

Développement et application des techniques de micro-extraction et d'échantillonnage passif pour suivre la qualité des eaux du bassin d'Arcachon et de ses principaux tributaires

Nicolas Mazzella, B. Delest, B. Méchin, Sylvia Moreira, François Delmas, H. Budzinski, N. Tapie, A. Crespo, K. Le Ménach, C. de Perre, et al.

▶ **To cite this version:**

Nicolas Mazzella, B. Delest, B. Méchin, Sylvia Moreira, François Delmas, et al.. Développement et application des techniques de micro-extraction et d'échantillonnage passif pour suivre la qualité des eaux du bassin d'Arcachon et de ses principaux tributaires. [Rapport de recherche] irstea. 2009, pp.30. hal-02591836

HAL Id: hal-02591836
https://hal.inrae.fr/hal-02591836

Submitted on 15 May 2020

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

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

Développement et application des techniques de micro-extraction et d'échantillonnage passif pour suivre la qualité des eaux du bassin d'Arcachon et de ses principaux tributaires

Cemagref, UR REBX : N. Mazzella, B. Delest, B. Méchin, S. Moreira, F. Delmas

LPTC ISM UMR 5255 CNRS : H. Budzinski, N. Tapie, A. Crespo, K. Le Menach, C. de Perre, E. Parlanti, N. Abou Mrad

Sommaire

1. Introduction 3

2. Les techniques de microextraction 5

2.1. Principes généraux des techniques de microextraction 5
2.2. Microextraction sur phase solide (SPME) 5
2.2.1. Principe et théorie de la SPME 5
2.2.2. Développement de la SPME 6
2.3. Stir Bare Sorptive Extraction (SBSE) 8
2.3.1. Principe et théorie de SBSE 8
2.3.2. Développement de la SBSE 10

3. Les techniques d'échantillonnage « passif » 11

3.1. Principe et théorie des échantillonneurs passifs 11
3.2. Techniques d'échantillonnage passif utilisées 14
3.2.1. Le « Semipermeable Membrane Device » (SPMD) 14
3.2.2. Le « Polar Organic Chemical Integrative Sampler » 15
3.3. Calibration des outils en laboratoire 16
3.3.1. Etalonnage des SPMD et utilisation des composés de référence et de performance 16
3.3.2. Calibration des POCIS et proposition d'un composé de référence et de performance 17

4. Application terrain 22

4.1. Exposition des POCIS au niveau des tributaires 22
4.1.1. Herbicides 23
4.1.2. Les insecticides 24
4.1.3. Les fongicides 25
4.2. Exposition des échantillonneurs au niveau de l'intrabassin 25
4.2.1. SPMD 26
4.2.2. POCIS 26

4. Conclusion 28

Références 29

1. Introduction

Les différentes activités anthropiques urbaines, agricoles, industrielles et domestiques engendrent des apports de contaminants chimiques multiples et variés (métaux et composés organométalliques, composés organiques dont les hydrocarbures, les pesticides, les retardateurs de flamme, les détergents, les plastifiants…) vers les écosystèmes, et *a fortiori* vers les écosystèmes aquatiques. Il est donc nécessaire de posséder des techniques de dosages de ces molécules dans le compartiment aquatique afin de suivre leur devenir et leur impact éventuel sur le milieu.

Classiquement, l'analyse des contaminants dans l'eau est réalisée après prélèvements d'échantillons d'eau en conditions "ultra-propres", afin d'éviter toute contamination des échantillons au cours du prélèvement et du traitement, et après la mise en œuvre de protocoles d'extraction-concentration en laboratoire. Ces techniques relativement longues, difficiles à mettre en œuvre et coûteuses permettent de donner une image de la contamination à un instant t, mais pas (ou très difficilement) d'extrapoler la contamination réelle du milieu dans le temps. Elles ne donnent qu'une information ponctuelle dans l'espace et dans le temps sur l'état de la contamination. De plus, les limites de quantification de ces méthodes sont liées aux techniques analytiques et aux protocoles de traitement des échantillons ; elles sont parfois au dessus des concentrations en substances dans les masses d'eau, ou même des concentrations correspondantes aux Valeurs Limites d'Emission ou encore aux Normes de Qualité Environnementale.

Afin de palier ces problèmes, deux approches différentes ont été développées :

- une approche visant à développer des techniques de micro extraction.
- une approche intégrative d'échantillonnage: les échantillonneurs passifs.

En effet les techniques de microextraction du type "Stir bar sorptive extraction" (SBSE) et "Micro-extraction sur Phase Solide" (SPME) sont des techniques d'extraction rapides, relativement faciles à mettre en œuvre, qui permettent d'augmenter le nombre d'échantillons analysés et donc d'obtenir une meilleure vision de la contamination d'un milieu. Ce type de technique a été développé à la fin des années 80 par Arthus et Pawliszyn (Arthus et Pawliszyn, 1990) et elle est maintenant complètement automatisée et utilisable en routine.

Les échantillonneurs passifs quant à eux sont des outils capables d'intégrer les composés ciblés présents dans le milieu pendant un temps défini. Classiquement ils sont composés d'un adsorbant (ou d'un absorbant) capable de piéger les contaminants chimiques du milieu à analyser sans mécanisme d'extraction actif. Les contaminants diffusent donc du milieu vers l'échantillonneur de manière constante jusqu'à une condition d'équilibre non atteinte à l'échelle du temps d'échantillonnage.

Les premiers systèmes d'échantillonnages passifs pour les composés organiques ont été développés dans les années 1970 pour le suivi de la qualité de l'air (Kot-Wasik et al, 2007). Ils sont d'ailleurs aujourd'hui très largement utilisés dans ce domaine.

Le premier système d'échantillonnage passif dans l'eau a été utilisé en 1987 pour l'accumulation des polluants organiques hydrophobes (Sodergren, 1987). Le système se résume alors à un sac de cellulose rempli d'hexane capable de concentrer les contaminants hydrophobes. A partir de ce moment là, des nombreux échantillonneurs passifs ciblant les composés organiques et métalliques ont été développés. La Figure 1 montre le développement de ces dispositifs jusqu'en 2001 (Stuer-Lauridsen, 2005). Les systèmes d'échantillonnages passifs se sont donc spécialisés selon les propriétés physicochimiques des composés à doser. Ainsi les Semi-Permeable Membrane Devices (**SPMD**) ont été mis au point dès le début des années 90 par l'USGS (Huckins *et al.*, 1993; Prest *et al.*, 1992) pour échantillonner les composés organiques hydrophobes ($3 < \log Kow < 10$). Les Polar Organic Chemical Integrative Samplers (**POCIS**) (Alvarez *et al.*, 2004) et les **chemcatchers** (Kingston *et al.*, 2000; Vrana *et al.*, 2006), ont été plus récemment développés afin d'échantillonner les composés organiques polaires.

