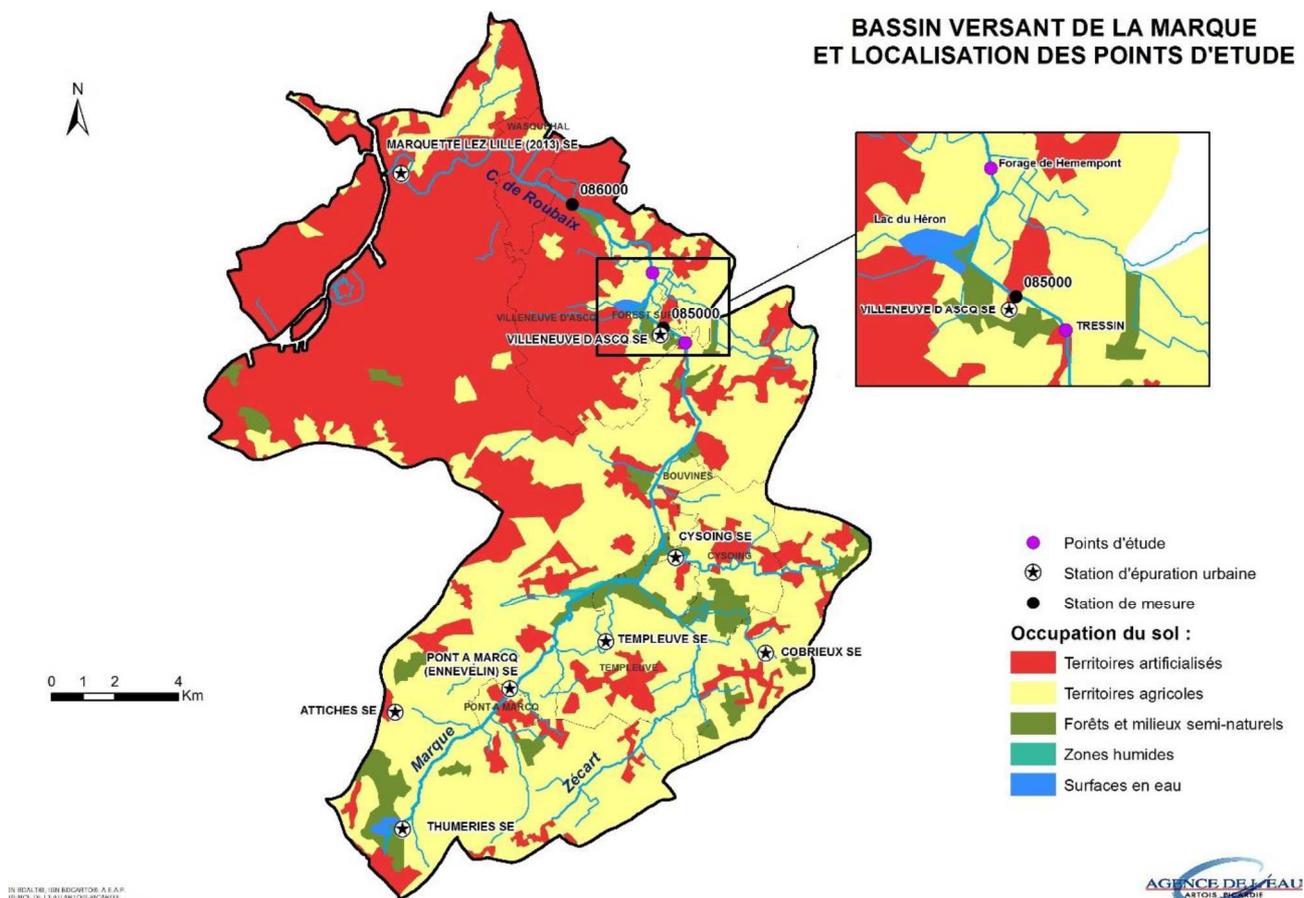
Figure 10 : Photographie d'un échantillonneur passif de type Chemcatcher.

Tableau 3 : Caractéristiques techniques d'un échantillonneur passif de type Chemcatcher.

Support	
Matériau	2 plaques inox, dont 1 percée 4 vis de serrage
Diamètre intérieur	40 mm
Surface (1 face d'exposition)	$12,6 \text{ cm}^2$
Adsorbant	
Type	Empore Disk C18 ou SDB (3M) ou disque HLB (Horizon Technology)
Membrane	
Matériau	PES (Poly Ether Sulfone)
Diamètre de pore	$0,1 \mu\text{m}$

II. Déploiement sur le terrain

Les capteurs passifs ont été déployés sur deux sites d'études sur la Marque : Tressin et Hem (Carte 1). Ces deux sites sont situés à quelques kilomètres de distance. Entre ces deux sites se trouvent les rejets d'une station d'épuration (Villeneuve d'Ascq 170 000 EqH) et du lac du Héron (ouvrage d'assainissement des eaux pluviales). La station de suivi la plus proche est celle référencée 085000 (La Marque à Forest sur Marque).



Carte 1 : Site d'étude

Trois systèmes de déploiement ont été conçus et testés au cours de cette étude : (i) un dispositif de déploiement *in situ* (constitué d'une cage grillagée) ; (ii) un système de boîtiers branchés en série à l'entrée de la station mobile ; et (iii) un système de chenal (« rivière artificielle ») disposé à la sortie des eaux de la station avant retour au milieu naturel. A noter que chaque système a été conçu pour permettre l'exposition de 3 capteurs simultanément (Figure 11).

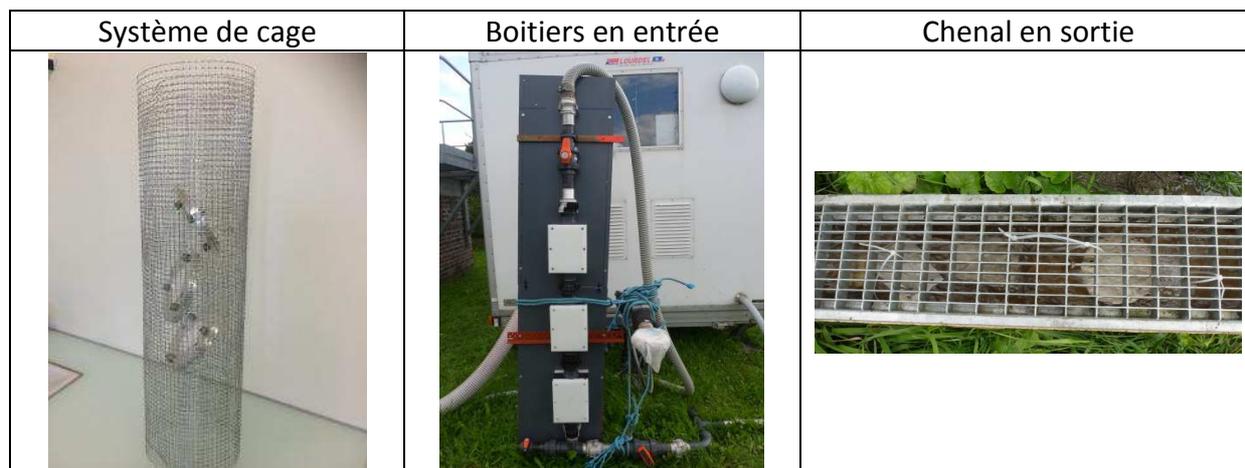
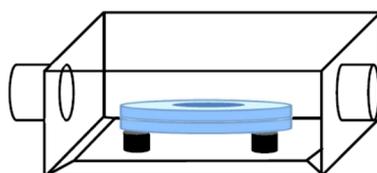


Figure 11 : Systèmes de déploiement des échantillonneurs passifs.

Le chenal disposé en sortie de station a été testé sur les premiers déploiements. Il est constitué d'un canal étroit et d'une grille permettant d'accrocher les capteurs. Un débit constant avec une vitesse de passage relativement élevée (environ $0,38 \text{ m s}^{-1}$) a été instauré en utilisant les eaux de sortie de la station mobile. L'utilisation de ce système a ensuite été abandonnée au profit de celle des boitiers (qui auront l'avantage de pouvoir se fixer directement sur la station).

Le système de boitiers (Figure 11 et 12) a été conçu pour offrir une vitesse de passage importante et constante assurant une turbulence suffisante afin de limiter la formation d'une couche limite de diffusion (ou en tout cas de la rendre constante). Ces boitiers ont également été pensés pour une manutention facile par les opérateurs lors des déploiements des stations mobiles de l'Agence de l'Eau, évitant notamment une mise à l'eau en rivière pouvant être périlleuse.



*Figure 12 : Schéma d'un boitier
(longueur 22 cm, largeur 17 cm, section de passage avec capteur $30,8 \text{ cm}^2$).*

Dans les boitiers, un débit de $0,53 \text{ L s}^{-1}$ (soit une vitesse d'environ $0,17 \text{ m s}^{-1}$) a été estimé en fin de campagne. Pour cela, le circuit d'eau a été débranché entre les boitiers et la station mobile et la quantité d'eau passant par cette partie du circuit a été estimée par pesée. Il serait néanmoins indispensable de compléter le système par un débitmètre avec mesure en continu (et enregistrement des valeurs) car cette première estimation a probablement une incertitude très importante.

III. Traitement des échantillons

III.1. Echantillons moyens d'eau

Lors de la campagne 2015, des prélèvements d'eau « moyens 24h » ont été réalisés grâce aux préleveurs automatiques des stations de mesures de l'Agence de l'Eau. Ces préleveurs programmables et réfrigérés ont été configurés pour obtenir des échantillons moyens de 24 h sur toute la durée du déploiement des capteurs. Ces échantillons d'eaux ont été récupérés régulièrement puis filtrés au laboratoire (0,7 µm, fibre de verre, Whatman). Une étape de préconcentration sur phase solide a été appliquée (SPE, Bond Elut Plexa, Agilent) à 1 L de solution. Après séchage sous flux d'air, les cartouches ont ensuite été extraites par un mélange de solvants de différentes polarités [5 mL d'acétonitrile ; 5 mL d'un mélange acétonitrile/méthanol (50/50 V/V) puis 5 mL de méthanol]. Le volume de solvant a été évaporé sous flux d'azote et l'extrait récupéré dans un mélange acétonitrile/méthanol (50/50 V/V) et dopé à 1 mg/L de caféine-*d9* (servant d'étalon interne pour l'analyse chromatographique). Le volume final a été fixé à 2 mL, soit un facteur de concentration de 500. Les extraits ont ensuite été conservés à -18 °C jusqu'à leur analyse.

III.2. Capteurs passifs

III.2. (i) Préparation

Les capteurs passifs ont été préparés au laboratoire la veille du déploiement (cf. détail de la procédure en annexe 1). Ils ont été emballés soigneusement dans des feuilles d'aluminium conservés au réfrigérateur (4°C) avant la mise en eau. Les systèmes de cages à immerger dans la rivière ont quant à eux été préparés le jour de déploiement.

III.2. (ii) Récupération et traitement au laboratoire

Après exposition, les capteurs ont été récupérés dans des feuilles d'aluminium et les systèmes de cages dans des sachets plastiques pour ouverture au laboratoire. Après ouverture, l'adsorbant a été récupéré (dans les 24h suivants le retrait) dans des cartouches vides (type SPE) préalablement tarées et munies de frittés. Ces cartouches ont ensuite été emballées individuellement et conservées soigneusement au congélateur (-18°C) avant élution. Lors de leur traitement, ces cartouches ont subi les mêmes étapes que celles décrites précédemment pour les échantillons moyens d'eau.

Les chemcatchers ont été traités de la même manière que l'adsorbant des POCIS (Annexe 1).

III.2. (iii) Analyse des pesticides

- Analyses par GC-MS

Les extraits ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse (ThermoScientific Trace 1300) couplée à un spectromètre de masse quadripolaire (ThermoScientific ISQ-LT). Les conditions analytiques utilisées sont détaillées dans le tableau 4.

Tableau 4 : conditions d'analyse par GC-MS.

Injection	1 µL en mode splitless à 280°C
Gaz vecteur	Hélium à 1 mL min ⁻¹
Colonne	Colonne de garde en silice fondue désactivée Agilent (5 m x 0,25 mm) + ThermoScientific TraceGold TG-35MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
Programmation en température	60°C (1 min) 10°C min ⁻¹ jusque 180°C 5°C min ⁻¹ jusque 290°C (5 min)
Ligne de transfert	290°C
Spectromètre de masse	Ionisation par impact électronique (70 eV) à 250°C

Les paramètres d'identification et de quantification des analytes d'intérêt sont détaillés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Paramètres utilisés pour l'identification et la détection des analytes par GC-MS.

Composés	Code SANDRE	Temps de rétention (min)	Ion de Quantification (m/z)	Ion de Confirmation 1 (m/z)	Ion de Confirmation 2 (m/z)
Isoproturon*	1208	8,85	146	161	128
Chlortoluron*	1136	9,30	132	167	104
Diuron*	1177	10,63	187	124	-
Metalaxyl	2987	20,33	206	132	160
Caféine-d9 (Etalon Interne)		20,50	203	88	115
Cyprodinil	1359	22,45	224	210	77
Penconazole	1762	22,62	159	248	161
Hexaconazole	1405	24,23	214	83	175
Cyproconazole**	1680	25,89 / 26,01	139	125	-
Tébuconazole	1694	28,31	125	250	70
Epoxiconazole	1744	29,43	192	138	165

Composés		Temps de rétention (min)	Ion de Quantification (m/z)	Ion de Confirmation 1 (m/z)	Ion de Confirmation 2 (m/z)
Hexachlorocyclopentadiène	2612	10,25	237	272	130
Hexachlorobenzène	1199	16,28	284	249	142
Gamma-hexacyclohexane (lindane)	1203	17,93	181	219	111
Heptachlore	1197	19,14	272	237	100
Aldrine	1103	20,20	263	293	66
Heptachlore epoxide	1748	22,22	353	263	237
gamma-Chlordane	1758	23,08	373	272	237
alpha-Chlordane	7010	23,44	373	272	237
Dieldrine	1173	24,64	263	279	79
Endrine	1181	25,77	263	209	281
Méthoxychlore	1511	30,21	227	152	274
EPTC	1182	10,81	128	86	189
Ethalfuraline	5757	14,28	276	316	-
Trifluraline	1289	14,35	306	264	290
Propachlore	1712	15,13	120	93	176
Phorate	1525	16,12	75	121	260
Déséthyl-atrazine	1108	16,38	172	145	187
Déisopropyl-atrazine	1109	16,50	173	145	158
Prometone	1711	16,95	168	183	210
Terbufos	1267	17,05	231	97	153
Propazine	1256	17,27	214	172	229
Atrazine	1107	17,46	200	215	-
Simazine	1263	17,63	201	173	186
Triallate	1281	17,64	86	128	268
Fonofos	1674	17,8	109	137	246
Acétochlore	1903	19,11	146	162	223
Diméthénamide	1678	19,20	154	203	230
Alachlore	1101	19,50	160	146	188
Métribuzine	1225	20,44	198	103	144
Métolachlore	1221	20,69	238	146	-
Chlorpyrifos	1083	20,97	197	314	-
Pendiméthaline	1234	22,15	252	191	281
Cyanazine	1137	22,68	68	172	225

**Urées substituées non-stables thermiquement, analysées en GC-MS sous la forme d'isocyanates (dégradation complète et répétable lors de l'injection). **Présence de deux diastéréoisomères (R,S).*

- Analyses par LC-MS

Les composés utilisés comme PRC (DIA-*d5* et caféine-*d3*) ont été quantifiés par LC-MS-MS (présence d'interférences gênant la quantification sur la méthode GC-MS). Ces analyses ont été sous-traitées à la plateforme d'analyse de l'Université de Lille 2 (CUMA : Centre Universitaire de Mesures et d'Analyses). Les composés listés ci-après ont également été quantifiés par cette plateforme d'analyses. Ces analyses ont permis d'abaisser les seuils de quantification pour ces molécules et de confirmer l'exactitude des méthodes employées grâce à l'intercomparaison des résultats. Liste des composés analysés : acétochlor, alachlor, atrazine, chlorpyrifos, cyanazine, déséthylatrazine, désisopropylatrazine, diméthénamide, EPTC, éthylfluraline, fonofos, métolachlor, métribuzine, pendiméthaline, phorate, prometone, propachlor, propazine, simazine, terbufos, triallate, trifluraline.

Les limites de quantification sont présentées en annexe 2.

Résultats

I. Molécules cibles

La concentration dans l'eau C_{eau} (aussi notée C_w ou C_{TWA} dans la littérature) a été calculée à partir de la formule suivante (Equation 2) en supposant que l'on se trouve en régime d'accumulation stationnaire :

$$C_{eau} = \frac{m_{POCIS}}{R_s t} \quad (\text{Eqn. 2})$$

Avec

C_{eau} (ou $C_{e(t)}$): concentration dans l'eau (ng L^{-1})

m_{POCIS} : masse de composé extraite du capteur (ng)

R_s : taux d'échantillonnage (L j^{-1})

t : temps d'exposition (j)

Pour cette étude, les taux d'échantillonnages (R_s) ont été extraits de la littérature. Le choix des molécules s'est fait en fonction des molécules présentes dans le bassin Artois-Picardie (Lotty, 2012), des capacités d'analyse du laboratoire mais aussi par rapport aux données de la littérature plus ou moins nombreuses en fonction des composés ou famille de composés. Par exemple, malgré la diminution progressive de l'occurrence des triazines, l'intérêt de les analyser dans le cadre de cette étude repose sur le fait que de nombreuses données ont été déjà publiées à leur sujet en utilisant des capteurs passifs. De plus, un screening a été réalisé sur les eaux de la Marque durant la première année de l'étude (échantillons moyens 24 h le 31 août et le 9 septembre 2014). Les molécules présentant les plus fortes concentrations et captées par les échantillonneurs passifs ont été ajoutées à la liste de molécules (exemple : métalaxyl et cyprodinil).

Ainsi plusieurs valeurs de taux d'échantillonnage ont été publiées pour une grande partie des molécules analysées et présentées ici. Il a été choisi d'utiliser les valeurs des publications de Poulier et al. (2014, 2015) qui étudient la possibilité de l'usage des POCIS dans le cadre de la DCE en collaboration avec l'Agence de l'Eau Adour-Garonne. Les capteurs sont identiques et les conditions d'étude relativement similaires aux nôtres. Pour les molécules non référencées dans cette étude, d'autres références bibliographiques ont été utilisées (Belles 2012, Morin et al. 2012 et Mazzella et al. 2010 ainsi que les références incluses dans ces documents) et une fourchette des valeurs recensées est également donnée (Tableau 6). Les limites de quantifications de nos analyses, des échantillons d'eau ainsi que l'estimation des limites de quantification des POCIS figurent dans l'annexe 2.

Tableau 6. Liste de molécules exploitées pour le calcul des concentrations à partir des POCIS et taux d'échantillonnage associés.

La pendiméthaline et le triallate n'ont pas de valeurs de R_s référencées dans la littérature ; le cyproconazole, cyprodynil, la diméthénamide et la métribuzine n'ont qu'une seule valeur disponible. (Les R_s publiés sont issus de Poulier et al. 2015, Belles 2012, Morin et al. 2012 et Mazzella et al. 2010 ainsi que des références incluses dans ces documents).

Molécules	Code SANDRE	R_s (L j ⁻¹) sélectionnés	R_s (L j ⁻¹) publiés
Atrazine	1107	0,283^a	0,04-0,28
Chlortoluron	1136	0,341^a	0,09-0,34
Cyproconazole	1680	0,316^a	-
Cyprodynil	1359	0,152^b	-
Déséthylatrazine	1108	0,305^a	0,06-0,305
Désisopropylatrazine	1109	0,149^a	0,025-0,22
Diméthénamide-P*	5617/1678	0,462^a	-
Epoxiconazole	1744	0,404^a	0,29-0,404
Isoproturon	1208	0,316^c	0,08-0,57
S-Métolachlore*	2974/1221	0,338^a	0,07-0,462
Métalaxyl-M*	2987/1706	0,264^c	0,113-0,264
Métribuzine	1225	0,168^d	-
Pendiméthaline	1234	Pas de R_s publiés	
Propachlore	1712	0,24	0,08-0,41
Propazine	1256	0,27	0,1-0,41
Simazine	1263	0,281^a	0,045-0,281
Tébuconazole	1694	0,351^a	0,24-0,351
Triallate	1281	Pas de R_s publiés	

^a Poulier et al., 2015

^b Thomatou et al. 2015, la valeur publiée (0,065 L j⁻¹) a été corrigée par rapport aux valeurs déterminées pour le métalaxyl par ces auteurs et par Ibrahim et al. 2007, respectivement (0,113 et 0,264 L j⁻¹).