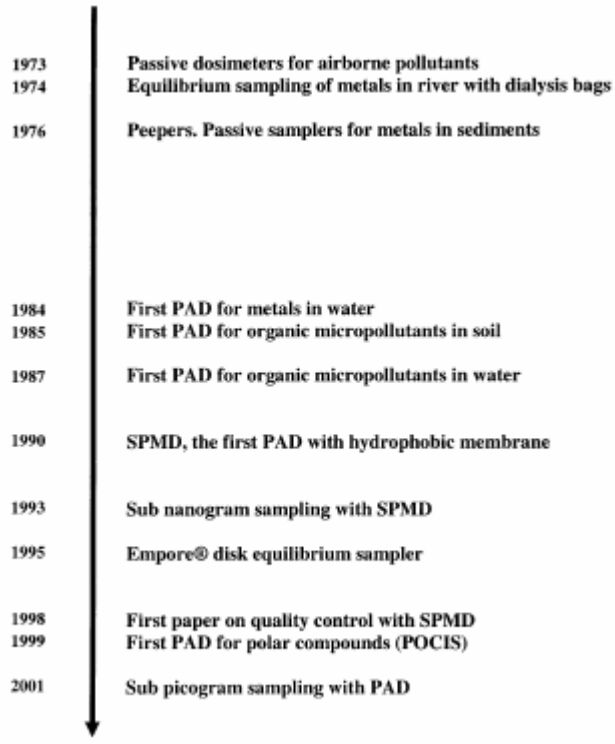


Figure 1 : Développement des échantillonneurs passifs (PAD) au cours du temps (Stuer-Lauridsen, 2005).

2. Les techniques de microextraction

2.1. Principes généraux des techniques de microextraction

Les techniques de microextraction sont des techniques de concentration ne nécessitant pas de solvant et où la préparation de l'échantillon est quasiment limitée à son prélèvement. Ces techniques sont basées sur le principe de distribution des composés entre la phase liquide de l'échantillon et une phase solide polymérique. Cette phase solide polymérique peut être déposée sur une fibre comme dans le cas de la SPME (micro-extraction sur phase solide) ou sur un barreau comme dans le cas du SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction).

2.2. Microextraction sur phase solide (SPME)

2.2.1. Principe et théorie de la SPME

La micro-extraction sur phase solide SPME est une méthode d'extraction sans solvant qui respecte la structure des échantillons, qui permet de réduire la complexité et le coût de l'analyse. Cette méthode a été développée à la fin des années 1980 par Arthus et Pawliszyn (Université Waterloo, Canada) (Arthus et Pawliszyn, 1990). Elle a été commercialisée en 1993 par Supelco (Bellefonte, PA, USA) (pour les fibres et les supports) et automatisée de 1996 par Varian. Cette automatisation permet de gagner en fiabilité en combinant l'extraction, la concentration, et l'injection dans un chromatographe en un processus unique et automatique. Cela permet également de traiter un grand nombre d'échantillons dans un temps relativement court, ce qui autorise de grands screenings environnementaux, auparavant impossibles avec les techniques d'extractions classiques.

Cette technique de SPME consiste à immerger dans un échantillon d'eau une fibre de silice fondue enrobée d'un polymère, opération au cours de laquelle les analytes vont se distribuer entre la fibre et l'échantillon par adsorption et/ou absorption (Figure 2). La fibre est ensuite retirée de l'échantillon et introduite dans l'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse (GC), dans lequel les analytes sont désorbés thermiquement et entraînés vers la colonne chromatographique (Figure 2). De nos jours, il existe de nombreuses sortes de fibres (différentes natures et épaisseurs de polymères: polydiméthylsiloxane (PDMS), divinylbenzène (DVB), polyacrylate, Carboxen, Carbowax ; différentes gauges de seringue…), permettant ainsi une meilleure sélectivité et sensibilité pour les analytes recherchés. Cependant, une phase d'optimisation de la technique s'avère nécessaire pour déterminer les meilleurs paramètres d'extraction (fibre, insert d'injection du chromatographe, température et temps d'extraction, couplage GC et spectromètres de masse simple (MS) et en tandem (MS/MS)). Les travaux reportés ici mettent en évidence l'intérêt de la SPME et de son couplage aux systèmes GC-MS et GC-MS/MS, pour l'analyse des eaux, et notamment pour l'analyse de matrices complexes telles que des eaux de station d'épuration.

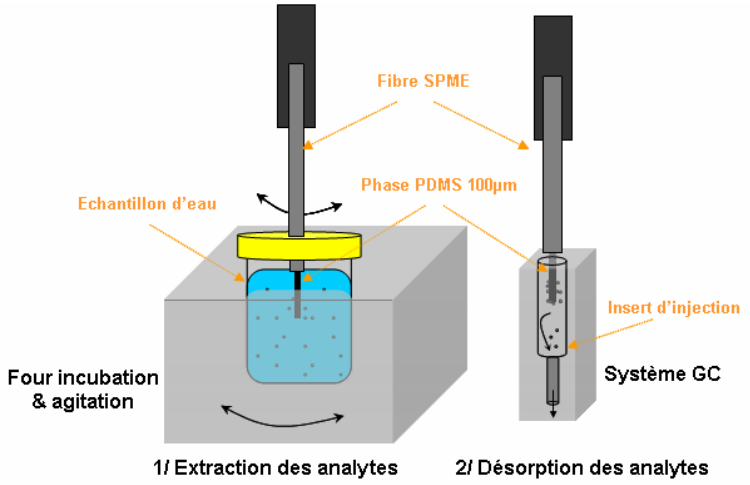


Figure 2 : Schéma de principe de la microextraction en phase solide (SPME).