^c Ibrahim et al., 2007

^d Morin et al., 2012

* Le métalaxyl, le métolachlore et la diméthamide peuvent être synthétisés sous deux formes dites énantiomères (même molécule mais avec un arrangement spatial différent pouvant engendrer des différences de réactivité). L'usage des deux formes en mélange a été interdit et seules les espèces actives sont dorénavant autorisées, respectivement le métalaxyl-M (ou méfénoxam-2987) le S-métolachlore (2974) et la diméthénamide-P (5617). Notre appareillage ne permet pas de différencier les deux énantiomères et il a été choisi dans cette étude de faire référence aux produits autorisés. Cependant, les valeurs de concentrations représentent potentiellement la somme des produits autorisés et interdits.

Les standards ayant été achetés en mélange, toutes les molécules présentes ont été analysées. Cependant, la pendiméthaline et le triallate n'ont pas de R_s valeurs déjà estimées dans la littérature et ces valeurs ont donc été calculées à partir des données expérimentales issues des échantillons moyens d'eau. Ce tableau indique également les limites de détection de la méthode analytique pour chacune des molécules (différence de plus de 20 % sur 4 réplicats pour les concentrations inférieures à cette limite). Les échantillons d'eau ayant subi une étape de préconcentration, cette valeur est à diviser par le facteur de concentration (500) pour obtenir la limite de détection dans l'eau. La limite de quantification des POCIS est obtenue en appliquant l'Eqn. 2. (Annexe 2)

Les molécules suivantes ont été analysées par GC-MS mais n'ont pas été détectées dans les échantillons d'eau ni dans les capteurs passifs : aldrine, a-chlordane, g-chlordane, dieldrine, difonate, dursban, endrine, EPTC, éthafluraline, heptachlore, heptachlore epoxide (Isomère B), hexachlorobenzène, hexachlorocyclopentadiène, lindane (gamma-cyclohexane) et méthoxychlore. L'époxiconazole a été quantifié dans quelques échantillons d'eau et POCIS ; l'hexaconazole a été détecté mais à des concentrations inférieures à la limite de quantification à la fois dans l'eau et les capteurs ; le penconazole a été quantifié dans seulement 2 échantillons (1 eau et 1 POCIS sur une période d'exposition différente) ; le diuron et l'acétochlor n'ont été quantifiés que dans les POCIS. Enfin, l'alachlore a été détecté à des concentrations inférieures à la limite de quantification seulement sur les POCIS (les résultats sont récapitulés dans le tableau en annexe 3).

II. Déploiement

Lors de ce projet, plusieurs déploiements sur le terrain ont été réalisés en même temps que les campagnes de mesures des stations automatiques de l'Agence de l'Eau sur la Marque dans le cadre du projet OPUR. Le tableau 7 résume les dates des campagnes et déploiements.

Tableau 7 : Déroulement des campagnes et déploiements sur le terrain

<i>Campagnes</i>	<i>Déploiements</i>	<i>Durée (jours)</i>	<i>Dates</i>
2014	<i>in situ, boitiers et chenal</i>	19	24 juillet -12 août
	<i>in situ, boitiers et chenal</i>	13	13 – 26 août
	<i>in situ, boitiers et chenal</i>	13	27 août – 9 septembre
2015	<i>In situ (3 sites : Amont, Aval , effluent STEU) et boitiers</i>	12	25 mars – 6 avril
	<i>In situ (1 site : Aval) et boitiers</i>	14	13 – 26 avril

II.1. Campagne 2014

La première campagne réalisée (3 déploiements : 24 juillet - 12 août / 13 août - 26 août / 27 août - 9 septembre 2014) a permis de révéler quelques problèmes techniques notamment dans l'usage des boitiers. En effet, il est nécessaire de brider le débit d'eau les traversant, les membranes ne résistant pas aux forts débits et vitesses de passage générés par le pompage. Ainsi, lors du premier déploiement de deux semaines, les membranes des 3 capteurs installés dans les boitiers n'ont pas résisté, malgré le débit restreint appliqué. En effet, celui-ci a été malencontreusement augmenté peu avant la fin du temps d'exposition et comme deux des membranes intérieures n'avaient pas de biofilm, la destruction était probablement récente. De plus lors de ce déploiement, beaucoup de végétaux sont passés dans la pompe et ont été arrêtés dans les boitiers (Figure 13). Lors des deux déploiements suivants les capteurs ont été récupérés intacts dans les boitiers ainsi que dans la rivière.



Figure 13 : Capteurs à l'ouverture des boitiers (Août 2014).

L'annexe 7 présente la comparaison des résultats issus des capteurs à deux prélèvements moyens 24 h effectués au cours des déploiements. Les résultats issus des POCIS sont du même ordre de grandeur que les résultats d'analyses de l'eau réalisés par le laboratoire en charge des analyses de suivi réglementaire de l'Agence de l'Eau.

II.2. Campagne 2015

Deux déploiements ont eu lieu lors de la campagne de 2015 pour lesquelles des capteurs ont été installés directement dans la Marque et dans les boitiers. Des prélèvements d'eau moyens 24 h ont été réalisés tout au long du déploiement des capteurs afin de pouvoir comparer les méthodes de mesures. Pour le premier déploiement (comparaison POCIS/prélèvements moyens d'eau), trois sites ont été sélectionnés de l'amont vers l'aval : le premier à Tressin (POCIS *in situ* et prélèvements moyens d'eau), le second sur l'effluent de la sortie de la station d'épuration (POCIS *in situ*) et le dernier à Hem (POCIS *in situ* et dans les boitiers et prélèvement moyens d'eau). Lors du second déploiement (étalonnage des POCIS), une cinétique a été réalisée sur le site de Hem avec le déploiement de 10 capteurs *in situ* qui ont été retirés au fur et à mesure. De plus, 3 capteurs ont été installés sur la période de déploiement dans les boitiers et des prélèvements moyens d'eau ont été réalisés.

III. Comparaison des concentrations issues des POCIS aux concentrations de référence (prélèvements moyens d'eau)

Pour le déploiement du 25 mars au 06 avril 2015, des échantillons moyens ont été récupérés régulièrement à la station mobile, et traités au laboratoire. Pour les analyses présentées ici, les échantillons moyens 24, 48 ou 72 h sont représentés par des barres bleues (Figure 14). La concentration des échantillons moyens est considérée comme celle de référence. Ainsi, les capteurs (déployés *in situ* et dans les boitiers) ont été récupérés après 12 jours d'exposition et les résultats sont présentés sous forme de barres en pointillés sur l'ensemble des graphiques de la Figure 14. Les résultats de l'ensemble des molécules et des sites de Hem et Tressin sont présentés en annexes 4 et 5. La température moyenne de l'eau sur la période était de 8,9 et 9,9 °C respectivement sur les sites de Tressin et Hem.

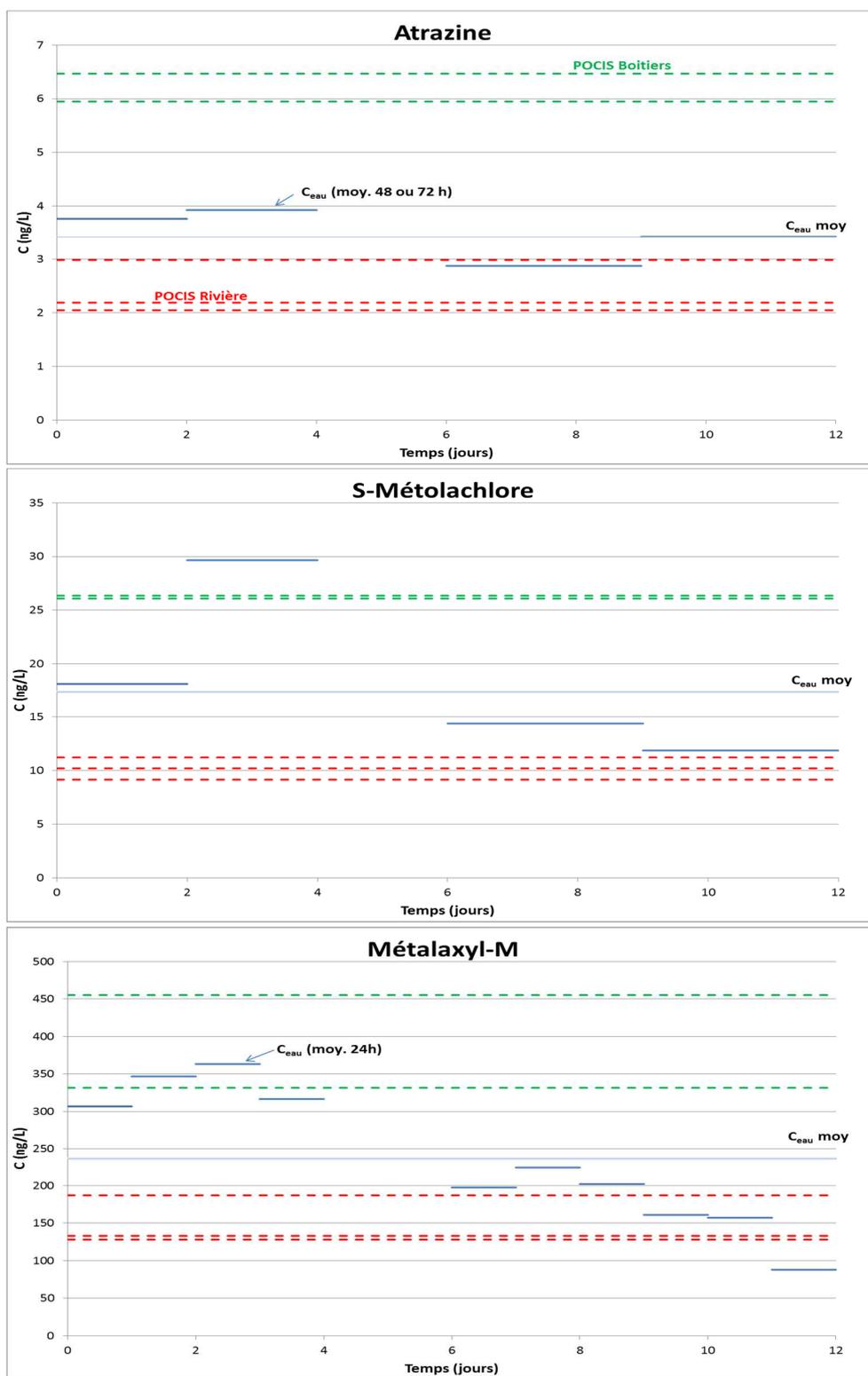


Figure 14 : Représentation des concentrations moyennes dans l'eau et calculées à partir des capteurs passifs - déploiement sur le site de Hem du 25 mars au 6 avril 2015. Les résultats de l'ensemble des molécules et ceux obtenus sur le site de Tressin sont présentés en annexes 4 et 5.

Pour les molécules présentées Figure 14, les teneurs en pesticides varient dans une gamme allant du ng L^{-1} à la centaine de ng L^{-1} . Par contre, sur 12 jours, les variations de concentration par pesticide varient au maximum d'un facteur 3. Les résultats montrent également que les concentrations en pesticides calculées à partir des capteurs passifs sont du même ordre de grandeur que celles retrouvées dans l'eau. Il apparaît d'ores et déjà pour un même R_s , une différence dans l'accumulation des composés entre les capteurs disposés dans les boîtiers et ceux déployés dans la rivière, l'accumulation en boîtier étant plus forte grâce à la présence d'un régime plus turbulent. Ces résultats montrent clairement que le point le plus délicat est la valeur du taux d'échantillonnage qui varie notamment en fonction de la turbulence, de la température et de l'encrassement des membranes. Pour illustrer cet aspect, les concentrations pour les sous-produits de dégradation de l'atrazine sont présentés Figure 15 pour différentes valeurs de R_s trouvés dans la littérature.

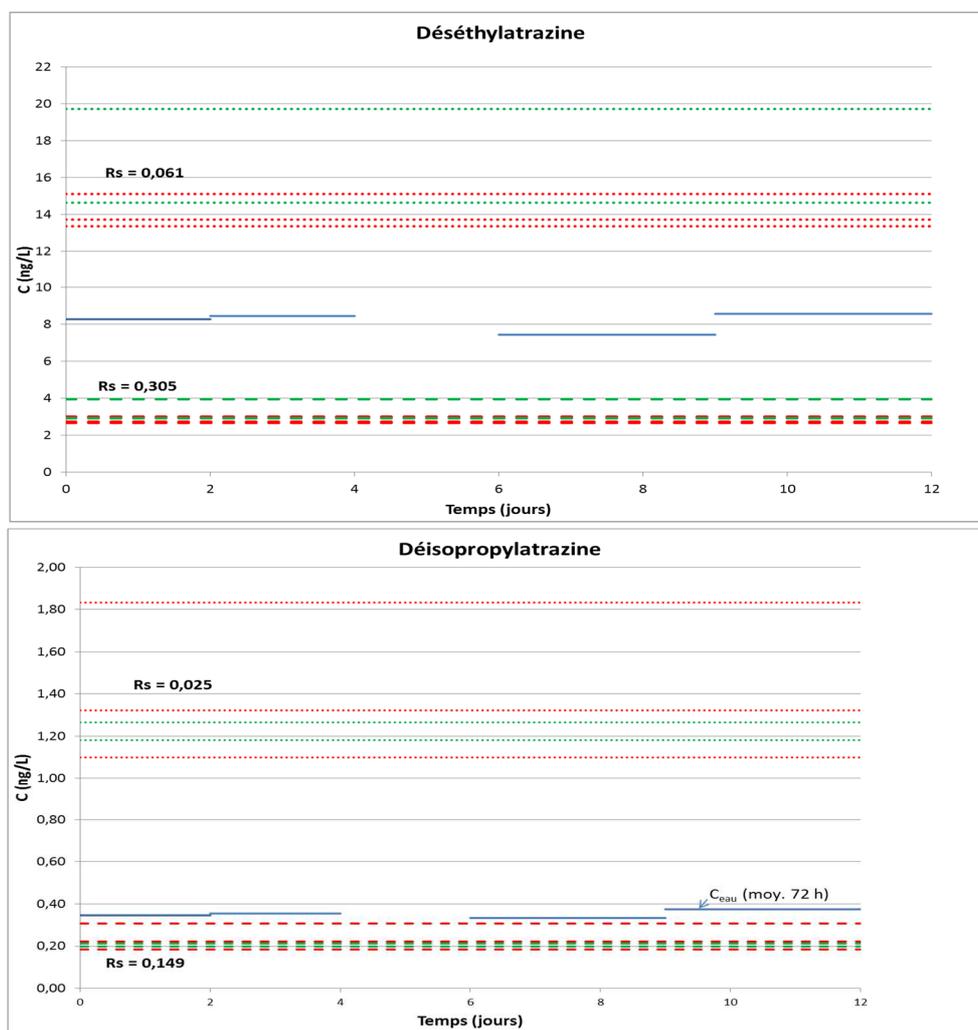


Figure 15 : Etendue des concentrations estimées par POCIS avec les valeurs de R_s issues de la littérature pour les déséthylatrazine ($R_s = 0,061$ et $0,305 \text{Lj}^{-1}$) et désisopropylatrazine ($R_s = 0,025$ et $0,149 \text{Lj}^{-1}$) (Respectivement Mazzella et al. 2010 et Poulier et al. 2015). Rouge : POCIS exposés dans la rivière ; vert : POCIS exposés dans les boîtiers.

Pour les sous-produits de l'atrazine, à savoir la déisopropylatrazine (DIA) et la déséthylatrazine (DEA), l'application des R_s initialement sélectionnés (Poulier et al. 2015) conduit à une sous-estimation systématique des concentrations par rapport à la méthode conventionnelle de prélèvement. Les valeurs des taux d'échantillonnage données dans la littérature montrent pour ces molécules de grandes variations, notamment entre les valeurs obtenues en laboratoire et celles obtenues *in situ*. Un calcul des concentrations avec les valeurs de R_s les plus petites (Mazzella et al. 2010, Tableau 3) montre l'étendue possible des valeurs estimées à partir des POCIS avec les taux d'échantillonnage disponibles (Figure 15, droites en pointillés fins). Ainsi, dans le cas des valeurs de R_s estimées *in situ* par Mazzella et al. (2010), (respectivement 5 et 6 fois inférieures à celles utilisés initialement pour la DEA et DIA) les concentrations évaluées par POCIS sont alors clairement surestimées.

Afin de rendre compte des résultats pour l'ensemble des molécules, la figure 16 présente les concentrations dans l'eau en fonction de celles obtenues à partir des capteurs et des valeurs de taux d'échantillonnage sélectionnées dans la littérature. La droite insérée sur ce graphique a une pente de 1. Sont regroupées les valeurs obtenues sur les sites de Tressin (capteurs exposés dans la rivière) et Hem (rivière et boitiers). Les valeurs issues des capteurs exposés 14 jours lors de l'expérience de cinétique (décrite section IV) et les concentrations correspondantes dans l'eau sont également insérées.

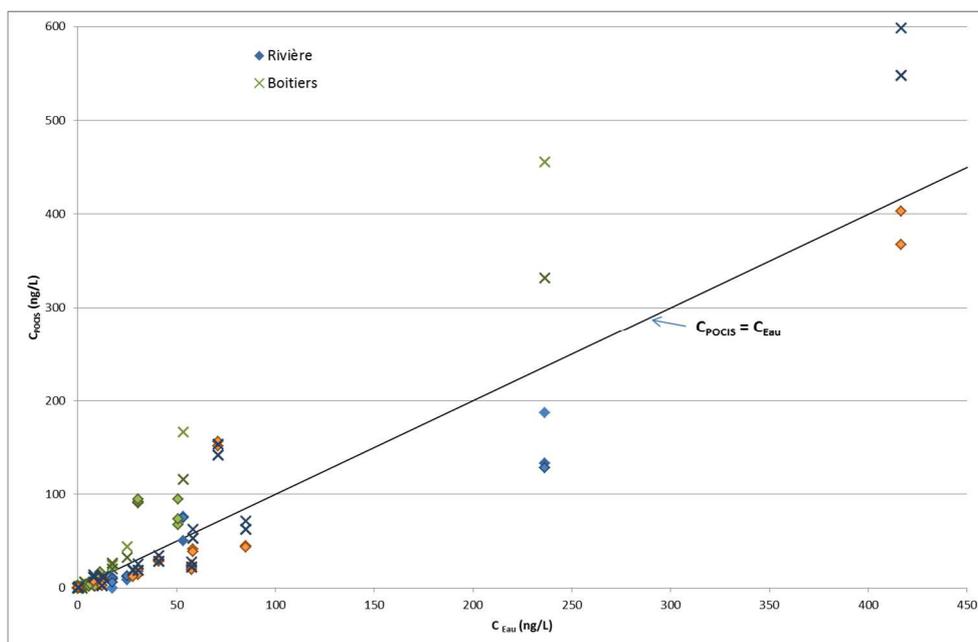


Figure 16 : *Corrélation entre les concentrations obtenues par échantillonnage moyen d'eau (moyenne des échantillons moyens sur la durée d'exposition) et les capteurs passifs exposés sur les différents sites dans la rivière ou dans les boitiers.*

L'écart moyen par rapport à la concentration de référence est de - 35 %. Cet écart va de l'absence de quantification dans un capteur ($C_{POCIS} < LQ$) malgré la quantification de la molécule dans l'eau (ces cas sont rencontrés pour des valeurs proches de la limite de quantification) jusqu'à une surestimation de 300 %. Les limites de quantification sur POCIS dans nos conditions expérimentales étant pour la plupart des molécules inférieures à celle sur eau, l'absence de quantification sur POCIS

n'apparaît que ponctuellement pour un des capteurs mais jamais pour l'ensemble des répliqués. La plus forte accumulation des pesticides dans les POCIS insérés dans les boîtiers est également visible sur la Figure 16, avec un écart particulièrement marqué pour le Métalaxyl-M (240 ng L⁻¹ sur POCIS *in situ* contre 420 ng L⁻¹ sur POCIS boîtier).

Afin d'éviter un biais d'interprétation lié aux différences de conditions expérimentales entre l'exposition dans la rivière et les boîtiers, la Figure 17 présente les mêmes résultats pour les données issues des capteurs en rivière. La corrélation entre les concentrations des échantillons d'eau et celles issues des capteurs est relativement bonne ($R^2 = 0,89$). La pente de la droite montre qu'il existe une sous-estimation globale des résultats (0,84 au lieu de la valeur 1 visée). Ceci peut en partie s'expliquer par la relative mauvaise adéquation des R_s de la littérature avec nos conditions expérimentales. En effet, les taux d'échantillonnage issus de l'étude de Poulier et al. (2015) sont généralement les plus forts rencontrés dans la littérature. Au contraire, la pente reliant les concentrations dans l'eau et les POCIS exposés dans les boîtiers est d'environ 1,5 montrant que l'accumulation est significativement plus forte dans les boîtiers et que les taux d'accumulation propre à ce dispositif seraient à définir.

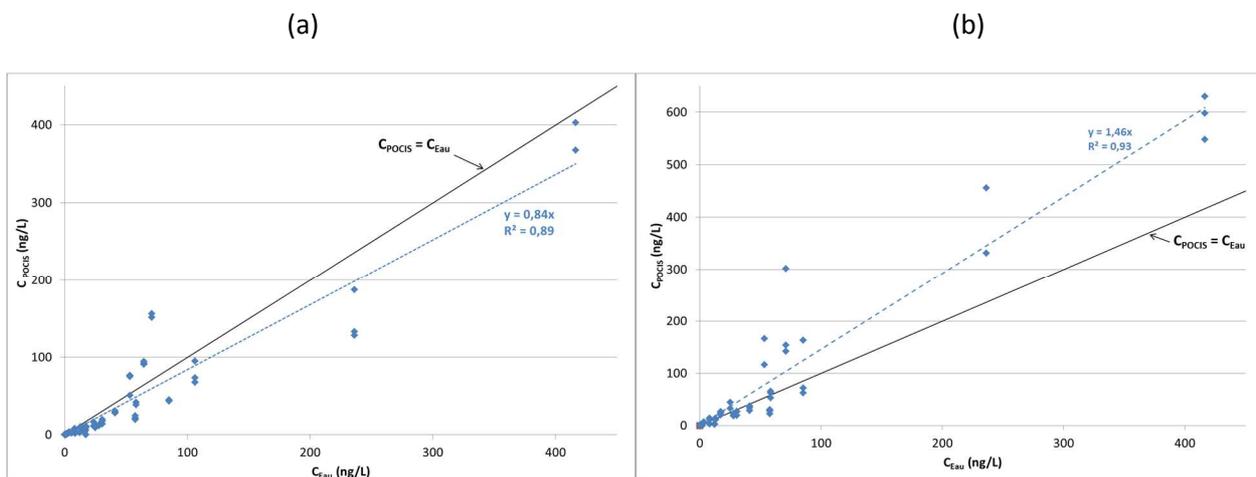
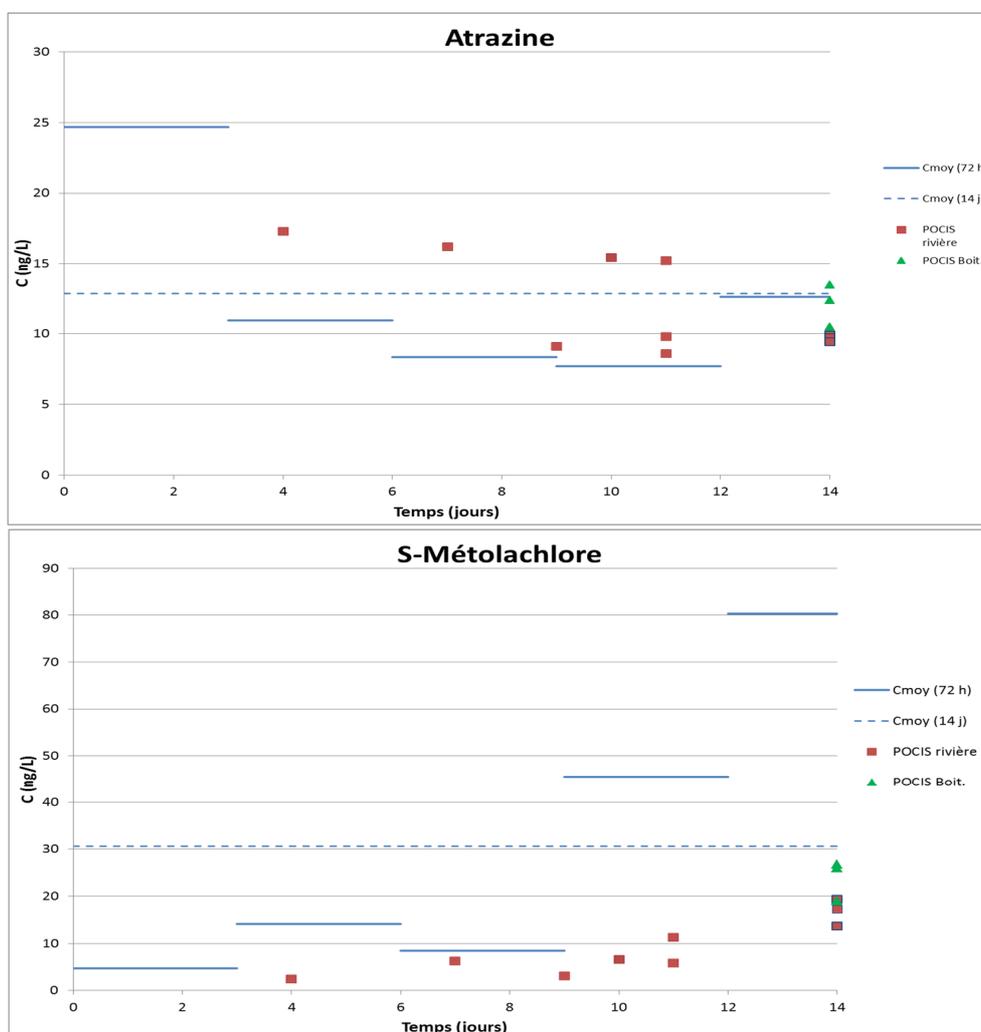


Figure 17 : *Corrélation entre les concentrations obtenues par l'échantillonnage moyen d'eau (moyenne des échantillons moyens sur la durée d'exposition) et les capteurs passifs exposés sur les différents sites dans la rivière(a) ou dans les boîtiers (b).*

Par ailleurs, il est à noter que pour des concentrations inférieures à 100 ng L⁻¹, les coefficients de régression recalculés ne sont respectivement que de 0,85 et 0,65 pour les POCIS exposés dans la rivière et dans les boîtiers. Ainsi, les quelques points de concentrations supérieures à 100 ng L⁻¹ augmentent fortement le coefficient de régression.

IV. Déploiement du 13 au 26 avril 2015 - Etalonnage des capteurs

De la même manière que précédemment, des comparaisons entre les concentrations dans les échantillons moyens d'eau et celles issues des capteurs ont été effectuées à partir de 10 POCIS disposés dans la rivière et retirés au fur et à mesure pendant les deux semaines d'expérience. Trois autres POCIS ont également été insérés dans les boîtiers pendant tout le temps de l'expérience. Ce type de suivi cinétique est généralement mené en laboratoire pour la détermination des taux d'échantillonnage. Les résultats de cette expérience sont présentés Figure 18, pour plus de lisibilité, les résultats issus des POCIS sont représentés cette fois par des points au jour de retrait, même si ceux-ci représentent une valeur intégrée sur toute la durée d'exposition. Les échantillons « 72h » sont issus du regroupement d'extraits d'échantillons moyens d'eau 24h. La droite en pointillés représente la moyenne calculée issus des différents échantillons d'eau sur la durée totale de l'expérience. La température moyenne de l'eau sur la période était de 13,3 et 14,3 °C respectivement sur les sites de Tressin et Hem.



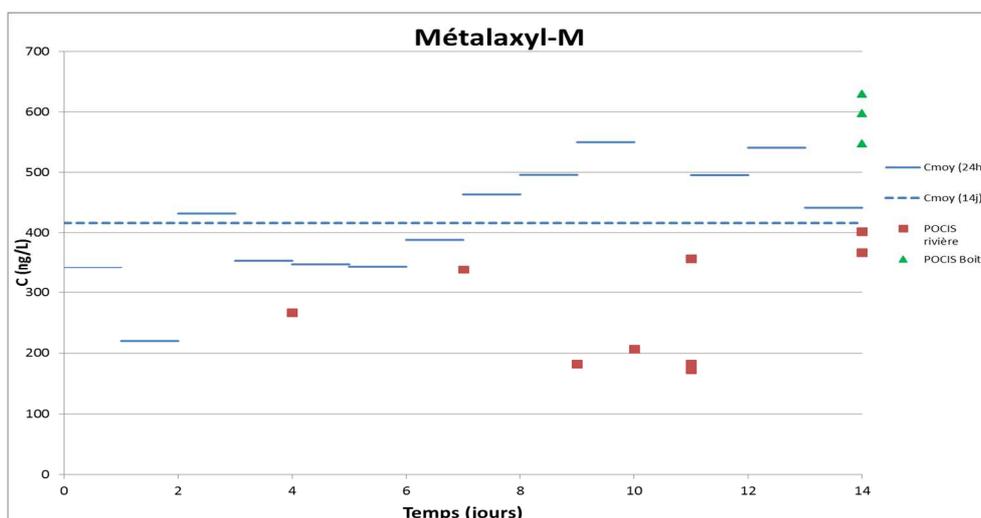


Figure 18 : Représentation des concentrations moyennes dans l'eau (barres bleues) et calculées à partir des capteurs passifs [points rouges (rivière) et verts (boitiers) représentant les concentrations moyennes depuis le début d'exposition jusqu'au jour de retrait]. Déploiement sur le site de Hem du 13 au 26 Avril 2015. Les résultats de l'ensemble des molécules sont présentés en annexe 6.

Ces résultats montrent que :

- La plupart des concentrations après 14 jours d'exposition sont proches entre les POCIS et les échantillons moyens ;
- Les concentrations du S-métolachlore et de la diméthénamide (Annexe 6) évaluées par les POCIS sont en deçà de celles évaluées à partir des échantillons moyens d'eau. Néanmoins, les capteurs mettent bien en évidence la présence plus importante du composé à partir du 10^{ème} jour d'exposition. Ils semblent ne pas avoir été en mesure d'intégrer l'intégralité de l'augmentation soudaine ;
- De même, les concentrations en Métalaxyl-M évaluées par les POCIS sont en dessous des niveaux de concentration relevés dans l'eau jusqu'à 11 jours d'exposition. Ce résultat est étonnant puisque le taux d'échantillonnage sélectionné représente correctement les résultats de la précédente exposition. Les niveaux élevés de concentrations par rapport aux autres molécules permettent peut être de souligner un « retard » d'accumulation au niveau de l'adsorbant.
- L'application des R_s alternatifs estimés à partir d'étude de terrain (Mazzella et al., 2010) donne une estimation correcte de la concentration de la déséthylatrazine mais surestime à nouveau la concentration de la déisopropylatrazine. Les résultats sur ces molécules sont relativement dispersés (Annexe 6).

L'obtention du taux d'échantillonnage d'une molécule s'obtient par la pente reliant $m_{\text{POCIS}}/C_{\text{Eau}} = f(t)$ (Eq 2). Mais le tracé de cette équation avec les valeurs expérimentales des différentes molécules ne permet pas de déterminer précisément les taux d'échantillonnage pour chacune des molécules (Tableau 8). Le coefficient de régression maximal a été obtenu pour l'atrazine ($R^2 = 0.66$) (Figure 19). La valeur de $R_s = 0,24 \text{ L j}^{-1}$ est ici très proche de celles de Poulhier et al. (2015) ($0,283 \text{ L j}^{-1}$) et est égale à celle de Mazzella et al. (2010).

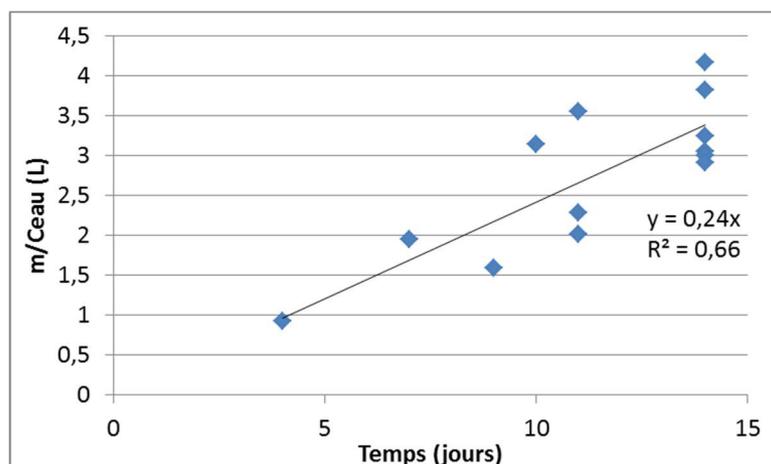


Figure 19 : Détermination du taux d'accumulation de l'atrazine par les POCIS à partir de l'expérience de cinétique.

Tableau 8 : Détermination des valeurs de R_s à partir de l'expérience de cinétique (sélection des molécules présentant un $R^2 > 0,5$).

Composés	R_s ($L j^{-1}$)	R_s littérature ($L j^{-1}$)
Atrazine	0,24 ($R^2 = 0,66$)	0,04-0,28
Metalaxyl-M	0,12 ($R^2 = 0,54$)	0,113-0,26
S-Metolachlor	0,20 ($R^2 = 0,58$)	0,07-0,462
Simazine	0,22 ($R^2 = 0,58$)	0,045-0,281

De façon générale, les taux d'échantillonnage déterminés en laboratoire sont effectués en conditions contrôlées avec des concentrations constantes et relativement fortes en pesticides (Fauvelle et al. 2012, Harman et al. 2012). D'autres travaux font état de détermination des valeurs de R_s à partir d'expériences sur site. Par exemple, Moschet et al. (2015) ont évalué des taux d'échantillonnage *in situ* sur des échantillonneurs de type Chemcatcher, en reliant les concentrations dans l'eau et les données issues des capteurs déployés pendant 2 semaines sur différents sites. Les auteurs ont fixé comme conditions à la détermination des R_s : (i) plus de 10 quantifications dans les eaux et les capteurs ; (ii) des concentrations dans l'eau différentes de plus d'un facteur 3 pour obtenir une bonne distribution ; et (iii) la détection des substances dans au minimum deux sites différents. En effet, pour obtenir une meilleure représentativité des valeurs de R_s , la répétition des expositions avec collecte d'échantillons moyens sur différents sites se révèle très importante. De plus, il est préférable de déterminer les taux d'échantillonnage qu'à partir de capteurs exposés suffisamment longtemps et sur la même durée.

Pour la pendiméthaline et le triallate qui n'ont pas de données de taux d'échantillonnage disponibles dans la littérature, les régressions linéaires à partir des données de l'expérience cinétique n'offrent pas de corrélation suffisante pour la détermination précise des R_s . Néanmoins une approximation a été réalisée à partir des résultats de la Figure 15 – Annexe 4 (Tableau 9) ; ces valeurs de R_s déduits sont à titre d'exemple utilisées pour décrire les données cinétiques (Figure 20).

Tableau 9 : Taux d'échantillonnage estimés à partir des données de la Figure 6.

Molécules	Taux d'échantillonnage R_s ($L j^{-1}$)
Pendiméthaline	0,267
Triallate	0,362

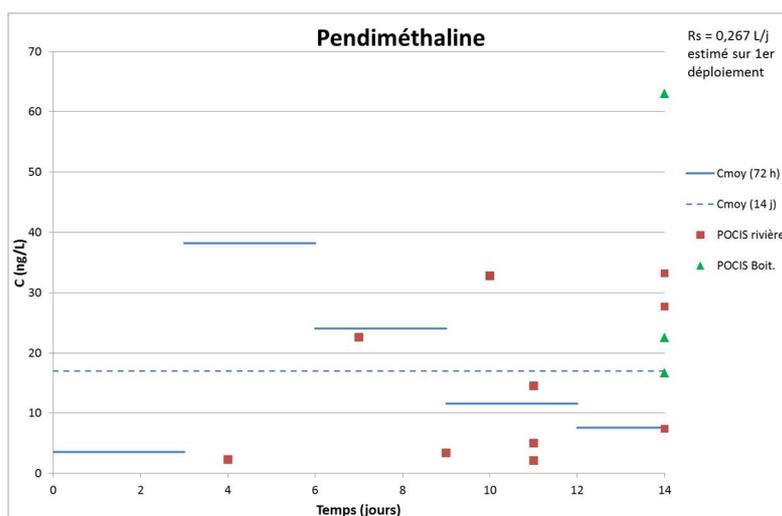


Figure 20 : Exploitation des données de cinétique grâce à l'estimation des taux d'échantillonnage avec les résultats du déploiement de 12 jours.

D'après ces résultats, les estimations des taux d'échantillonnage à partir des résultats de la Figure 15 (Annexe 4) semblent être relativement correctes pour estimer les concentrations issues des capteurs lors du nouveau déploiement (Figure 20). On note cependant une plus grande dispersion des résultats issus des capteurs qui n'est pas liée à cette estimation mais qui est peut être dépendante du type de molécule et de l'analyse (certaines concentrations étaient inférieures au premier point de la gamme d'étalonnage). Concernant le triallate, l'allure du graphique est la même (Annexe 6), mais les concentrations relevées sont plus faibles et proches de la limite de détection de notre méthode.

Enfin, il est à noter que pour l'expérience cinétique (Figure 18), les différences entre les valeurs des capteurs exposés dans la rivière et celles des capteurs exposés dans les boîtiers sont moins grandes. Le système ne disposant pas de débitmètre, l'exacte reproduction des vitesses n'a peut-être pas été réalisée. De plus d'autres facteurs comme la plus forte présence de végétaux (1^{ère} exposition) ou de limons (2^{ème} exposition) ou encore la température de l'eau peuvent entrer en jeu et modifier les conditions d'accumulation.

V. Dispositifs d'exposition

Lors de cette étude, trois modes d'exposition ont été employés. Ainsi, les capteurs ont été directement exposés dans la rivière, dans les boitiers et enfin dans un chenal à la sortie de la station mobile de l'Agence de l'Eau (Figure 11). Il n'a pas été fait de tests sur la pollution due au rejet de la station, puisque les réactifs rejetés sont en quantité très limitées et les méthodes d'analyses chromatographiques permettent de s'affranchir de la plupart des interférences de la matrice.

Le système de boitiers et le chenal ont été conçus pour avoir une vitesse de passage importante et constante assurant une turbulence suffisante afin de limiter la formation d'une couche limite de diffusion (ou en tout cas de la rendre constante).