2.2.2. Développement de la SPME

La micro-extraction sur phase solide a été développée afin d'avoir une méthode alternative à l'extraction liquide-liquide qui puisse répondre aux besoins d'un suivi environnemental de la contamination des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). L'échantillon d'eau est prélevé, ramené au laboratoire, puis 10 mL d'eau brute sont disposés directement sur le passeur automatique du couplage de chromatographie en phase gazeuse avec un spectromètre de masses (GC-MS). Ils sont ensuite extraits grâce à une fibre SPME qui est immergée dans le flacon pendant 30 à 60 min (selon le niveau de contamination de l'échantillon) à 40°C et sous agitation. Les HAP adsorbés et/ou absorbés sur la fibre (suivant la nature de la phase) sont ensuite désorbés au niveau de la tête d'injection du système GC et suivent une séparation chromatographique classique telle qu'utilisée pour l'analyse des extraits organiques issus des techniques liquide-liquide ou SPE (Solide Phase Extraction) (Figure 3). La méthode de quantification repose sur l'étalonnage interne, 20 µL d'une solution de composés étalons deutérés sont ajoutés dans chaque échantillon avant analyse.

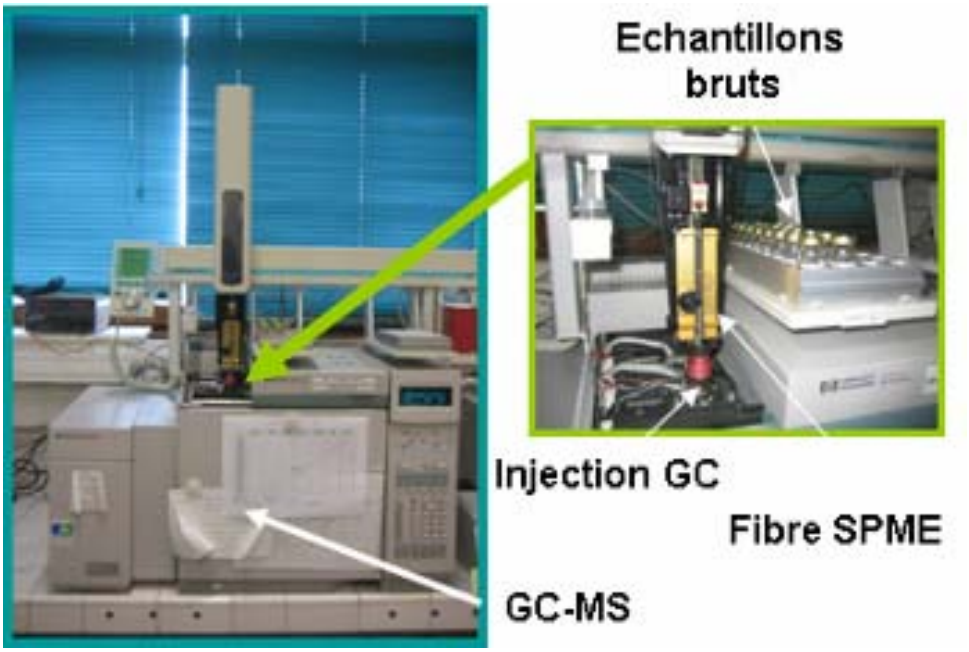


Figure 3 : Extraction et analyse des HAP dissous d'un échantillon d'eau par SPME-GC-MS.

Les résultats obtenus par l'extraction SPME ont été comparés avec les données obtenues par extraction liquide/liquide. Les résultats sont équivalents, voir même meilleurs avec la SPME dans le cas des HAP de faible poids moléculaires (Figure 4).

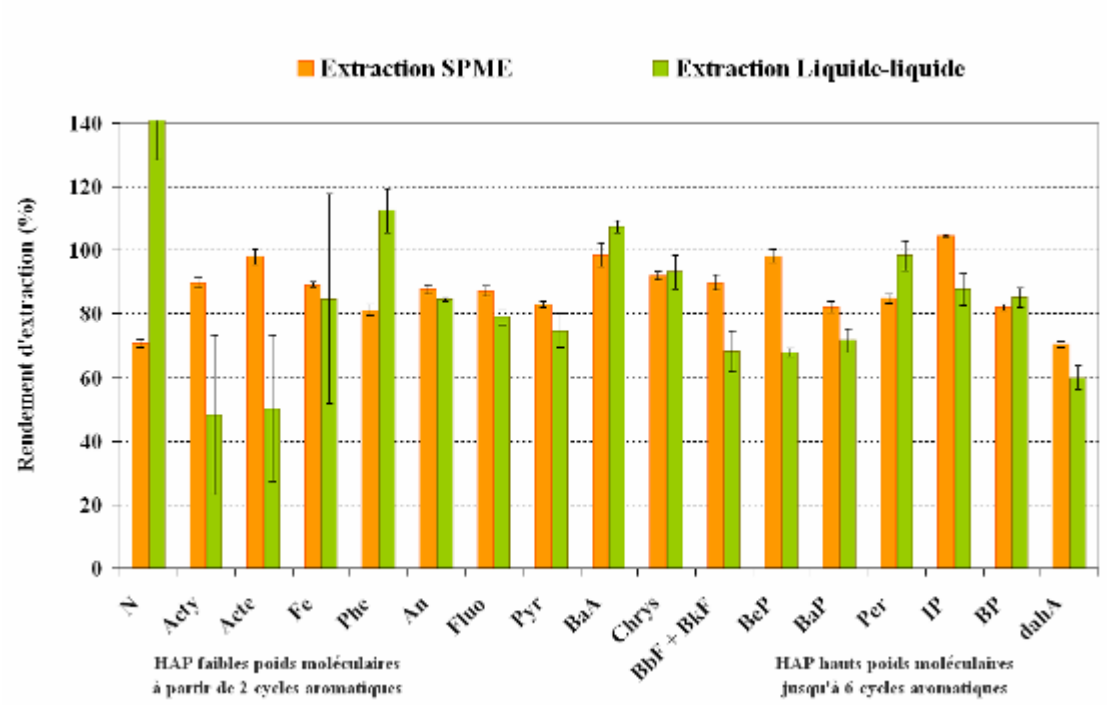


Figure 4 : Comparaison des rendements d'extraction par les techniques SPME et liquide-liquide (effectuée sur une eau fortifiée avec des composés étalons) (n=3).

Les avantages de cette technique sont considérables : absence totale d'utilisation de solvants organiques (préoccupation environnementale, gain en sécurité, temps et coût) ; meilleure performance pour l'analyse des composés à l'état de traces. En effet les diverses étapes réalisées au cours des filtrations et extractions liquide-liquide sont généralement génératrices de pertes des composés (volatilisation des composés légers, adsorption sur le verre pour les plus lourds...) ou de contamination (notamment avec des composés ubiquistes et rémanents tels que les HAP). Les résultats obtenus à l'issue du développement de cette technique ont confirmé le fort intérêt de l'utiliser lors de suivis environnementaux. Le suivi de la concentration des HAP dans l'eau dans le bassin d'Arcachon est maintenant réalisé en routine par SPME.

Tableau 1 : Estimation des coûts et temps des différentes techniques d'extraction des HAP en phase aqueuse.

Estimations	LLE	SPME
Durée manipulation	8h pour 1-5 échantillons	< 5 min par échantillon
Nombre d'étapes de manipulation	6	1
Volume solvant	300 ml par échantillon	0
Durée analyse	1h	2h
Matériel et appareillage	Verrerie spécifique	Petite verrerie
	Phase séchante	Fibres d'extraction
	Gaz	GC-MS
	Petit appareillage de laboratoire	
	GC-MS	
Coût total	+++	+

2.3. Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE)

2.3.1. Principe et théorie de SBSE

Sur le même principe de base que la technique de SPME, une technique d'extraction basée sur l'utilisation d'un barreau magnétique a été développée : Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE). La fibre est dans ce cas remplacée par un barreau de 10 à 20 mm de long enrobé de polydiméthylsiloxane (PDMS) (Figure 5). Un des principaux avantages de la SBSE est que le barreau d'extraction est recouvert d'un volume de phase sorbante plus importante que la fibre SPME (entre 24 et 126 µL au lieu de 0,5 µL pour les fibres les plus épaisses de SPME). L'extraction est donc tout aussi facile à gérer mais plus rapide et plus efficace (Figure 6).



Figure 5 : Représentation d'un barreau Twister SBSE.

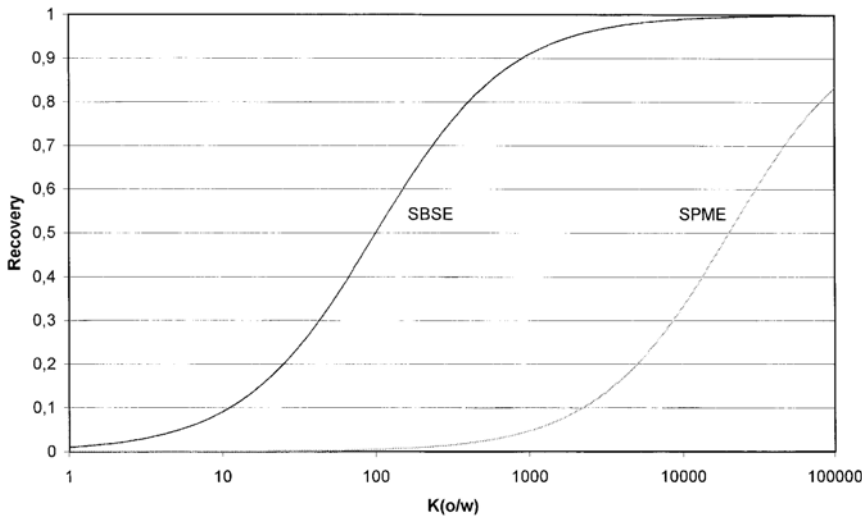


Figure 6 : Rendement théorique d'extraction en SBSE et SPME pour un échantillon d'eau de 10 mL en fonction du coefficient de partage octanol-eau (Le volume de PDMS de la fibre SPME : 0,5µL ; du barreau SBSE : 100µL).

Cette technique consiste à introduire un barreau recouvert de PDMS dans un échantillon liquide et agité par le biais d'un agitateur magnétique (Figure 7). Après un temps d'extraction suffisant, le barreau est retiré de l'échantillon, séché, introduit dans un tube puis installé sur un passeur de chromatographie en phase gazeuse pour effectuer une thermodésorption des analytes qui y sont piégés (Figure 7). Les analytes sont ensuite quantifiés par spectrométrie de masse.



Figure 7 : Extraction et analyse d'un échantillon d'eau par SBSE-GC-MS.

2.3.2. Développement de la SBSE

L'extraction par SBSE est régie par un équilibre de partage entre l'eau et la phase organique (PDMS). Ce partage est considéré équivalent à celui entre eau et octanol (Kow). Pour obtenir les meilleures récupérations d'extraction théoriques, le volume de PDMS et le volume d'échantillon doivent être optimisés. Il est intéressant, d'après la loi de partage, d'augmenter le volume de PDMS et de diminuer le volume d'échantillon pour maximiser les quantités extraites pour les molécules à faible lypophilie. Les rendements d'extraction théoriques sont calculables selon le Kow du composé et les volumes de phase PDMS et d'échantillon (Figure 8). Grâce au « Recovery calculator » (Sandra et al, 2003), le choix théorique est porté préférentiellement sur un volume d'échantillon de 5 mL et un Twister de volume de PDMS de 126 µL : dans cette configuration les composés possédant les plus faibles log Kow (entre 0.5 et 1.9 pour certains pesticides notamment) donnent des rendements au minimum de 7 %.