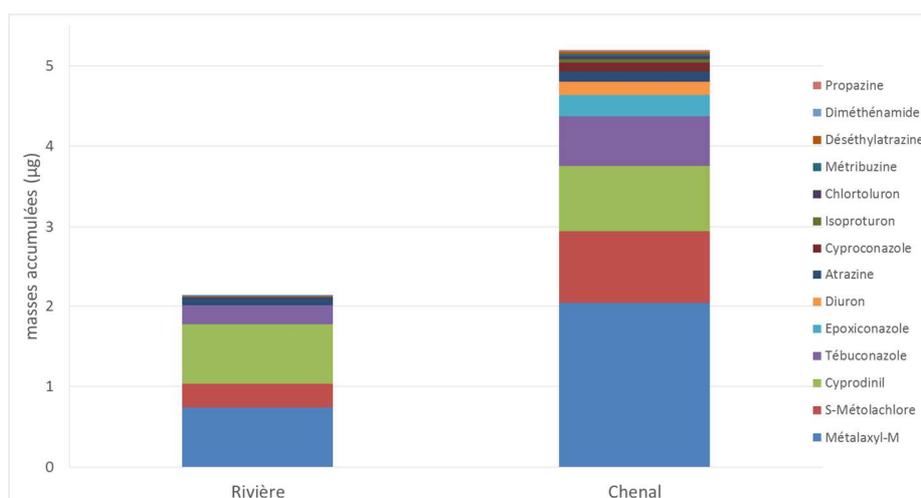


Figure 21 : Masses accumulées sur les POCIS disposés dans la rivière (moyenne de 3 capteurs) et dans le chenal de sortie (moyenne de 2 capteurs). Exposition du 13 au 26 août 2014.

D'après la Figure 21, les capteurs installés à cette période dans le chenal ont beaucoup plus accumulés de composés, à la fois en quantité et en nombre de molécules. En effet, 14 molécules ont été quantifiées dans les capteurs exposés dans le chenal et seulement 7 pour ceux dans la rivière. De plus les quantités accumulées sont en moyenne doublées. Par contre lors de cette exposition, la masse accumulée sur cette période par les boitiers a été inférieure à celle obtenue en rivière (somme de 1,2 µg/L). La plus faible accumulation dans les boitiers n'a été observée que cette fois, certainement due à une réduction du débit plus importante. Une autre comparaison a montré une accumulation moins forte dans le chenal par rapport à la rivière. Nous pouvons toutefois d'après les différents résultats présentés précédemment classer l'accumulation potentielle pour les différents dispositifs dans l'ordre suivant (si la configuration et/ou les débits sont optimisés) : Rivière < Boitier < Chenal de sortie. En effet, l'augmentation de la turbulence à la surface des capteurs améliore les taux d'échantillonnage. Il apparaît donc que la turbulence à la surface de ceux positionnés dans le chenal est supérieure à celle des boitiers. Ceci doit être dû à la réduction du débit dans les boitiers pour conserver l'intégrité des membranes, alors que l'ensemble du débit passe dans le chenal soit une vitesse d'environ 0,38 m s⁻¹, approximativement deux fois supérieure à celle estimée dans les boitiers (0,17 m s⁻¹).

Concernant la représentativité du milieu par les capteurs, il est nécessaire de se référer à des taux d'accumulation qui seraient déterminés dans les mêmes conditions. A l'heure actuelle la plupart des études mènent des calibrations en laboratoire (réacteurs avec pales d'agitation, parfois à deux vitesses différentes (Mazzella, 2010 ; Belles, 2012 ; Fauvelle, 2012 ; Poulier et al. 2014) mais les taux déterminés *in situ* s'avèrent souvent être inférieurs à ceux issus des tests en laboratoire. Néanmoins, l'étude de l'influence du débit a été réalisée par Li et al. (2010) à l'aide d'un pilote alimenté par de l'eau de rivière permettant d'obtenir de fortes vitesses de passage et de les faire varier. Ils ont observé que de 2,6 à 37 cm s⁻¹ les taux d'accumulation sont doublés. Le même facteur est retrouvé ici sur cette expérience entre l'exposition dans le chenal et la rivière.

Ainsi, pour garantir la représentativité des résultats obtenus par POCIS par rapport aux concentrations rencontrées dans le milieu, il faudrait procéder à l'étalonnage des dispositifs. Pour cela des expériences avec comparaison entre POCIS et échantillons moyens devront être mis en place (comme ce qui a été initié dans cette étude). Il serait également intéressant de s'assurer de la reproductibilité entre différents milieux et d'intégrer l'effet de la température. Par ailleurs la mise en place d'un débitmètre ou compteur sur le circuit des boîtiers serait nécessaire pour contrôler précisément le débit appliqué et ainsi gagner en reproductibilité.

VI. Approche PRC

Deux PRC ont été utilisés dans cette étude : la déisopropylatrazine-*d5* qui est la molécule la plus utilisée pour cet usage et la caféine-*d3* proposée par Belles (2012).

Pour la correction des taux d'échantillonnage *in-situ*, il est préconisé d'avoir une désorption de 20 à 80 % de la quantité initialement présente sur l'adsorbant. Dans notre cas, les quantités de deisopropylartrazine-*d5* désorbées ont été bien supérieures pour la plupart des échantillons (de l'ordre de 95 %). Par comparaison avec des données de R_s calibrées au laboratoire des molécules cibles et de la DIA-*d5* (Mazzella, 2010), l'introduction de la correction par la désorption du PRC entraîne la diminution des concentrations calculées, ce qui ne va pas dans le sens d'une amélioration des résultats puisque ceux-ci globalement sous-estiment les concentrations du milieu.

Par contre, les résultats sont cohérents avec les différences de turbulence, puisque la désorption des PRC dans les boîtiers est nettement supérieure à celle des capteurs exposés dans la rivière entraînant même parfois des quantités restantes sur les POCIS inférieures à la limite de quantification. Concernant la caféine-*d3*, peu d'échantillons sont au-dessous de 80 % de désorption, et ne permettent pas de conclure sur l'intérêt de l'usage de cette molécule comme PRC. De plus peu de références sont disponibles dans la littérature sur l'usage de cette molécule.

Enfin, peu de nouvelles références traite de l'usage de PRC, cet usage étant par ailleurs débattu (Harman et al. 2012), plus d'informations et de connaissances seraient nécessaires pour la généralisation de cette méthode.

VII. Chemcatchers

Quelques capteurs passifs de type Chemcatchers ont été testés en parallèle des déploiements de POCIS. La Figure 22 présente les résultats d'accumulation dans un POCIS et deux Chemcatchers ayant chacun un type de membrane adsorbante différente.

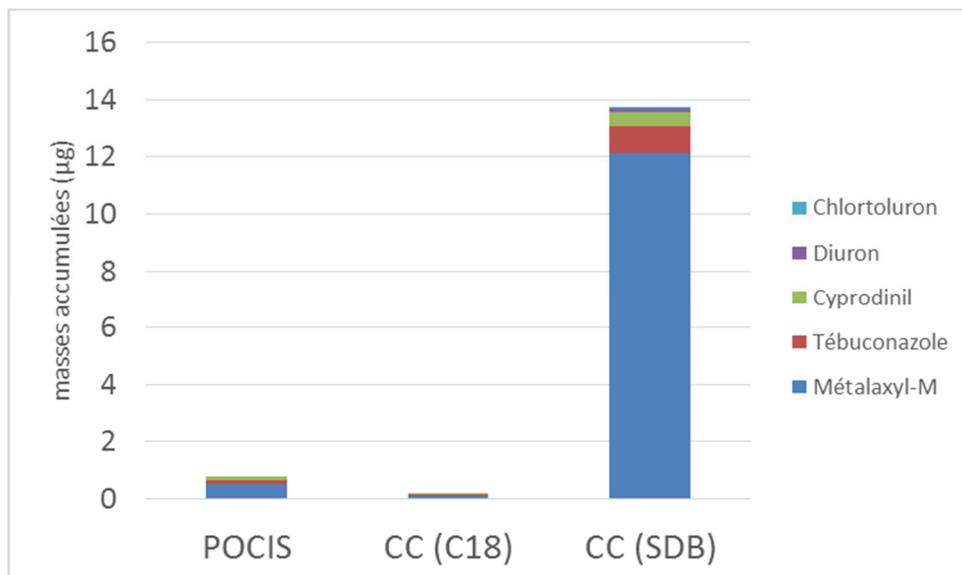


Figure 22 : Masses accumulées sur les capteurs passifs de type POCIS et Chemcatchers (membrane C18 ou SDB) déployés dans le chenal du 27 août au 9 septembre 2014.

D'après la Figure 22, l'accumulation est très faible sur la membrane de type C18 (Empore, 3M) qui vise des composés plus apolaires. Par ailleurs, l'accumulation dans le chemcatcher muni d'une membrane SDB-RPS (CC-SDB, styrène-dinylbenzène sulfoné, Empore, 3M) est supérieure à celle obtenue par le POCIS. Ce résultat est surprenant, car les valeurs R_s disponibles dans la littérature pour les CC-SDB sont généralement plus faibles que pour les POCIS, notamment car la surface d'exposition est plus faible. Moschet et al. (2015) ont publié 88 valeurs de R_s déterminées *in situ* qui sont pour 90 % compris entre 0,01 et 0,1 L j⁻¹, le maximum étant de 0,4 L j⁻¹. Il est à noter par contre que l'accumulation observée dans le POCIS était inférieure à celle de la rivière contrairement aux autres comparaisons ; l'hydrodynamique au sein du chenal semble pouvoir varier fortement. Néanmoins l'accumulation dans le CC-SDB reste supérieure à celles des POCIS exposés dans la rivière (env. 2,8 µg).

Le chemcatcher est un outil prometteur et de nombreuses publications notamment sur des études de terrain ont été publiées très récemment (Moschet et al. 2015, Charriau et al. 2016, Lissalde et al. 2016). Le grand intérêt de ce capteur réside dans sa facilité de manutention, l'adsorbant sous forme de membrane permettant d'être inséré et repris très facilement par n'importe quel opérateur sur le terrain. A l'opposé, pour les POCIS, il faut peser avec précision la poudre déposée, sa récupération étant également une étape délicate. Pour les CC-SDB, de plus en plus de valeurs de R_s sont disponibles dans la littérature (Moschet et al. 2015, Vermeirssen et al. 2008, 2012), par contre, Vermeirssen et al. (2008) ont montré que la phase d'accumulation linéaire pouvait être très restreinte (1 à 5 jours pour le mécoprop et le sulfaméthoxazole).

Enfin, lors de cette étude, des disques de type HLB (Horizon technology) ont également été testés. Cette phase adsorbante supportée a l'intérêt d'être la même que celle des POCIS. Malheureusement, le support se désagrège pendant la phase de traitement au laboratoire et les quantités analysées sont très faibles (toutes inférieures aux limites de quantification).

VIII. Influence de la station d'épuration

Lors de la phase de déploiement simultané sur les sites de Tressin et Hem, des capteurs supplémentaires ont été disposés à la sortie de l'effluent de la station d'épuration de Villeneuve d'Ascq (STEU de 170 000 EqH) se situant entre les deux sites. Un exemple d'enrichissement de la rivière par les eaux de la station d'épuration est présenté en Figure 23.

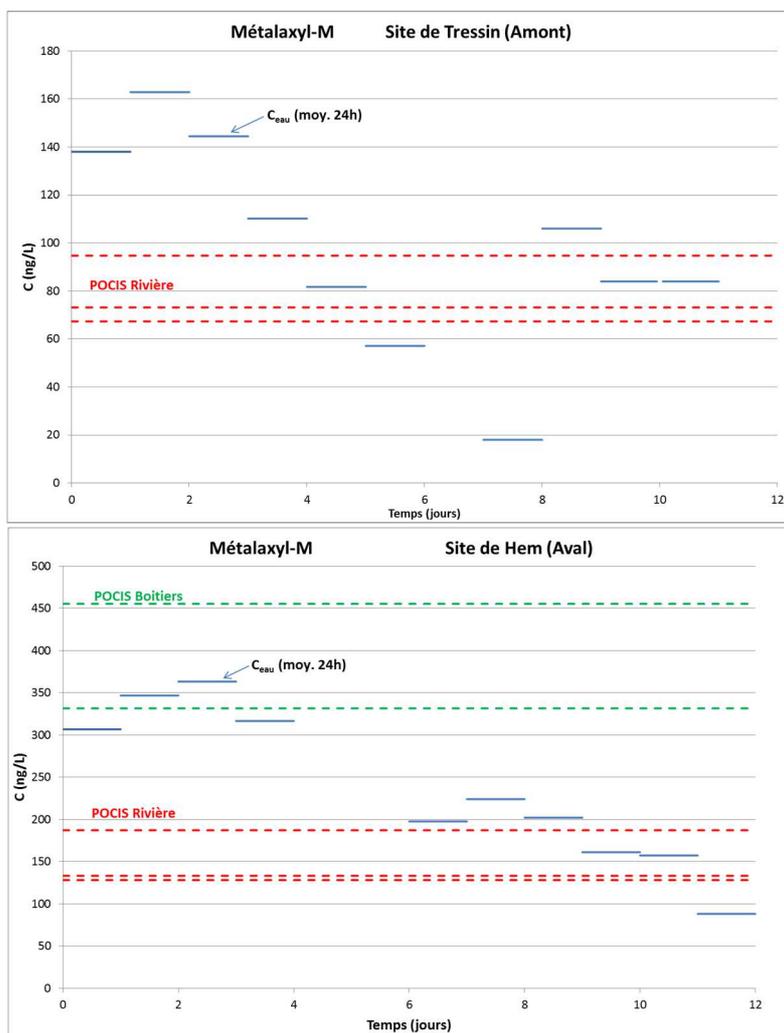


Figure 23 : Evolution du métalaxyl-M sur les sites de Tressin (Aval) et Hem (Aval de la STEU) sur la période du 25 Mars au 6 Avril 2015.

Pour la plupart des molécules analysées, l'effluent de la station d'épuration conduit à la dilution de l'eau de rivière et donc un abaissement des niveaux de concentrations relevés en aval. Néanmoins pour trois molécules, l'effluent de la STEU enrichit le milieu. Le *S*-metolachlor, la metribuzine et le Metalaxyl-M voient leur concentration augmenter (Figure 23). Pour la metribuzine, les concentrations sont très proches du seuil de quantification (et même en dessous sur le site amont) et ne sont donc pas plus traités ici. Pour le *S*-metolachlor (herbicide) et le Metalaxyl-M (fongicide) les résultats sont cohérents et confirmés à la fois par les échantillonnages moyens, et les capteurs disposés en amont, au rejet et en aval.

La concentration du metalaxyl-M est en moyenne doublée entre les sites amont et aval, avec une concentration estimée sur l'effluent de la STEU à partir des capteurs égale à $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$. A partir de ces concentrations, le débit de la STEU correspondrait à 20 % du débit de la Marque, ce qui est tout à fait cohérent avec les données acquises par les stations de monitoring sur d'autres paramètres (dans le cadre du projet chercheurs-citoyens OPUR). Pour le métolachlor, une concentration de 35 ng L^{-1} a été estimée dans l'effluent de la STEU, multipliant la concentration en cette molécule de 3 à 5 fois entre les sites amont et aval. Cette période de monitoring intervient après de forts évènements pluvieux ayant pu amener des eaux de ruissellement à la station d'épuration chargée en ces molécules.

Conclusion

Les capteurs passifs de type POCIS (mais également les Chemcatchers) constituent un nouvel outil relativement fiable pour la quantification de pesticides dans les eaux naturelles de surface. Les résultats montrent une bonne adéquation entre les données issues des prélèvements moyennés d'eau et les valeurs calculées à partir des capteurs passifs. Néanmoins les valeurs des taux d'échantillonnage pouvant varier fortement, certaines estimations s'éloignent des valeurs obtenues par la méthode classique, notamment certaines molécules dont les concentrations peuvent être sous-estimées. Les POCIS ont également montré leur intérêt dans l'intégration de pics de pollution (ex : propachlor). Les limites de quantifications théoriques sont généralement plus faibles dans les capteurs que dans les échantillons moyens d'eau. L'augmentation de l'accumulation (en fonction du dispositif de déploiement) permet d'augmenter la sensibilité et donc le nombre de molécules détectées. Néanmoins la réalisation de triplicats semble indispensable pour limiter le risque de non mesure pour plusieurs raisons (i) casse des membranes pendant le déploiement ou le transport ; (ii) absence ponctuelle de quantification dans un réplicat (pour des concentrations faibles) ; et (iii) résultat moyenné permettant d'intégrer des différences d'accumulation dues par exemple à une disposition différente dans le milieu.

Une alternative à la détermination fastidieuse et souvent approximative des taux d'échantillonnage serait l'insertion de PRC dans le capteur avant son déploiement. Néanmoins, les expérimentations menées au cours de cette étude confirment que leur usage est complexe et quelque peu aléatoire. Aussi, dans l'état des connaissances actuelles, cette approche ne peut être généralisée dans le cadre d'un usage réglementaire. Il est aussi à noter que les capteurs de type POCIS ou chemcatcher ne sont pas universels : par exemple, les molécules les plus polaires et/ou ioniques (e.g. glyphosate et AMPA) ou les molécules hydrophobes (e.g. pesticides chlorés) ne sont pas ou que partiellement retenues sur ces capteurs.

D'un point de vue pratique, différents dispositifs de déploiement ont été employés au cours de cette étude. L'exposition des capteurs dans les boîtiers permettant une vitesse de passage élevée, offre des résultats similaires voire meilleurs qu'avec une exposition directe dans la rivière. De plus ce dispositif s'avère très pratique (l'opérateur n'a pas à aller dans le cours d'eau pour le déploiement et le retrait des capteurs et il n'y a pas de risque de perte des dispositifs). Pour garantir la représentativité du milieu à partir de ce dispositif, un étalonnage et une connaissance du débit est indispensable. L'étalonnage doit être pratiqué par la répétition de déploiement de capteurs et de prélèvements moyens sur une période similaire pour l'estimation de taux d'échantillonnages spécifiques au dispositif. Des tests sur d'autres rivières seraient nécessaires pour s'assurer qu'il n'y ait pas d'effet important de la qualité de l'eau ou d'effet saisonnier. Les performances de l'exposition dans les boîtiers pourraient être améliorées en terme de sensibilité en réglant plus précisément le débit. Néanmoins, l'intérêt pour l'agence de l'usage de boîtiers pour l'exposition des POCIS est limité puisque lié au déploiement des stations de mesures, ces dernières permettant de faire des prélèvements moyens d'eau. Seule l'amélioration de certaines limites de quantification serait atteinte. Par contre cet outil pourrait permettre d'améliorer les connaissances sur les capteurs

passifs pour un usage réglementaire, par exemple, un étalonnage en fonction du débit pourrait permettre de corriger les valeurs de déploiement en rivière en l'absence des stations.

L'usage des POCIS par l'Agence de l'Eau présuppose la fabrication des POCIS par un laboratoire extérieur. En effet, la manipulation de la poudre (résine polymérique) et les pesées font que cet outil ne peut pas être préparé par un technicien sur le terrain avec un matériel limité (*e.g.* balance de précision). A l'heure actuelle, ce genre de prestation (préparation du capteur et analyses) n'est pas proposé par les laboratoires d'analyses. Par contre le capteur passif de type chemcatcher est plus simple et peut être tout à fait préparé sur le terrain ou à l'Agence de l'Eau, la membrane adsorbante utilisée étant très facile d'utilisation. De plus cet outil présente des performances comparables et de plus en plus d'études en font référence. Les données de taux d'échantillonnage concernent de plus en plus de molécules et devraient encore augmenter prochainement au vu de l'intérêt de la communauté scientifique pour cet outil.

Finalement, le Tableau 10 résume les avantages, inconvénients et perspectives d'étude et d'application sur les POCIS et Chemcatchers mis en évidence au cours de cette étude.

Tableau 10 : Bilan de l'étude et perspectives possibles

	Avantages	Inconvénients	Perspectives
Rivière (<i>in situ</i>)	Déploiement sans besoin des stations automatiques ni de courant électrique.	Nécessite un accès <i>in situ</i> au cours d'eau et difficultés d'exposition (point d'attache du dispositif adéquat) Risque de pertes Variabilité des conditions hydrodynamiques	Système nécessaire pour un suivi à grande échelle sur le bassin Valeurs de R_s à affiner
Boitiers (entrée de station)	Système protégé et aisé à manipuler pour l'opérateur Débit contrôlé et réglable + température connue (meilleure reproductibilité) Sensibilité accrue par rapport à un déploiement <i>in situ</i>	Nécessité de déployer des stations automatiques Pas de suivis à grande échelle	Valeurs de R_s à affiner Débitmètre avec enregistrement en continu nécessaire
Chenal (sortie de station)	Sensibilité maximale Débit contrôlé mais non réglable + température connue (meilleure reproductibilité)	Pas de protection réelle contre le vandalisme Nécessité de déployer des stations automatiques Pas de suivis à grande échelle Les capteurs sont en sortie du circuit d'eau de la station. Fort biofouling	Système assez similaire aux boitiers mais moins modulable. Non nécessaire de poursuivre les recherches
Echantillons moyens d'eau	Résultats intéressants mais étant donné les variations de concentrations, il faut procéder à des échantillons moyens sur plusieurs jours, voire semaines.	Sensibilité moins grande qu'avec les échantillonneurs passifs. Suivis à grande échelle compliquée car nécessité d'avoir un préleveur automatique par station de mesure. Manutention de l'échantillon délicate Dégradabilité et/ou adsorption des substances sur 15 jours de prélèvement ?	Système déjà au point et opérationnel ; servira notamment à calibrer les échantillonneurs passifs (calculs des R_s). Etude de la stabilité des échantillons

Type d'échantillonneur passif			
	Avantages	Inconvénients	Perspectives
POCIS	<p>Bien documenté avec de nombreuses valeurs de R_s</p> <p>Bonne accumulation globale des pesticides</p> <p>Sensibilité accrue par rapport à un prélèvement moyen</p> <p>Bonne intégration sur deux semaines d'exposition</p>	<p>Pas de couche de diffusion fixe</p> <p>Les composés très polaires voire chargés sont peu accumulés</p> <p>Poudre délicate à manipuler</p> <p>Méthode avec les PRC complexe et pas forcément meilleure que l'estimation des R_s</p>	<p>Calibration à grande échelle nécessaire pour avoir des valeurs de R_s robustes.</p> <p>Etude de la variation des R_s en fonction du régime hydrodynamique, de la température et du biofouling.</p>
Chemcatchers	<p>Manipulation aisée</p> <p>Bonne accumulation globale des pesticides</p> <p>Sensibilité accrue par rapport à un prélèvement moyen</p>	<p>Pas de couche de diffusion fixe</p> <p>Les composés très polaires voire chargés sont peu accumulés</p> <p>Méthode avec les PRC non préconisée</p> <p>Saturation de la résine variable et parfois rapide selon les composés (de l'ordre de la journée)</p>	<p>Etude de la saturation des membranes greffées nécessaire en plus de la détermination des valeurs de R_s (voir POCIS).</p>

Bibliographie

- 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." Environ. Sci. Technol. **43**:5383-5390.
- Alvarez, D.A. (1999). "Development of an integrative sampling device for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments", PhD Thesis, Missouri-Columbia, Columbia, 160 pp.
- Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P. and Manahan, S.E. (2004). "Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments." Environmental Toxicology and Chemistry **23**(7): 1640-1648.
- Alvarez, D.A., Stackelberg, P.E., Petty, J. D., Huckins, J.N., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Meyer, M.T. (2005). "Comparison of a novel passive sampler to standard watercolumn sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream." Chemosphere **61**(5): 610-622.
- Alvarez, D.A., Huckins, J.N., Petty, J.D., Jones-Lepp, T., Stuer-Lauridsen, F., Getting, D.T., Goddard, J.P., Gravell, A. (2007). "Chapter 8 Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS)." Comprehensive Analytical Chemistry **48**: 171-197.
- Alvarez, D.A., Cranor, W.L., Perkins, S.D., Clark, R.C., Smith, S.B. (2008). "Chemical and toxicologic assessment of organic contaminants in surface water using passive samplers." Journal of Environmental Quality **37**: 1024-1033.
- Belles, A., (2012). "Développement et applications environnementales des échantillonneurs passifs pour la surveillance des écosystèmes aquatiques". Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 472pp.
- Belles, A., Pardon, P., Budzinski, H. (2014). "Development of an adapted version of polar organic chemical integrative samplers (POCIS-Nylon)." Anal Bioanal Chem, **406**: 1099–1110.
- Booij, K., Hofmans, H.E., Fischer, C.V., Van Weerlee, E.M. (2003). "Temperature dependant uptake rates of non polar organic compounds by semi-permeable membranes devices and low density polyethylene membranes." Environmental Science and Technology **37**: 361-366.
- Carpinteiro, I., Schopfer A., Estoppey N., Fong C., Grandjean D. and de Alencastro L. F. (2015). "Evaluation of performance reference compounds (PRCs) to monitor emerging polar contaminants by polar organic chemical integrative samplers (POCIS) in rivers." Analytical and Bioanalytical Chemistry: 1-12.
- Charriau, A., Lissalde S., Poulier G., Mazzella N., Buzier R. and Guibaud G. (2016). "Overview of the Chemcatcher® for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments Part A: Principles, calibration, preparation and analysis of the sampler." Talanta **148**: 556-571.
- Charlestra, L., Amirbahman, A., Courtemanch, D.L., Alvarez, D.A., Patterson, H. (2012). "Estimating pesticide sampling rates by the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in the

- presence of natural organic matter and varying hydrodynamic conditions." Environmental Pollution, **169**: 98-104.
- Chen, C.E., Zhang, H. and Jones, K.C. (2012). "A novel passive water sampler for in situ sampling of antibiotics." Journal of Environmental Monitoring **14**: 1523-1530.
- 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 and Technology **46**: 13344-13353.
- Gorecki, T., Namiesnik, J. (2002). "Passive sampling." Trends in Analytical Chemistry, **21**(4): 276-291.
- Gourlay-Francé C., Lorgeoux C., Tusseau-Vuillemin M.H. (2008). "Polycyclic aromatic hydrocarbon sampling in wastewaters using semipermeable membrane devices: Accuracy of time-weighted average concentration estimations of truly dissolved compounds." Chemosphere **73**(8): 1194-1200.
- Grathwohl P., (1999). "Dosimeter for monitoring effluent and groundwater." German Patent. DE 19830413-A1.
- Harman, C., Thomas, K.V., Tollefsen, K.E., Meier, S., Bøyum, O., Grung, M. (2009). "Monitoring the freely dissolved concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and alkylphenols (AP) around a Norwegian oil platform by holistic passive sampling." Marine Pollution Bulletin **58**: 1671-1679.
- Harman, C., Allan, I.J. and Vermeirssen, E.L.M. (2012). "Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler - a critical review." Environmental Toxicology and Chemistry **31**(12): 2724-2738.
- <http://www.port.ac.uk/research/chemcatcher/>
- 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 potential." Chemosphere **20**(5): 533-552.
- Huckins, J.N., Petty, J.D., Booij, K. (2006). "Monitors of Organic Chemicals in the Environment – Semipermeable Membrane Devices." Springer, 223pp.
- Imtiaz Ibrahim. (2013). "Etude de l'applicabilité des échantillonneurs passifs POCIS et Chemcatcher pour le suivi des pesticides en milieux aquatiques." Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. 299pp.
- Kingston J.K., Greenwood R., Mills G.A., Morrison G.M., Bjorklund P.L., (2000). "Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments." J. Environ. Monit. **2**(5): 487-495.
- Kot-Wasik, A., Zabiegalla, B., Urbanowicz, M., Dominiak, E., Wasik, A. and Namiesnik, J. (2007). "Advances in passive sampling in environmental studies." Anal Chim Acta, **602**, 141-163.
- Li, H., Vermeirssen, E.L., Helm, P.A., Metcalfe, C.D. (2010). "Controlled field evaluation of water flow rate effects on sampling polar organic compounds using polar organic chemical integrative samplers." Environmental Toxicology and Chemistry **29**: 2461-2469.

- Li, H., Helm, P.A., Paterson, G., Metcalfe, C.D. (2011). "The effects of dissolved organic matter and pH on sampling rates for polar organic chemical integrative samplers (POCIS)." Chemosphere **83**: 271-280.
- Lissalde, S., Mazzella, N., Fauvelle, V., Delmas, F., Mazellier, P., Legube, B. (2011). "Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches." Journal of Chromatography A **1218**(11): 1492-1502.
- Lissalde, S., Mazzella N. and Mazellier P. (2014). "Polar organic chemical integrative samplers for pesticides monitoring: Impacts of field exposure conditions." Science of The Total Environment **488-489**(1): 188-196.
- Lissalde, S., Charriau A., Poulier G., Mazzella N., Buzier R. and Guibaud G. (2016). "Overview of the Chemcatcher® for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments Part B: Field handling and environmental applications for the monitoring of pollutants and their biological effects." Talanta **148**: 572-582.
- Lohmann, R. (2012). "Critical review of low-density polyethylene's partitioning and diffusion coefficients for trace organic contaminants and implications for its use as a passive sampler." Environ. Sci. Technol. **46** : 606–618.
- Lotty, D. (2012) "Etude-bilan sur la présence de pesticides dans les cours d'eau du bassin Artois-Picardie." Institut National Supérieur des Sciences Agronomiques et Université de Bourgogne, Douai, 80 pp.
- Mazzella, N., Debenest, T., Delmas, F. (2008). "Comparison between the polar organic chemical integrative sampler and the solid-phase extraction for estimating herbicide time-weighted average concentrations during a microcosm experiment." Chemosphere **73**:545-550.
- Mazzella, N., Lissalde S., Moreira S., Delmas F., Mazellier P. and Huckins J. N. (2010). "Evaluation of the use of performance reference compounds in an oasis-HLB adsorbent based passive sampler for improving water concentration estimates of polar herbicides in freshwater." Environmental Science and Technology **44**(5): 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." Irstea, 80 pp.
- Miège, C., Budzinski, H., Jacquet, R., Soulier, C., Pelte, T., Coquery, M. (2011). "L'échantillonnage intégratif par POCIS - Application pour la surveillance des micropolluants organiques dans les eaux résiduaires traitées et les eaux de surface" Techniques Sciences Méthodes n° ½.
- Morin, N., Miège C., Coquery M. and Randon J. (2012). "Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments." TrAC - Trends in Analytical Chemistry **36**: 144-175.
- Moschet, C., Vermeirssen E. L. M., Singer H., Stamm C. and Hollender J. (2015). "Evaluation of in-situ calibration of chemcatcher passive samplers for 322 micropollutants in agricultural and urban affected rivers." Water Research **71**: 306-317.

- OPUR (2014) Ouvrages d'assainissement des eaux et qualité du milieu naturel récepteur en zone urbaine : un enjeu citoyen. Cas de rejets dans la Marque à Villeneuve d'Ascq (OPUR), Premier rapport d'avancement, Programme Chercheurs-Citoyens 2013-2016. 81pp.
- Page, D., Dillon, P., Mueller, J., Bartkow, M. (2009). "Quantification of herbicide removal in a constructed wetland using passive samplers and composite water quality monitoring" Chemosphere, **8**: 394–399.
- Petty, J.D., Poulton, B.C., Charbonneau, C.S., Huckins, J.N. Jones, S.B., Cameron, J.T., Prest, H.F. (1998). "Determination of bioavailable contaminants in the lower Missouri River following the flood of 1993." Environ. Sci. Technol. **32**(7): 837-842.
- Petty, J.D., Huckins, J.N., Alvarez, D.A. (2002). "Device for sequestration and concentration of polar organic chemicals from water." United States Patent. US 6478961-B2
- Petty, J.D., Huckins, J.N., Alvarez, D.A. Brumbaugh, W.G., Cranor, W.L., Gale, R.W., et al. (2004). "A holistic integrative sampling approach for assessing the presence and potential impacts of waterborne environmental contaminants" Chemosphere **54**: 695-705.
- 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** (2014) 282–292.
- Poulier, G., Lissalde S., Charriau A., Buzier R., Cleries K., Delmas F., Mazzella N. and Guibaud G. (2015). "Estimates of pesticide concentrations and fluxes in two rivers of an extensive French multi-agricultural watershed: application of the passive sampling strategy." Environmental Science and Pollution Research **22**(11): 8044-8057.
- Richardson, B.J., Lam, P.K.S., Zheng, G.J., McClellan K.E., De Luca-Abbott S.B. (2002). "Biofouling confounds the uptake of trace organic contaminants by semi-permeable membrane devices (SPMDs)." Marine Pollution Bulletin **44**(12): 1372-1379.
- SAGE (2013) "Elaboration du SAGE des bassins de La Marque et de la Deûle – Version finale" Synthèse du rapport d'état initial, 41pp.
- Schäfer, R.B., Paschke, A., Liess, M., (2008). "Aquatic passive sampling of a short-term thiacloprid pulse with the Chemcatcher: Impact of biofouling and use of a diffusion-limiting membrane on the sampling rate." Journal of Chromatography A **1203**, 1-6.
- Seethapathy, S., T. Gorecki, and X. Li. (2008) "Passive sampling in environmental analysis." J. Chromatogr. A. **1184**: 234-253.
- Shaw, M., Eaglesham, G., Mueller, J.F. (2009). "Uptake and release of polar compounds in SDB-RPS Empore™ disks; implications for their use as passive samplers" Chemosphere, **75** : 1-7.
- Söderström, H., Lindberg, R.H., Fick, J. (2009). "Strategies for monitoring the emerging polar organic contaminants in water, with emphasis on integrative passive sampling." Journal of Chromatography A **1216**: 623-630.
- Thomatou, A. A., Antonopoulou M., Michail F. and Konstantinou I. (2015). "Laboratory calibration of twelve pesticides using polar organic chemical integrative samplers." International Journal of Environmental Analytical Chemistry **95**(13): 1230-1241.

- Togola, A., Budzinski, H. (2007). "Development of Polar Organic Integrative Samplers for Analysis of Pharmaceuticals in Aquatic Systems." Analytical Chemistry **79**(17): 734-6741.
- Vermeirssen, E. L. M., Asmin J., Escher B. I., Kwon J. H., Steimen I. and 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**(1): 119-128.
- Vermeirssen, E.L.M., Bramaz, N., Hollender, J., Singer, H., Escher, B.I. (2009). "Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides evaluation of three Chemcatcher configurations." Water research **4**(3): 903-914.
- Vermeirssen, E. L. M., Dietschweiler C., Escher B. I., Van Der Voet J. and Hollender J. (2012). "Transfer kinetics of polar organic compounds over polyethersulfone membranes in the passive samplers pocis and chemcatcher." Environmental Science and Technology **46**(12): 6759-6766.
- Vrana, B., Popp, P., Paschke, A., Schüürmann, G. (2001). "Membrane-enclosed sorptive coating. An integrative passive sampler for monitoring organic contaminants in water." Analytical Chemistry **73**: 5191–5200.
- Vrana B., Allan I.J., Greenwood R., Mills G.A., Dominiak E., Svensson K., Knutsson J., Morisson, G. (2005). "Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water." Trends in Analytical Chemistry **24** (10): 845-868.
- Vrana, B., Paschke, A., Popp, P. (2006). "Calibration and field performance of membrane-enclosed sorptive coating for integrative passive sampling of persistent organic pollutants in water." Environmental Pollution **144**: 296-307.
- Vroblesky D.A., Campbell T.R. (2001) "Equilibration times, compound selectivity, and stability of diffusion samplers for collection of ground-water VOC concentrations." Advances in Environmental Research **5**(1): 1-12.
- Zhang, H., Davison, W., Miller, S., Tych, W. (1995). "In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT." Geochim. Cosmochim. Acta **59**:4181–4192.
- Zhang, Z., Hibberd, A., Zhou, J.L. (2008). "Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: Comparison between spot and passive sampling." Analytica Chimica Acta **607**: 37-44.

Annexes

Annexe 1 : Protocole d'utilisation des capteurs passifs

I. Préparation des POCIS au laboratoire :

1.1. Adsorbant

L'adsorbant de type Bond Elut Plexa (Agilent) est acheté sous forme de cartouches SPE (Solide Phase Extraction) 500 mg. Ce polymère styrène-divinylbenzène hydroxylé offre des propriétés équivalentes à celles de l'adsorbant Oasis HLB (Waters) qui est quant à lui disponible sous forme de cartouche mais aussi en vrac. Pour l'utilisation de PRC (Performance Reference Compounds), une étape préparatoire est nécessaire ; autrement l'adsorbant peut être utilisé tel quel. Une dizaine de cartouches sont ouvertes afin d'obtenir 5 g d'adsorbant nécessaires pour procéder au dopage en PRC.

Dopage de l'adsorbant :

Deux molécules de PRC ont été déposées sur la surface de la résine adsorbante avant son utilisation : le DIA-d5 et la Caféine-d3 (Cluzeau Info Labo). Une concentration finale de $4 \mu\text{g g}^{-1}$ a été obtenue selon le protocole décrit par Lissalde (2014).

Le protocole d'accumulation est le suivant :

Un volume de 25 mL de méthanol contenant 20 μg des deux PRC est mis en contact avec 5 g de résine. Ce mélange est passé aux ultrasons pendant 5 minutes et le méthanol est évaporé en conditions douces à l'aide d'un évaporateur rotatif (léger vide et chauffage pour le maintien de la température ambiante). Cette étape est relativement délicate, car il arrive régulièrement qu'un gâteau se forme à la surface de la poudre et que celui-ci éclate en entraînant une perte de produit. Pour éviter cela, le séchage complet de la poudre est effectué au bain marie à une température de 40 °C jusqu'à l'obtention d'une poudre pulvérulente d'apparence homogène. Des homogénisations intermédiaires manuelles à l'aide d'une spatule peuvent être nécessaires.

1.2. Montage des POCIS

Les anneaux en acier inox ont été réalisés sur-mesure par l'atelier du LASIR à partir d'un modèle utilisé par le laboratoire GRESE de Limoges (prêt A. Charriau). Ceux-ci sont tous identiques pour pouvoir les assembler facilement. Ils disposent de trois trous pour les vis de serrage et de 2 orifices supplémentaires pour attacher les POCIS aux supports.

L'adsorbant (200mg) est pesé sur une membrane PES (Diamètre 90 mm) qui est ensuite transférée sur un premier anneau, une deuxième membrane est ensuite déposée par-dessus, et le tout est recouvert par le deuxième anneau. Les deux anneaux sont maintenus à l'aide de 3 pinces pendant le serrage pour éviter la perte d'adsorbant. Le serrage se fait selon les trois points prévus avec des vis et des écrous en acier inox.

Les capteurs passifs sont préparés au laboratoire la veille du déploiement, Ils peuvent être emballés dans des feuilles d'aluminium et/ou sachets plastiques puis conservés au réfrigérateur avant la mise en eau.

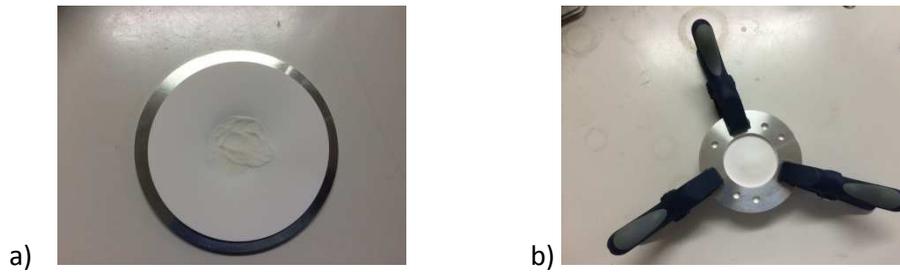


Figure A1. Montage des POCIS a) absorbant pesé sur la membrane PES ; b) POCIS maintenu par les pinces de serrage lors du montage

II. Dispositifs de déploiement

II.1. Exposition en rivière

Les systèmes de déploiements en rivière sont fabriqués à partir d'un rouleau de grillage galvanisé (maille 5 mm). Ce système présente l'avantage d'être modulable en fonction du nombre de capteurs à exposer et représenter un moindre coût en cas de perte du dispositif. Ces systèmes sont préparés le jour de déploiement. Aucune membrane n'a été détériorée lors des différents déploiements avec ce système.