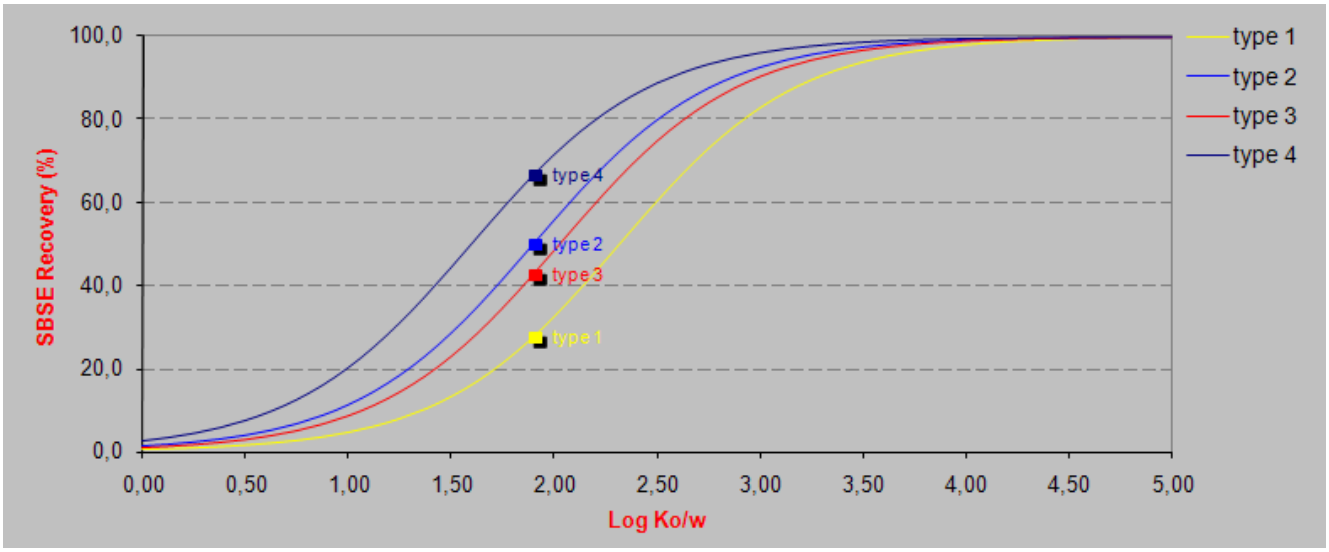


Figure 8 : Taux de récupération théorique en fonction du Log Kow calculé avec Recovery Calculator
Courbes calculées pour un Véchantillon = 5 mL et VPDMS : type 1 = 24µL, type 2 = 63µL, type 3 = 47µL et type 4 = 126 µL

Pour l'extraction, le barreau Twister recouvert de PDMS doit être introduit dans un flacon contenant l'échantillon. Le flacon est scellé puis placé dans un bain de sable sous agitation magnétique (Figure 9). Les paramètres d'extraction (épaisseur de phase, volume de l'échantillon, température, temps d'extraction…) sont en cours d'optimisation.

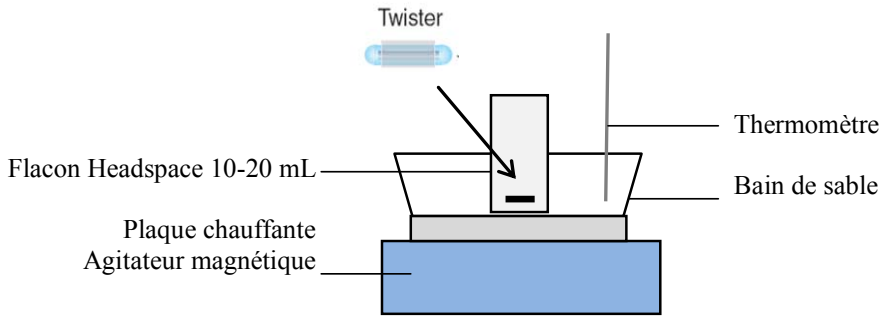


Figure 9 : Extraction d'un échantillon d'eau par barreau twister SBSE.

3. Les techniques d'échantillonnage « passif »

3.1. Principe et théorie des échantillonneurs passifs

L'échantillonnage « passif » est une technique basée sur les mécanismes de diffusion des polluants du milieu aquatique vers la phase réceptrice du dispositif. Cette phase réceptrice peut être un liquide (SPMD) ou un adsorbant microporeux (POCIS et Chemcatchers) (Gorecki et Namiesnik, 2002; Vrana *et al.*, 2005).

Les dispositifs du type POCIS renferment environ 200 mg d'adsorbant et les SPMD contiennent environ 1 g de trioléine (lipide du type triglycéride). L'accumulation des contaminants organiques au niveau de la phase réceptrice peut être décrite par une cinétique du premier ordre à condition d'avoir des échanges isotropes, ce qui est le cas avec la trioléine des SPMD mais pas avec l'adsorbant des POCIS en théorie (Alvarez *et al.*, 2004). Pour ce dernier, on assimile le système à deux compartiments (la phase aqueuse et la phase réceptrice) avec un phénomène de diffusion entre les deux compartiments contrôlé par l'interface eau-membrane et le transfert à travers la membrane (Miège *et al.*, 2004). L'accumulation des analytes à l'intérieur de l'échantillonneur passif est supposée proportionnelle à la concentration dans l'eau C_w ($\mu g.L^{-1}$) alors que la désorption des mêmes composés est supposée proportionnelle à la concentration dans la phase réceptrice de l'échantillonneur C_s ($\mu g.g^{-1}$) :

$$(1) \quad \frac{dC_S}{dt} = k_u C_w - k_e C_S$$

Les constantes cinétiques k_u ($L.g^{-1}.j^{-1}$ ou $mL.g^{-1}.j^{-1}$) et k_e (j^{-1}) correspondent respectivement à l'accumulation et la désorption de chaque analyte. La solution générale de l'équation 1 est donnée par :

(2) $$C_S = C_w \frac{k_u}{k_e}(1 - e^{-k_e t})$$

La constante cinétique de désorption, nommée parfois constante cinétique d'échange, est définie par :

(3) $$k_e = \frac{\alpha_g}{K_{sw}} \times \frac{A}{M_S}$$

Où K_{SW}, A et M_S correspondent respectivement au coefficient de partage eau-échantillonneur (comprenant l'adsorbant et la membrane) en $mL.g^{-1}$, à l'aire de la membrane (cm^2) et à la masse de l'adsorbant ou du lipide (g). Le terme α_g représente le coefficient global de transfert de masse. Il peut être assimilé au coefficient de transfert à travers la couche limite de l'interface eau-membrane (α_w) et/ou au coefficient de transfert à travers la membrane (α_m) (Huckins *et al.*, 1999). Le terme α_w augmente avec la vitesse du courant alors que α_m est affecté par la température et le « biofouling ».

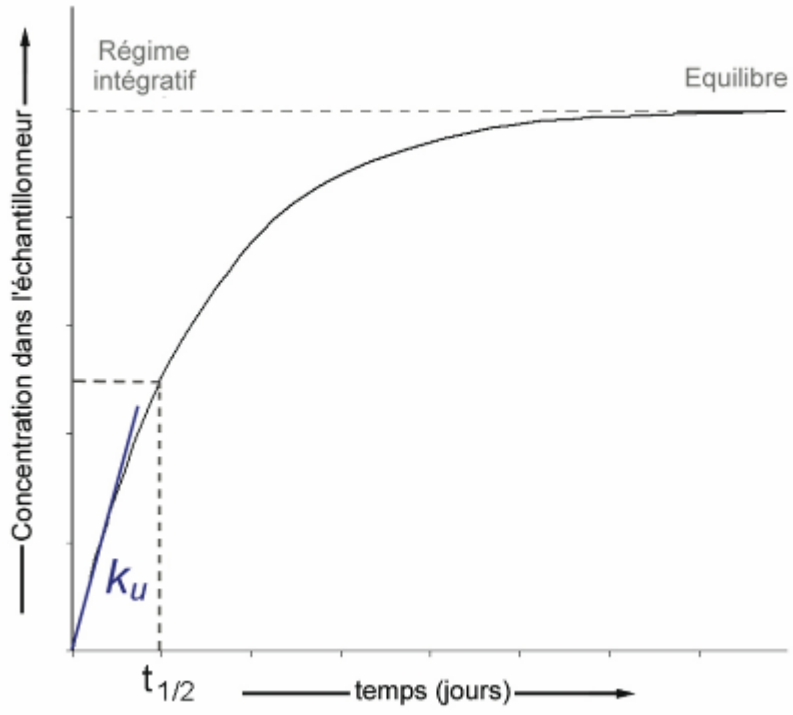


Figure 10. Cinétique et régimes d'accumulation (intégratif et équilibre) des analytes (Vrana et al., 2005).

On distingue deux régimes d'accumulation durant l'exposition des échantillonneurs passifs (Vrana *et al.*, 2005). Le premier régime ($t \leq t_{1/2}$) est considéré comme intégratif puisque la cinétique d'accumulation des analytes est pseudo-linéaire. Le second régime est curvilinéaire, puis stationnaire,

ce qui correspond à un équilibre thermodynamique (Figure 10). Cet équilibre intervient après une durée d'exposition suffisamment longue ($t >> t_{1/2}$) et dans ce cas l'équation 1 se réduit à l'expression suivante :

$$(5) \qquad \frac{dC_S}{dt} = 0$$

La solution évidente de l'équation 5 permet d'estimer pour chaque analyte le coefficient de partage K_{SW} ($mL.g^{-1}$) entre l'adsorbant et l'eau :

$$(6) \qquad K_{sw} = \frac{C_S}{C_w} = \frac{k_u}{k_e}$$

Lorsque $t \leq t_{1/2}$, soit encore $t \leq (\ln 2)/k_e$, alors l'accumulation est linéaire. Dans ce dans ce cas, le dispositif est assimilé à un échantillonneur intégratif et l'équation 1 peut se simplifier ainsi :

$$(7) \qquad \frac{dC_S}{dt} = k_u C_w$$

L'accumulation des analytes suit une cinétique d'ordre 0 (k_u correspondant à la pente à l'origine ; Figure 10) et nous pouvons utiliser la relation suivante :

$$(8) \qquad C_S = C_w k_u t$$

En théorie, le régime intégratif peut durer au minimum quatre semaines si $k_e \leq 0{,}025\ j^{-1}$. Si on considère la quantité m (µg) d'un analyte accumulé dans la phase réceptrice, nous pouvons réarranger l'équation 8 afin d'obtenir une relation simple dans laquelle on fait intervenir le taux d'échantillonnage R_s ($L.j^{-1}$ ou $mL.j^{-1}$) au lieu de la constante cinétique d'accumulation k_u :

$$(9) \qquad m = C_w R_s t$$

$$(10) \qquad R_s = \alpha_g A$$

Le taux d'échantillonnage R_s établit un lien direct entre la quantité de composé retenue par l'échantillonneur passif et sa concentration dans le milieu aqueux. Cependant, R_s dépend de α_g (équation 10), ainsi ce terme est soumis à l'effet de la température, de l'hydrodynamisme et, dans une moindre mesure, à l'influence de la formation d'un biofilm sur la surface de la membrane. Par conséquent, lors de l'étalonnage des POCIS en laboratoire (détermination des R_s et du domaine de linéarité des cinétiques d'accumulation), l'ensemble de ces paramètres doivent être contrôlés.

3.2. Techniques d'échantillonnage passif utilisées

3.2.1. Le « Semipermeable Membrane Device » (SPMD)

Les SPMD ont été développés en 1990 par des chercheurs de l'US Geological Survey (USGS) (Colombie britannique, Missouri) pour piéger les composés organiques hydrophobes (3 ou 5< log Kow < 10) (Huckins et al, 1990). Ce type d'échantillonneur a été développé pour mimer la bioconcentration des contaminants organiques dans les tissus gras des organismes. Ils présentent l'avantage de s'affranchir d'une grande majorité des paramètres environnementaux et biologiques qui affectent le biomonitoring par des organismes sentinelles.

Le SPMD est constitué d'un tube souple en polyéthylène basse densité (Low density polyéthylène : LDPE) contenant une fine couche de lipide neutre de haut poids moléculaire (> 600 daltons) : la trioléine (Figure 11).

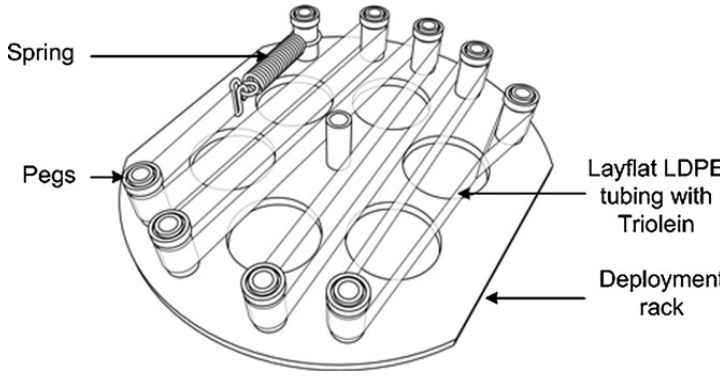


Figure 11 : Schéma d'un SPMD monté sur un support d'exposition.