Figure A2. Système de cage pour exposition des capteurs dans la rivière

II.2. Chenal

Le chenal est constitué d'un caniveau de section rectangulaire surmonté d'une grille. Ce chenal reçoit les eaux de la sortie de la station mobile de l'agence de l'eau (débit d'environ 15 m³/h). Pour assurer une hauteur d'eau permettant l'immersion complète des capteurs, une plaque percée en plexiglas, fabriquée à la mesure de la section du chenal est disposée en sortie.



Figure A3. Chenal disposé en sortie d'effluent de la station mobile de l'Agence de l'Eau

Ce dispositif permet une forte turbulence à la surface des capteurs ; par contre la faible épaisseur d'eau peut entraîner l'apparition d'un biofilm important en cas d'un fort ensoleillement. Ceci a été remarqué particulièrement sur les capteurs exposés du 24 juillet au 12 août 2014.



Figure A4. Capteurs exposés dans le chenal.

Gauche : du 24 juillet au 12 août 2014 Droite : du 13 au 26 août 2014

II.3. Boitiers

Les trois boitiers imaginés et fabriqués lors de cette étude sont branchés en série sur l'arrivée des eaux de la station de mesure. Ceux-ci ont été disposés en vertical en 2014 et à l'horizontal sur le sol en 2015. Une dérivation permet et des vannes permettent de moduler le débit les traversant.



Figure A5. Disposition des trois boitiers en série (2014)

Les boîtiers retiennent quelques végétaux ou limons (Figure A6). L'absence de lumière permet de limiter la formation de biofilm (Figure A7).

Pour l'utilisation future de ce système, l'installation d'un débitmètre sur le circuit permettrait d'améliorer la reproductibilité des mesures. Il n'a pas été noté de différence entre les expositions verticale et horizontale du dispositif. Une meilleure filtration en amont permettrait d'éviter le dépôt de matière et végétaux dans les boîtiers.



Figure A6. Ouverture des boîtiers après une période d'exposition



Figure A7. Capteurs exposés dans les boîtiers du 13 au 26 août 2014

III. Récupération et traitement au laboratoire

Après exposition, les capteurs exposés dans les boîtiers peuvent être récupérés dans des feuilles d'aluminium et/ou sachet plastique. Les systèmes de cages peuvent être transportés dans des sachets plastiques au laboratoire avant ouverture.

Pour chaque capteur une cartouche vide de type SPE ainsi que deux frittés sont préalablement pesés. Pour la récupération de l'adsorbant, les membranes sont éventuellement rincées à l'eau ultrapure pour éliminer les dépôts grossiers, puis celles-ci sont séchées avec du papier adsorbant. Le séchage permet d'éviter que l'eau restante n'entraîne l'adsorbant à l'ouverture. Les mêmes pinces que pour le montage sont disposées sur les anneaux, les deux membranes sont décollées et l'adsorbant est entraîné à l'aide d'une pissette d'eau dans les cartouches (de l'ordre de 5 mL).



Figure A8. Adsorbant sur les membranes à l'ouverture et transféré dans les cartouches.

Les cartouches sont rapidement séchées sous flux d'air (par pompage sur module d'extraction sous vide), ceci peut être fait également sous flux d'azote pour prévenir une éventuelle oxydation des analytes. Les différentes étapes décrites ici sont faites dans les 24h suivant le retrait. Les cartouches ont ensuite emballées individuellement et conservées soigneusement au congélateur avant élution (-18°C).

Pour l'élution (désorption par un solvant), les cartouches sont tout d'abord soigneusement séchées puis sont ensuite extraites par un mélange de solvants de différentes polarités [5 mL d'acétonitrile ; 5 mL d'un mélange acétonitrile/méthanol (50/50 V/V) puis 5 mL de méthanol] dans un tube à essais. Le volume de solvant est évaporé sous flux d'azote puis l'extrait sec est récupéré dans un mélange acétonitrile/méthanol (50/50 V/V) et dopé à 1mg/L de caféine-*d9* (servant d'étalon interne pour la quantification en GC-MS et LC-MS). Le tube à essais est passé dans un bain à ultrasons pour dissolution complète. Le volume final a été fixé à 2 mL.

Les extraits sont ensuite analysés par GC-MS ou LC-MS.

IV. Utilisation des chemcatchers

Les supports de chemcatchers ont été fournis gracieusement par E. Vermeirssen (Centre Ecoetox- EAWAG, Suisse). Ils sont munis de deux plaques en inox comme présentées ci-dessous.



Figure A9. Plaques inox d'un capteur de type chemcatcher

Une membrane adsorbante (SDB-RPS ou C18, 3M) est disposée sur la plaque pleine, puis recouverte d'une membrane en PES 0,1 µm (diamètre 47 mm). La plaque trouée (diamètre 40 mm) est serrée sur l'ensemble à l'aide de 4 vis inox.

Pour la récupération, les membranes ont été traitées de la même manière que l'adsorbant des POCIS (*i.e.* élution de la membrane insérée dans une cartouche SPE). Pour l'usage de nombreux chemcatchers, il existe des supports s'adaptant sur les modules d'extraction pour les membranes de ce diamètre.

V. Méthode de calcul

L'analyse des extraits issus des capteurs passifs informe sur la quantité accumulée par les capteurs, pour calculer la concentration moyenne équivalente dans l'eau, il faut procéder comme suit :

Résultat analytique du laboratoire :

$$C_{\text{extrait}} = x \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$$

Calculer la masse de composé correspondante en prenant en compte le volume dans lequel les composés ont été extraits (ici $V = 2 \text{ mL}$)

$$m_{\text{extrait}} = x \times V \quad (\text{en } \mu\text{g si } V \text{ en L})$$

Rapporter ce résultat à la masse d'adsorbant récupérée (celle-ci est en général inférieure à celle initialement emprisonnée dans le capteur, dû à des pertes lors de la récupération de la poudre).

$$m_{\text{POCIS}} = m_{\text{extrait}} \times \frac{m_{\text{adsorbant initial}}}{m_{\text{adsorbant récupéré}}}$$

Enfin, la concentration équivalente dans l'eau C_{eau} ($\mu\text{g L}^{-1}$) est obtenue en considérant le taux d'échantillonnage de la molécule (R_s en L j^{-1}) et le temps d'exposition (en j) :

$$C_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{POCIS}}}{R_s t}$$

Annexe 2. Estimation des limites de détection des méthodes

A partir des taux d'échantillonnage de chaque molécule et des limites de détection de l'appareil, il a été possible d'estimer les limites de quantification dans l'eau et par prélèvement par capteurs passifs, en supposant que le gain en sensibilité était directement proportionnel au volume échantillonné. Ces limites restent toutefois théoriques et n'incluent pas un effet de matrice éventuel. Les données expérimentales de l'étude ont été appliquées (pré-concentration des prélèvements d'eau (1 L) par passage sur résine et récupération des extraits de POCIS dans 2 mL, facteur de concentration de 500). Le gain de sensibilité est directement dépendant du taux d'échantillonnage. Par contre pour le DEA et le DIA, les taux d'échantillonnage plus faibles que ceux sélectionnés ne permettent pas de gagner en sensibilité.

Molécules	Code SANDRE	R _s (L j ⁻¹) sélectionnés	R _s (L j ⁻¹) publiés	Limite de quantification de l'appareil (µg L ⁻¹)	Limite de quantification dans l'eau (ng L ⁻¹)	Volume échantillonné par les POCIS en 14 jours (L)	Limite de quantification estimée dans les POCIS (ng L ⁻¹)
Atrazine	1107	0,283	0,04-0,28	0,4	0,8	4,0	0,2
Chlortoluron	1136	0,341	0,09-0,34	2	4	4,8	0,8
Cyproconazole	1680	0,316	-	5	10	4,4	2,3
Cyprodynil	1359	0,152		5	10	2,1	4,7
Déséthylatrazine	1108	0,305	0,06-0,305	2	4	4,2**	0,9**
Désisopropylatrazine	1109	0,149	0,025-0,22	0,1	0,2	2,1**	0,1**
Diméthénamide	1678	0,462	-	2	4	6,5	0,6
Epoxiconazole	1744	0,404	0,29-0,404	5	10	5,6	1,8
Isoproturon	1208	0,316	0,08-0,57	2	4	4,4	0,9
S-Métolachlore*	2974/1221	0,338	0,07-0,462	0,4	0,8	4,7	0,2
Métalaxyl-M*	1706/2987	0,264	0,113-0,264	5	10	4,0	2,7
Métribuzine	1225	0,168	-	0,1	0,2	2,3	0,1
Pendiméthaline	1234	Pas de R _s publiés		0,4	0,8		
Propachlore	1712	0,24	0,08-0,41	0,4	0,8	3,4	0,2
Propazine	1256	0,27	0,1-0,41	2	4	3,8	1,1
Simazine	1263	0,281	0,045-0,281	0,4	0,8	3,9	0,2
Tébuconazole	1694	0,351	0,24-0,351	5	10	4,9	2,0
Triallate	1281	Pas de R _s publiés		0,1	0,2		

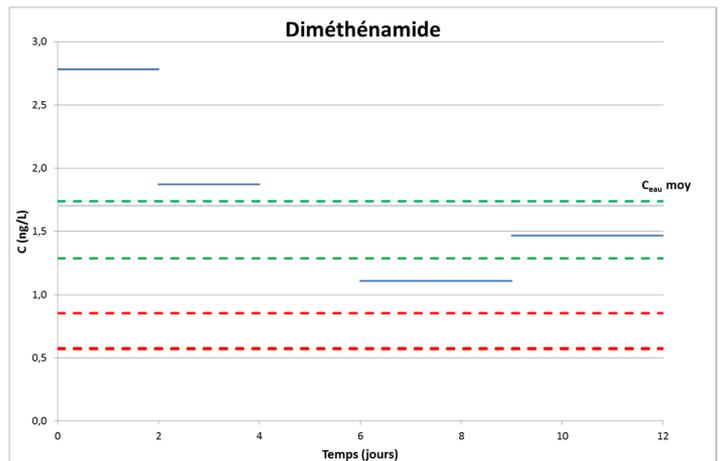
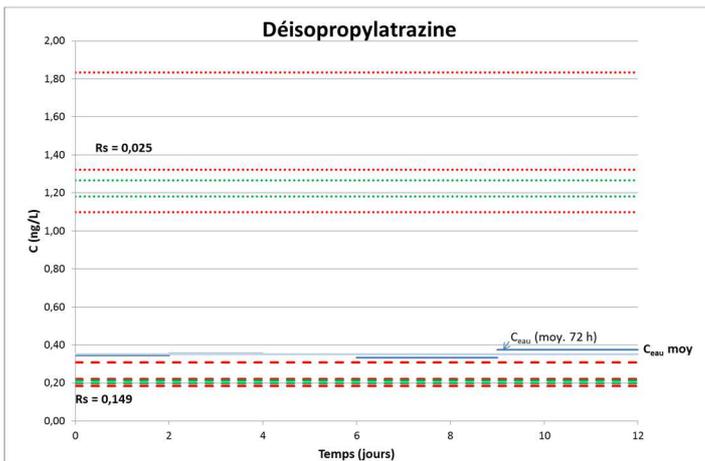
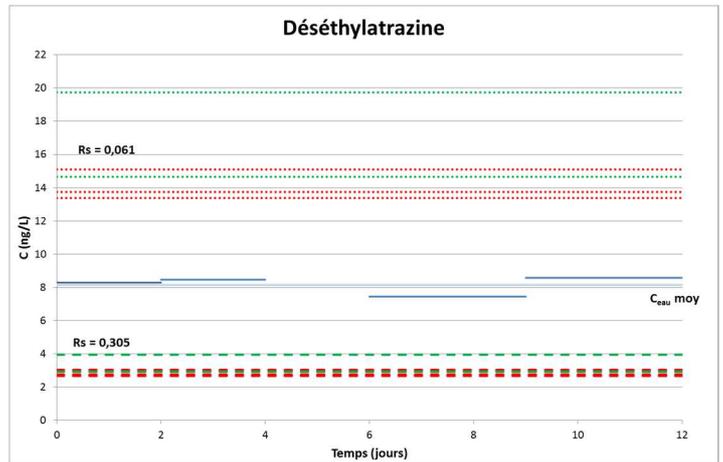
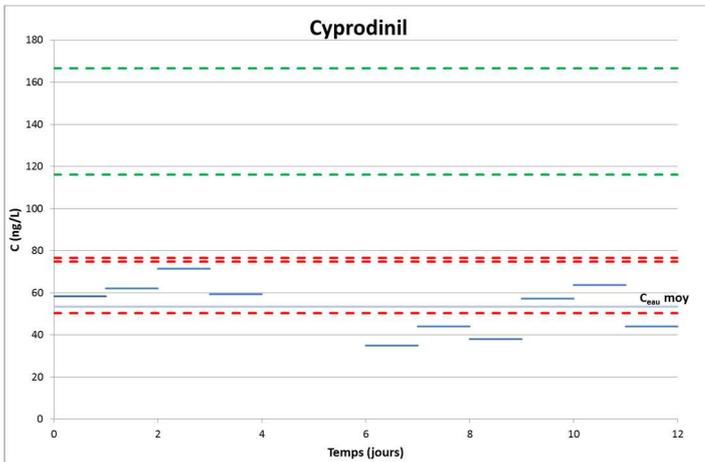
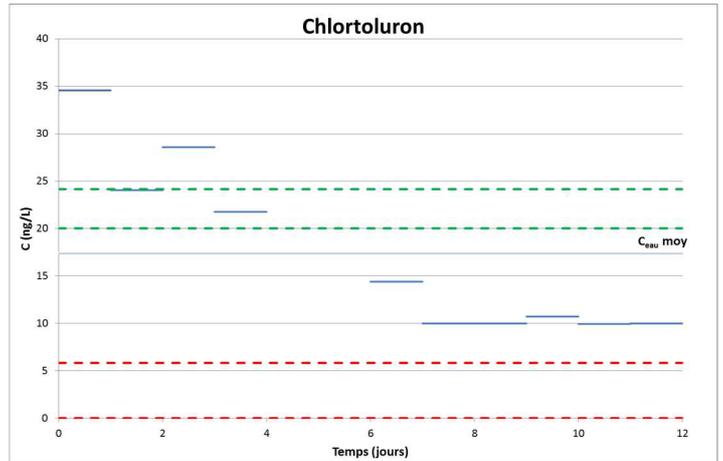
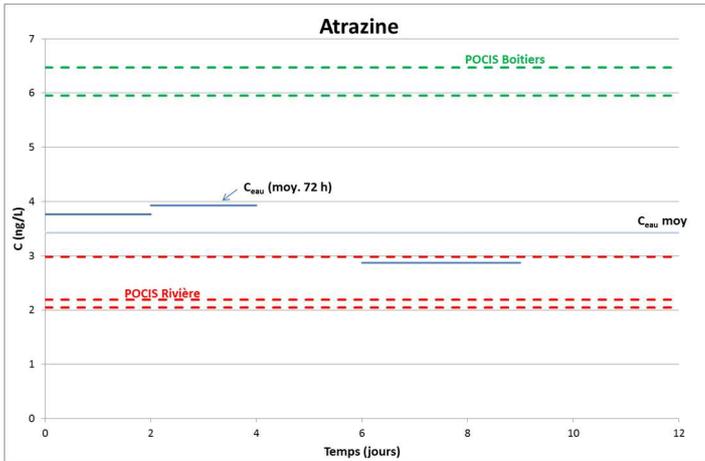
Annexe 3 : Récapitulatif des molécules étudiées dans ce rapport et leur comportement

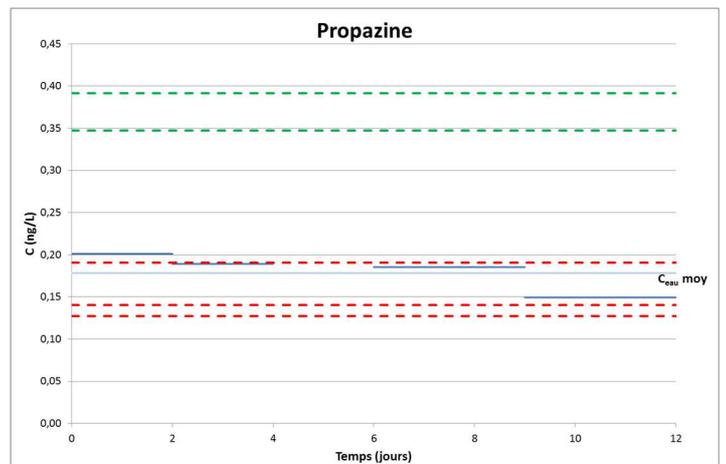
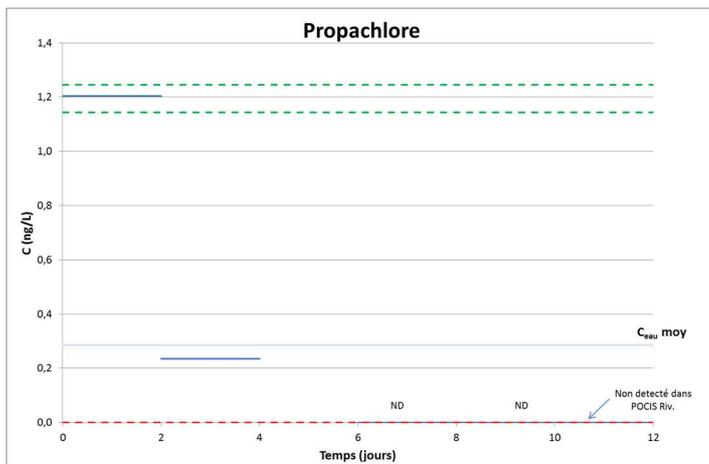
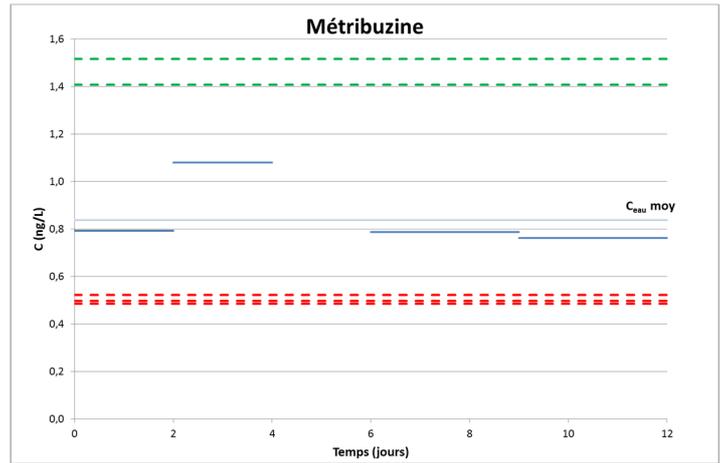
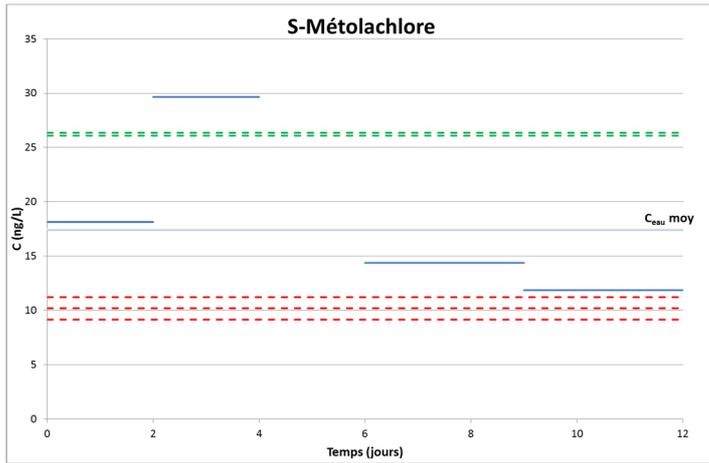
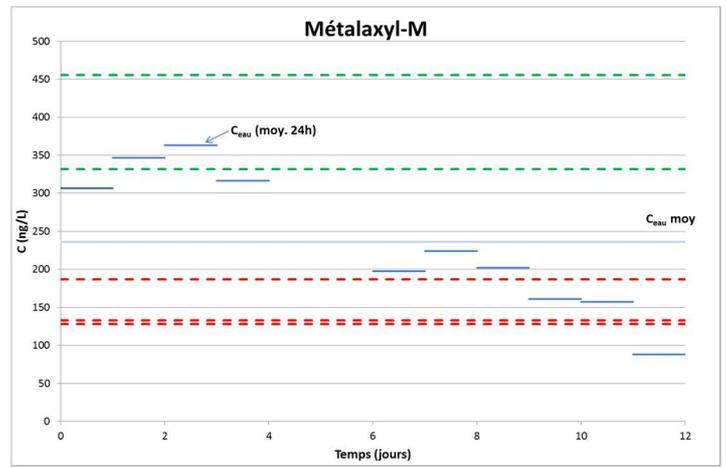
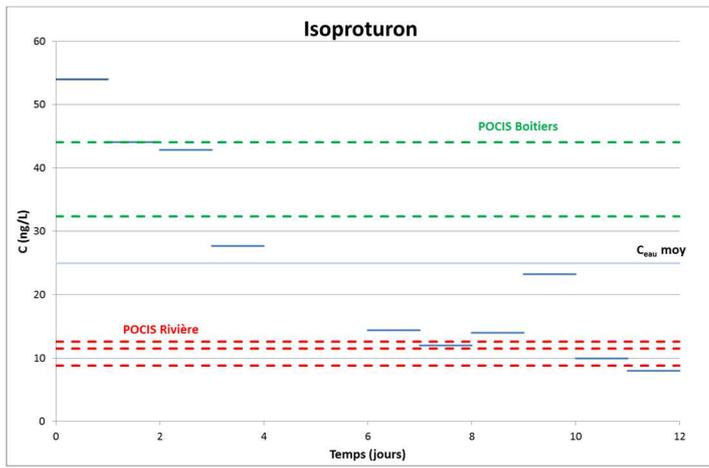
Molécules	Code Sandre	Commentaires
Molécules pour lesquelles une « correspondance satisfaisante » (erreur < 100 %) est obtenue entre les concentrations dans l'eau et les capteurs passifs		
Atrazine	1107	Bonne corrélation
Chlortoluron	1136	Bonne corrélation
Cyprodinil	1359	Bonne corrélation
Diméthénamide	1678	Bonne corrélation
Isoproturon	1208	Bonne corrélation
Métalaxyl (Méfénoxam)	2987/1706	Bonne corrélation
Métolachlore	2974/1221	Bonne corrélation
Métribuzine	1225	Bonne corrélation
Pendiméthaline	1234	Bonne corrélation avec Rs déterminé expérimentalement
Propachlore	1712	Bonne corrélation
Propazine	1256	Bonne corrélation
Simazine	1263	Bonne corrélation
Triallate	1281	Bonne corrélation avec Rs déterminé expérimentalement
Désethylatrazine	1108	Bonne corrélation
Désisopropylatrazine	1109	Bonne corrélation
Molécules détectées épisodiquement		
Epoxiconazole	1744	Quantifié dans quelques échantillons (eau et POCIS)
Cyproconazole	1680	Quantifié dans quelques échantillons (eau et POCIS)
Acétochlore	1903	Fréquemment détecté mais < LQ Quantifié dans quelques POCIS
Diuron	1177	Fréquemment détecté mais < LQ Quantifié dans les POCIS du chenal
Hexaconazole	1405	< LQ dans quelques échantillons (eau + POCIS)
Penconazole	1762	Fréquemment détecté mais < LQ (quantifié dans 1 eau et 1 POCIS)
Alachlore	1101	< LQ seulement dans des POCIS (non détecté dans les eaux)
Molécules non détectées (ni dans l'eau, ni dans les capteurs passifs)		
Aldrine	1103	Non détecté
a-Chlordane	7010	Non détecté
g-Chlordane	1758	Non détecté
Chlorpyrifos	1083	Non détecté