Les contaminants ayant une forte affinité pour le tube en polymère vont être adsorbés à sa surface puis ils vont diffuser jusqu'à la phase lipidique dans laquelle ils vont se concentrer. Le polymère (LDPE) permet grâce à des cavités d'environ 10 Å présentent entre les chaînes de polymères, la diffusion des contaminants. Le diamètre des cavités est suffisant pour permettre le passage des contaminants, mais va empêcher le passage des molécules plus volumineuses (> 600 daltons) comme les substances humiques et les microorganismes (Huckins et al, 1993). Les SPMD vont donc *a priori* concentrer uniquement les contaminants présents dans la phase dissoute et non l'ensemble des contaminants présents dans l'eau. Il est éventuellement possible qu'une faible fraction des contaminants liés à la phase particulaire soit également concentrée par contact direct avec le polymère (IRTC 2005).

Les SPMD sont exposés dans les milieux aquatiques selon des durées variables allant de quelques heures à plusieurs jours. La forte capacité de ces dispositifs à concentrer les micropolluants organiques apolaires offre de grands avantages par rapport aux prélèvements classiques d'échantillons d'eau. En effet, cette technique permet de réaliser une mesure intégrative ainsi qu'une diminution des limites de détection (inférieure au $ng.L^{-1}$) concernant les contaminants présents dans un environnement donné.

3.2.2. Le « Polar Organic Chemical Integrative Sampler »

L'étude des substances plus polaires (log K_{ow} <3) a amené le développement de nouveaux dispositifs tels que les « Polar Organic Chemical Integrative Samplers » (POCIS) (Alvarez *et al.*, 2004). En effet, certains herbicides, ainsi que leurs produits de dégradation, sont particulièrement hydrophiles, ce qui rend leur isolement délicat au moyen de techniques d'extraction classiques par des solvants organiques ou sur phase solide du type C_{18}. Il existe donc de réelles difficultés au niveau des étapes d'extraction et de pré-concentration de composés très polaires (log K_{ow} < 2) tels que le glyphosate, les tricétones, les métabolites des triazines (composés désalkylés) ou encore les sulfonylurées. Certaines études ont montré l'intérêt des POCIS par rapport aux techniques de prélèvement classiques (Alvarez *et al.*, 2004; Petty *et al.*, 2004) et leur capacité à échantillonner des herbicides tels que l'atrazine, le diazinon, le diuron ou encore l'isoproturon (Alvarez *et al.*, 2005).

Les POCIS sont composés d'une phase adsorbante solide emprisonnée entre deux membranes de polyéthersulfone, elles mêmes étant maintenues par deux anneaux plats en inox (Figure 12). Les membranes de polyéthersulfone ont été choisies pour leur relative « inertie » chimique qui limite les interactions avec les substances polaires mais également pour leur résistance à la formation de biofilms. En revanche, comme pour les SPMD, la porosité de 0,1 µm de ces membranes limite essentiellement l'échantillonnage à la fraction dissoute. Il existe deux configurations de POCIS selon la nature de l'adsorbant : la configuration « pharmaceutiques » (adsorbant du type Oasis HLB : poly[divinylbenzène]-co-N-vinylpyrrolidone) qui est initialement dédiée à l'échantillonnage de résidus médicamenteux ou d'hormones et la configuration « pesticides » (mélange triphasique d'isolute ENV+ et d'ambersorb 1500 dispersés sur des SX3 BioBeads) qui a été initialement développée pour l'échantillonnage des composés éponymes (Alvarez *et al.*, 2004). Au cours de travaux antérieurs, il a été montré que les POCIS « pharmaceutiques » étaient plus efficaces que les POCIS « pesticides » afin d'échantillonner certains herbicides (diuron et linuron par exemple) et équivalents pour les tous les autres composés appartenant aux familles des triazines, des phénylurées et des chloroacétanilides (Mazzella *et al.*, 2007).

Dans le cadre de cette étude, seule la configuration « pharmaceutiques » a été utilisée, elle permet donc d'échantillonner des composés polaires comme des pesticides (Alvarez al, 2005 ; Mazzellas et al, 2007), des pharmaceutiques (Togola et Budzinski, 2007), des hormones (Matthiessen *et al,* 2006) ou des alkylphénols (Arditsoglou et Voutsa, 2008). De plus, la partie divinylbenzène du polymère Oasis HLB présente des interactions spécifiques avec les groupes aromatiques, ce qui laisse à penser que les POCIS pourraient échantillonner des molécules comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

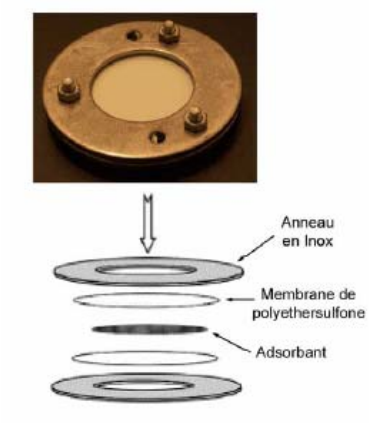


Figure 12. Présentation et conception d'un POCIS.

Pour les installations sur le terrain, les échantillonneurs sont placés dans un système de protection qui limite le dépôt de macro-débris sur le dispositif et permet de fixer l'ensemble sur un support et d'ajouter des poids pour le lester et ainsi assurer son exposition permanente.

3.3. Calibration des outils en laboratoire

3.3.1. Etalonnage des SPMD et utilisation des composés de référence et de performance

Un composé de référence et de performance (PRC) est un composé non présent dans l'environnement et non interférent possédant une fugacité modérée à faible (en clair une tendance à s'échapper du SPMD) qui est introduit dans le SPMD avant déploiement. L'utilisation des PRC est basée sur un principe simple : le taux de perte du PRC est proportionnel au taux d'accumulation des composés cibles. Ces composés sont introduits à l'intérieur de l'échantillonneur passif avant immersion, puis on étudie les cinétiques de désorption de ces composés au cours du temps (Booij *et al.*, 2002) pour déterminer la constante de désorption qui permettra de corriger la constante d'adsorption. En effet, l'accumulation d'un analyte dans un SPMD est généralement corrélée avec la désorption du PRC correspondant (la même molécule deutériée par exemple). Ainsi, lors d'une exposition *in situ* au cours de laquelle le biofouling est élevé, on observe simultanément une chute de la cinétique d'accumulation des analytes et de la désorption d'un PRC donné (Figure 13).

Cette quantification par PRC permet de s'affranchir des variations environnementales, souvent différentes des conditions de calibration. Ce mode de quantification par PRC est appliqué en routine pour de nombreux suivis ; les SPMD commerciaux sont eux même vendus supplémentés avec des PRC. Cette technique étant déjà bien aboutie aucun développement supplémentaire en laboratoire n'a été mené pour ces outils.