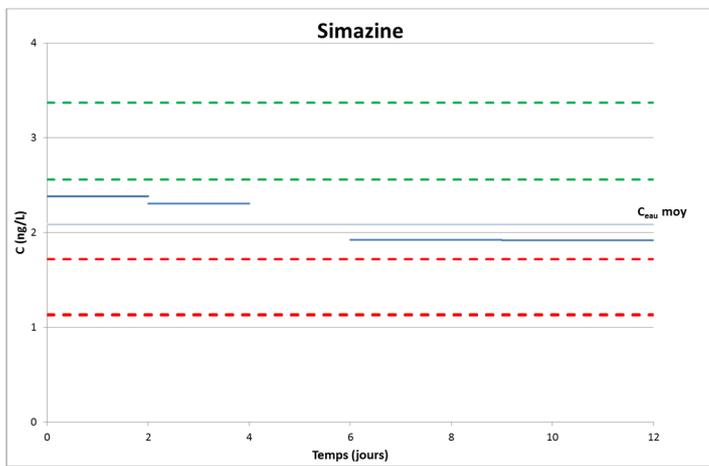
Molécules non détectées (ni dans l'eau, ni dans les capteurs passifs) (suite)		
Cyanazine	1137	Non détecté
Dieldrine	1173	Non détecté
Endrine	1181	Non détecté
EPTC	1182	Non détecté
Ethalfuraline	5757	Non détecté
Fonofos	1674	Non détecté
Heptachlore	1197	Non détecté
Heptachlore epoxide (Isomère B)	1748	Non détecté
Hexachlorobenzène	1199	Non détecté
Hexachlorocyclopentadiène	2612	Non détecté
Lindane (gamma-cyclohexane)	1203	Non détecté
Méthoxychlore	1511	Non détecté
Phorate	1525	Non détecté
Prometone	1711	Non détecté
Tébuconazole	1694	Non détecté
Terbufos	1267	Non détecté
Thiabendazole	1713	Non détecté
Trifluraline	1289	Non détecté

Annexe 4 : Résultats Site de Hem (25 mars au 6 avril 2015)

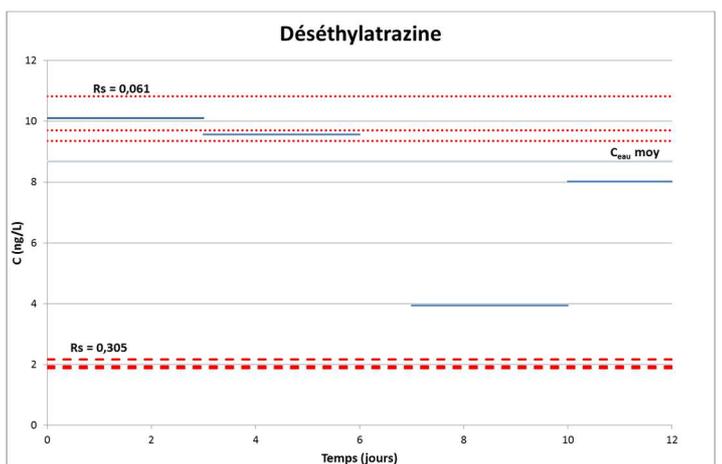
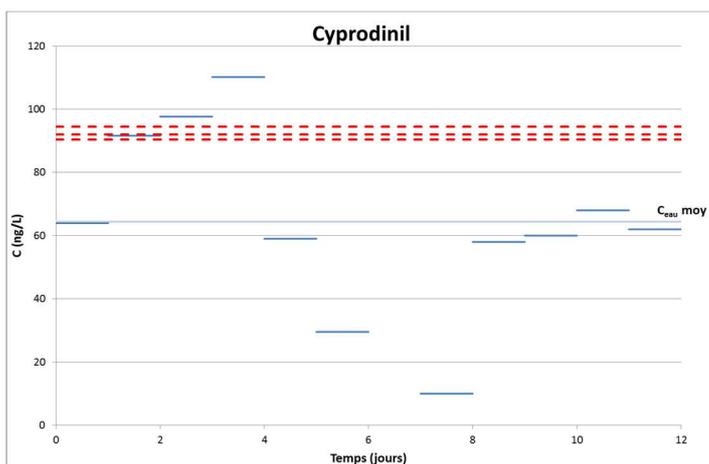
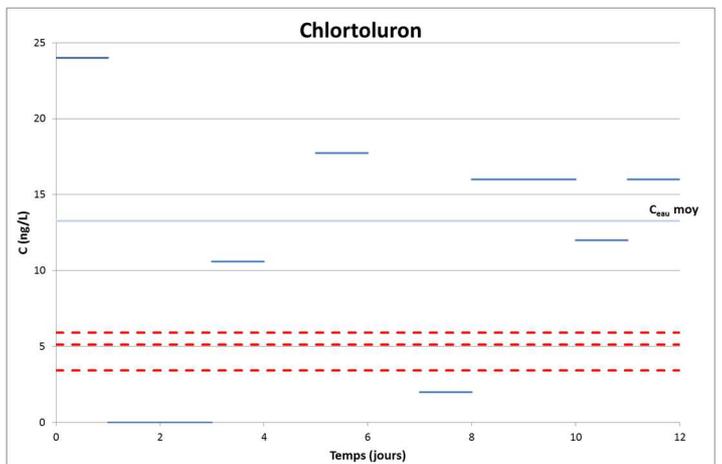
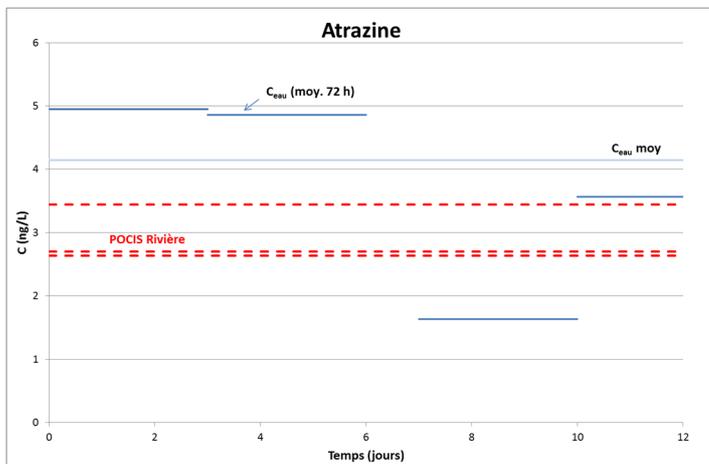
Certains résultats présentés dans les annexes 4, 5 et 6 peuvent être inférieurs aux limites de quantification de nos méthodes.

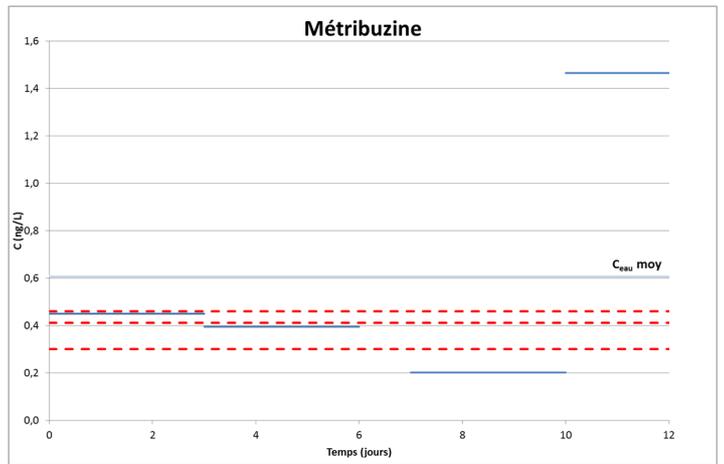
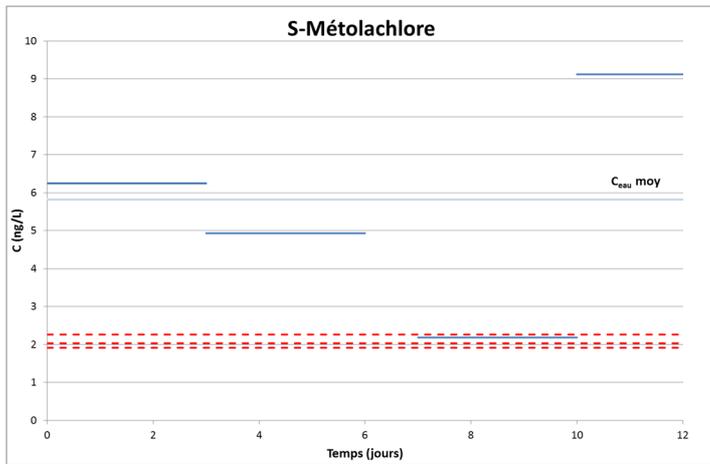
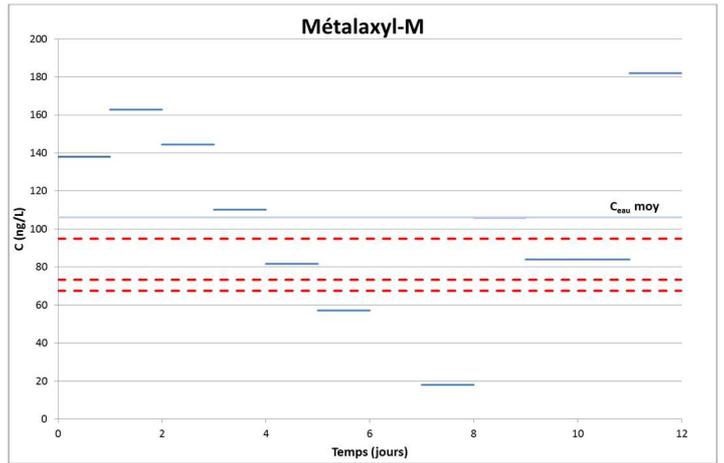
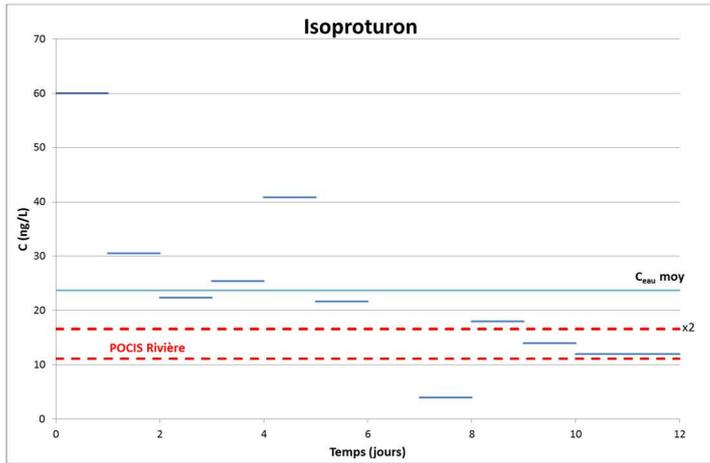
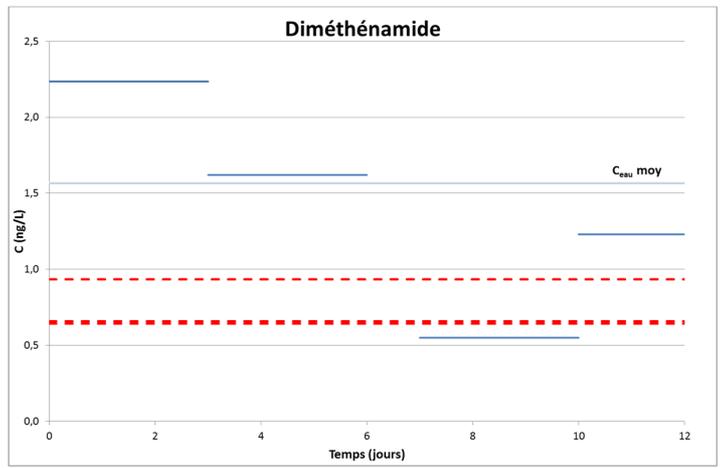
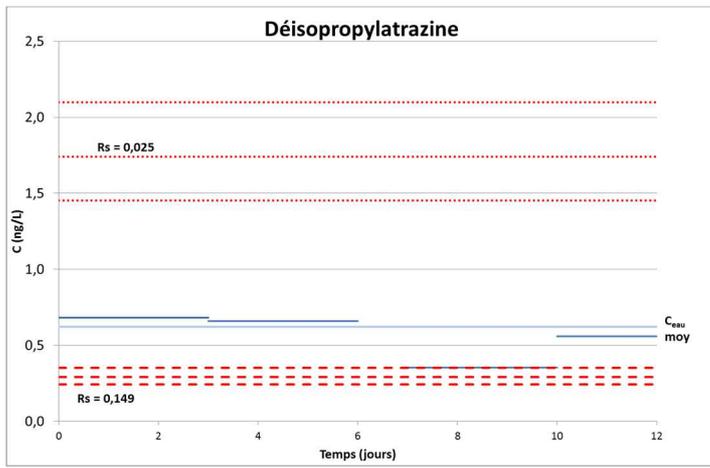


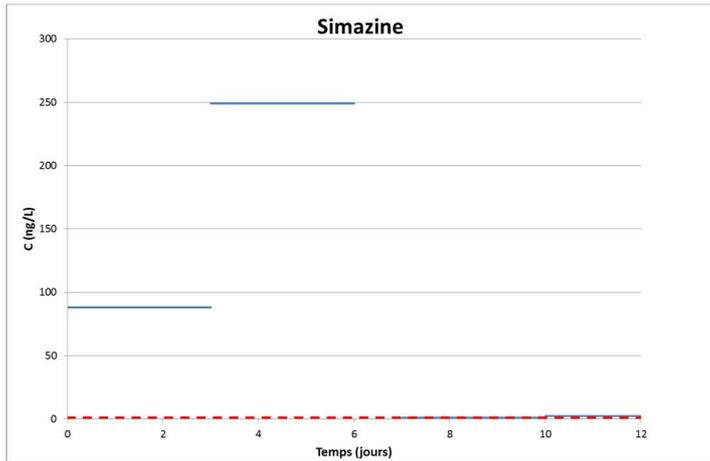
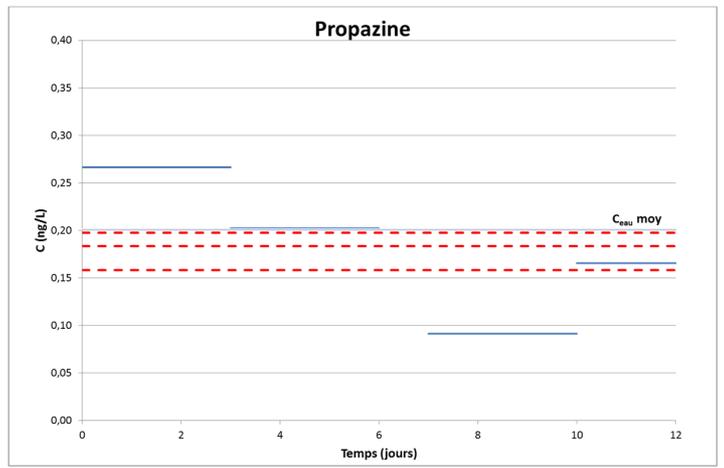
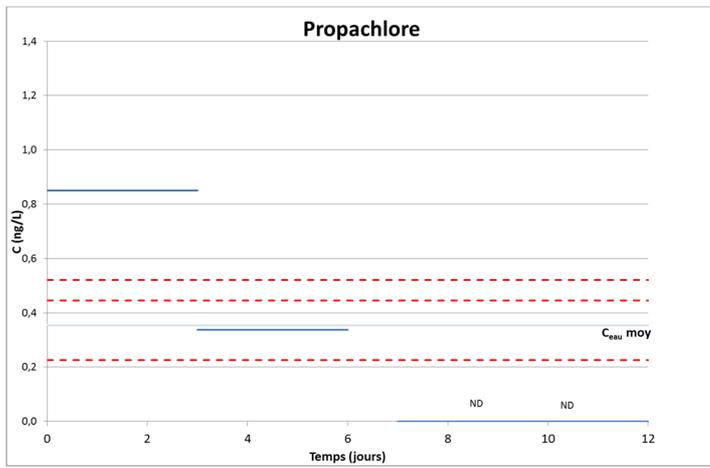




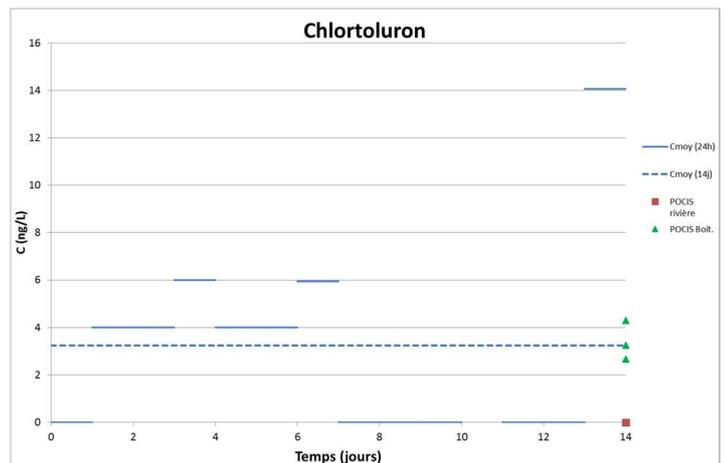
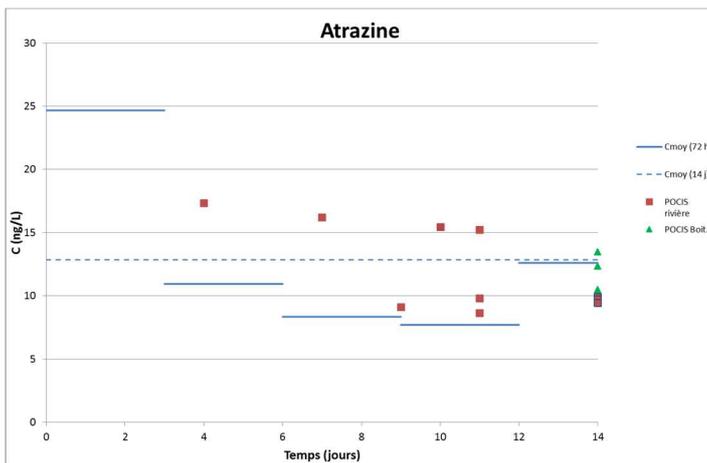
Annexe 5 : Résultats Site de Tressin (25 mars au 6 avril 2015)

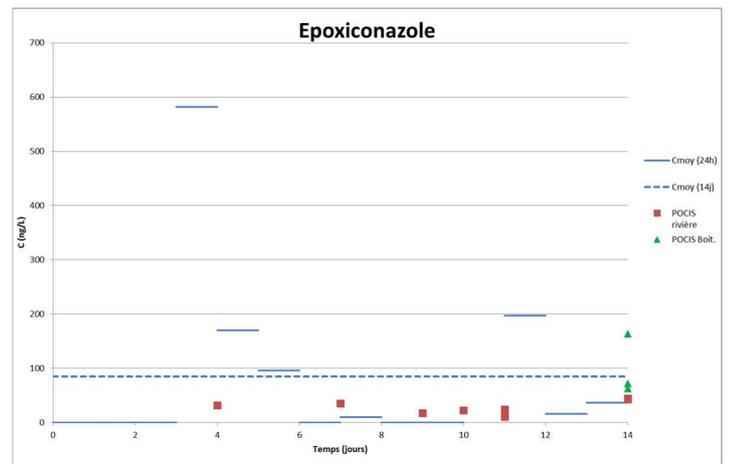
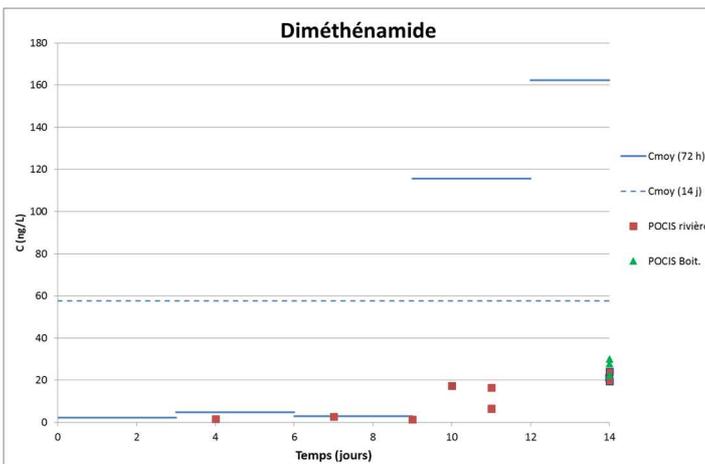
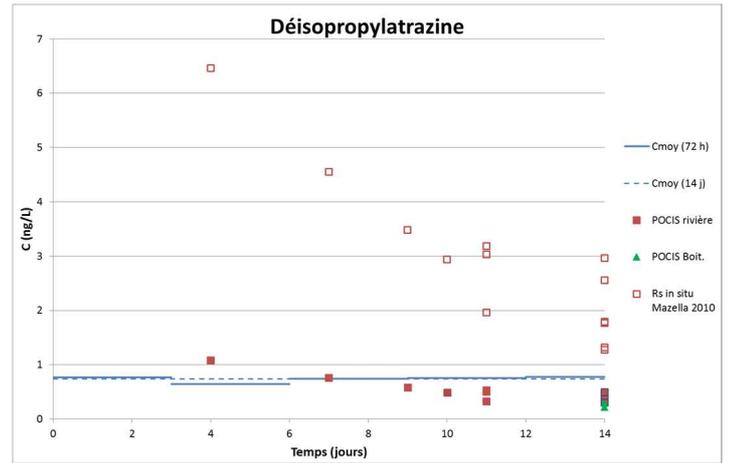
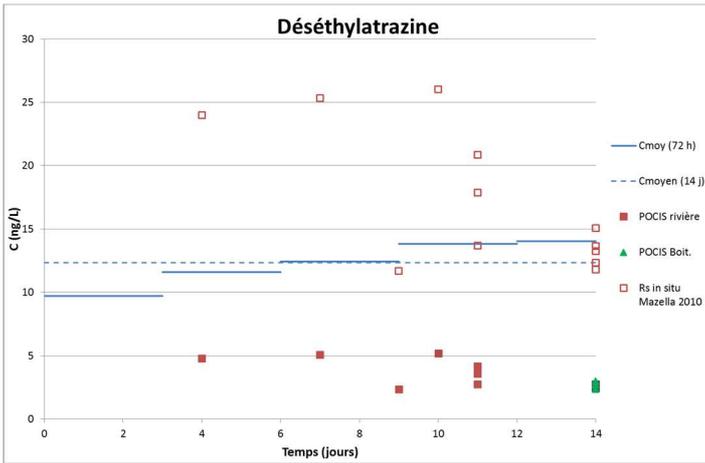
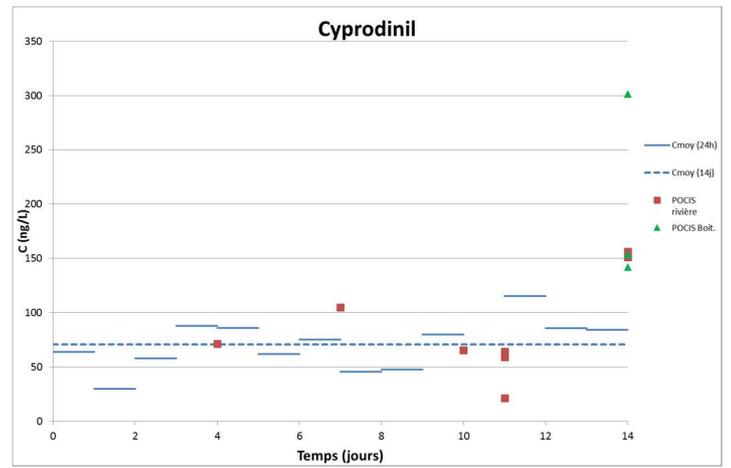
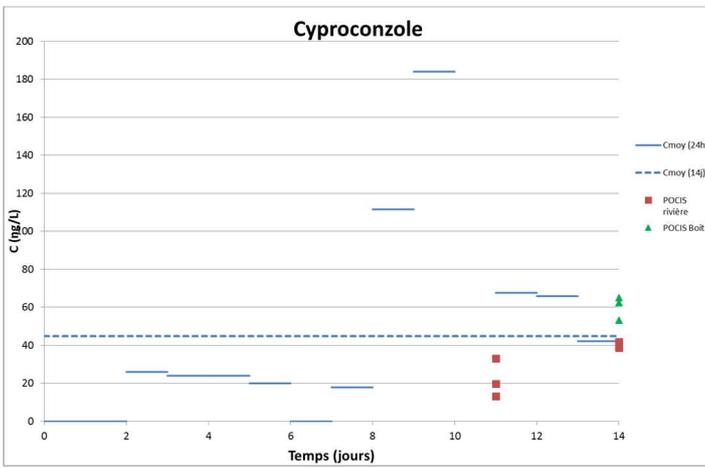


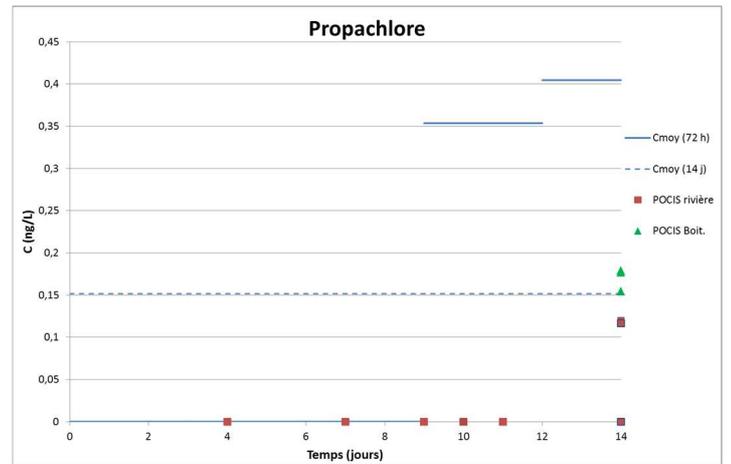
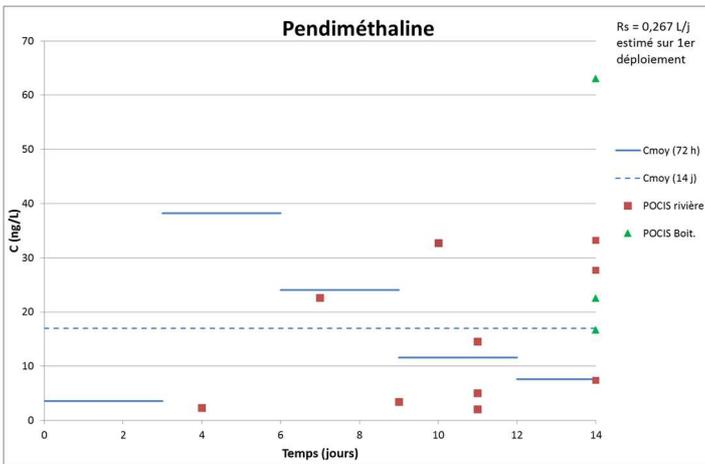
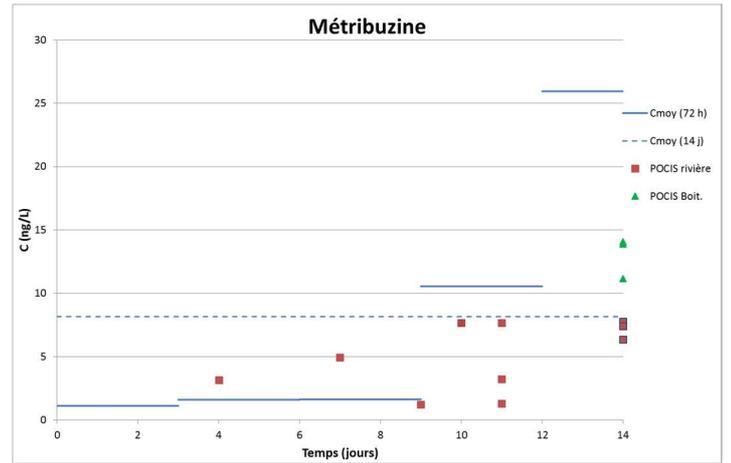
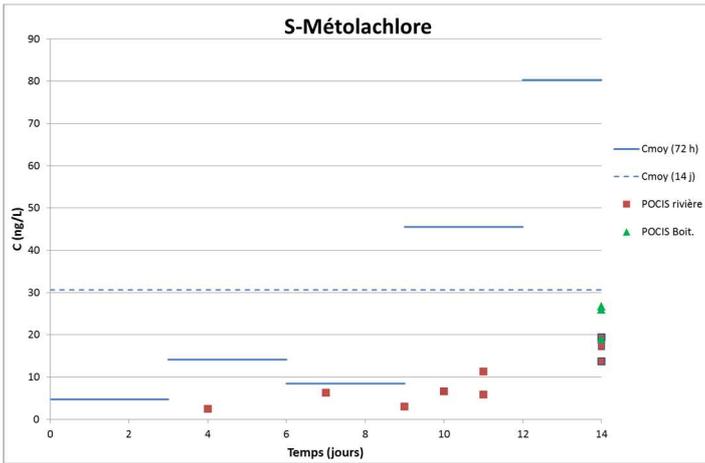
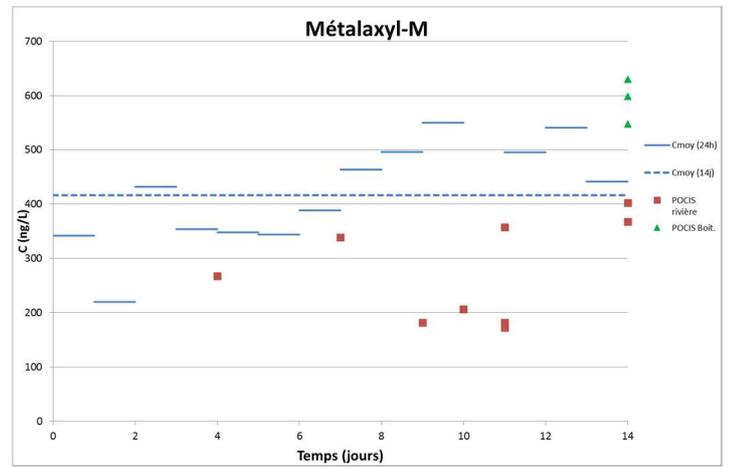
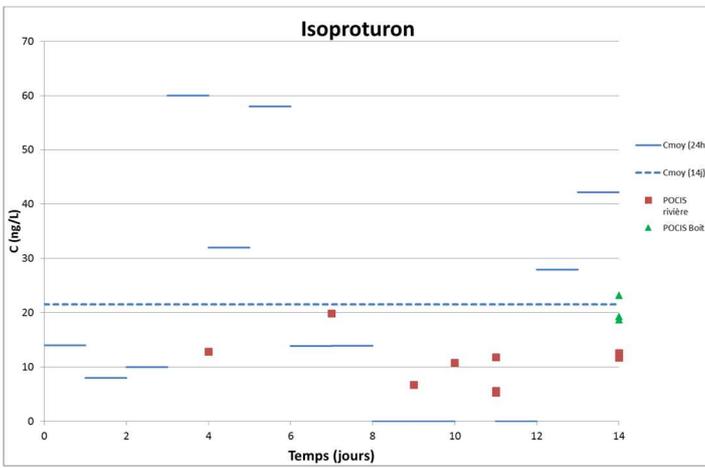


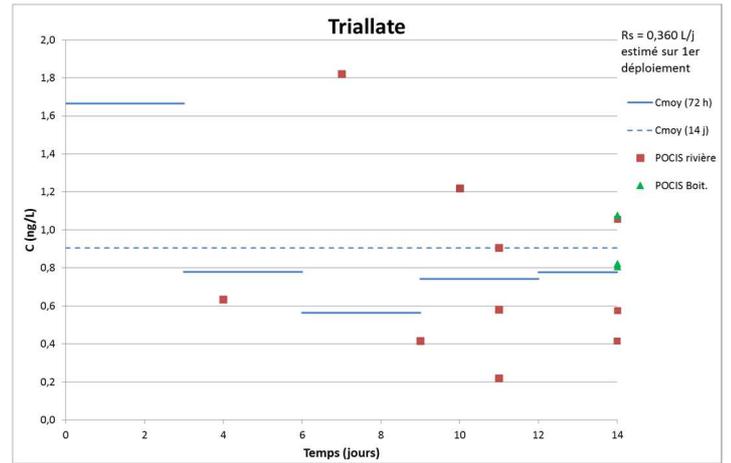
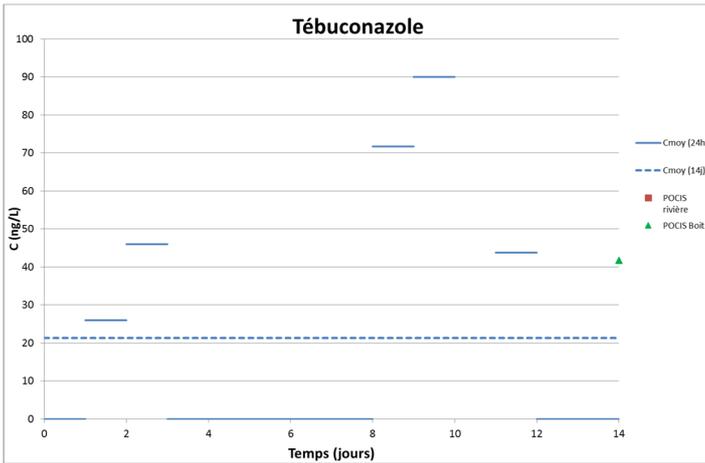
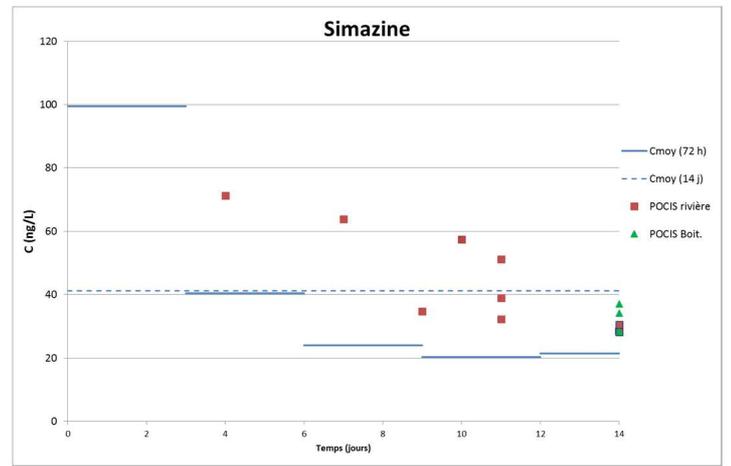
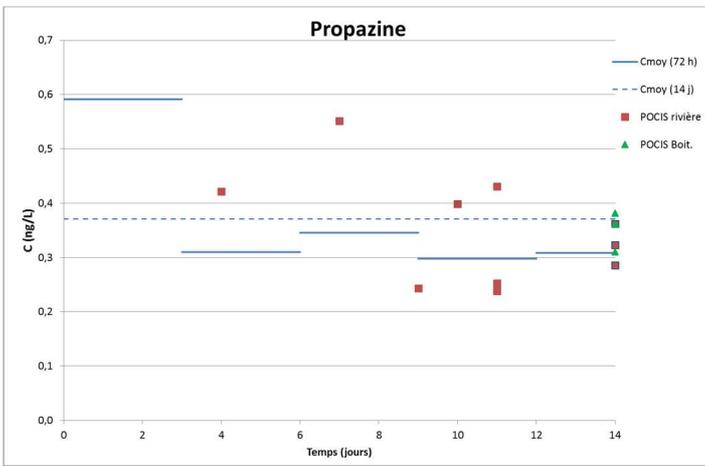


Annexe 6 : Résultats de la cinétique Site de Hem (13 au 26 Avril 2015)









Annexe 7 : Comparaison des résultats 2014 avec les prélèvements 24 h

L'analyse des échantillons moyens d'eau a été réalisée par le laboratoire CARSO. L'ensemble des molécules n'a pas été analysé sur les extraits POCIS, la comparaison est faite sur les molécules en commun dans les deux méthodes.