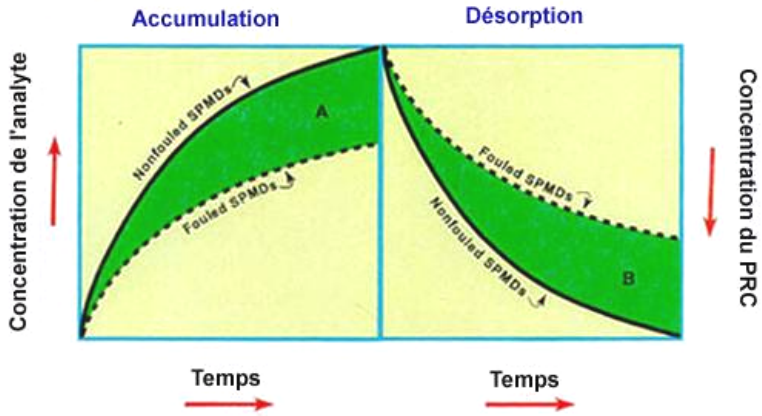


Figure 13 : Cinétiques d'accumulation d'un analyte et de désorption du PRC pour un échantillonneur passif du type SPMD dans les conditions du laboratoire (Nonfouled SPMDs) et sur le terrain (Fouled SPMDs).

3.3.2. Calibration des POCIS et proposition d'un composé de référence et de performance

Les POCIS sont des outils plus récents (Alvarez *et al.*, 2004) et pour le moment moins aboutis que les SPMD. En théorie, d'après l'équation 9, la quantité d'analytes accumulés à l'intérieur de l'échantillonneur passif (m) est supposée proportionnelle à la concentration dans l'eau C_w ($\mu g.L^{-1}$). L'étape de calibration consiste à déterminer le taux d'échantillonnage (R_s). Pour cela, on mesure la variation de la quantité d'analytes accumulée en fonction de la durée d'exposition (t) et, afin de faciliter cette étape, la concentration des mêmes analytes dans l'eau est généralement maintenue constante (ou mesurée régulièrement à défaut). Les R_s peuvent être déterminés en laboratoire en conditions contrôlées. Ces calibrations fournissent des informations sur le fonctionnement et le domaine d'application des POCIS ; toutefois les taux d'échantillonnage R_s qui en découlent sont difficilement applicables directement lors d'études *in situ*. En effet, les conditions environnementales rencontrées sur le terrain peuvent affecter les taux d'échantillonnage. Il en résulte souvent une surestimation ou une sous-estimation assez importante des concentrations intégrées réelles (biais parfois supérieurs à 200 %) lorsque les vitesses de courant qui ont été appliquées lors de l'étalonnage et celles observées *in situ* diffèrent fortement (Petty *et al.*, 2000; Vrana *et al.*, 2006). Afin de corriger les variations induites par les conditions environnementales, parallèlement aux calibrations en laboratoire, une approche utilisant un composé de référence et de performance est en cours de développement. En effet, contrairement aux SPMD, il n'existe pas encore de PRC pour les POCIS, ce qui limite actuellement les applications à des résultats qualitatifs, voire semi-quantitatifs.

3.3.2.a. Calibrations en laboratoire

Des calibrations en conditions contrôlées ont donc été menées en parallèle au Cemagref (UR REBX) et au LPTC/ISM UMR 5255 pour le dosage des pesticides. L'exposition conduite au Cemagref s'est déroulée pendant 21 jours (Mazzella et al., 2007) (Figure 14), les eaux contenues dans les microcosmes ont été dopées avec 1-2 $\mu g.L^{-1}$ de chacun des herbicides (Sulcotrione, Mésotrione,

Nicosulfuron, Désisopropylatrazine (DIA), Déséthylatrazine (DEA), Métoxuron, Déséthylterbuthylazine (DET), Simazine, Atrazine, DCPMU, IPPMU, Diuron, Isoproturon, Acétochlor, Linuron, Terbuthylazine, Ioxynil, Pendiméthaline, Trifluraline) et une vitesse de courant d'environ 2-3 $cm.s^{-1}$ a été appliquée. Des duplicats de POCIS ont été prélevés régulièrement après 5, 10, 15 et 21 jours d'exposition. Les concentrations moyennes des analytes dans l'eau (environ 1 $\mu g.L^{-1}$) ont été mesurées régulièrement afin de déterminer les taux d'échantillonnage (R_s) (Tableau 1).

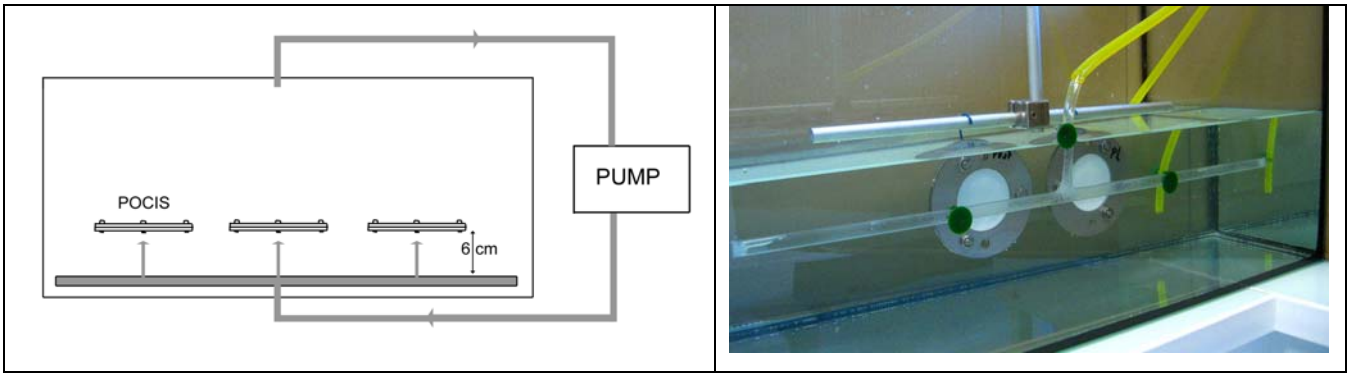


Figure 14 : Montage expérimental pour la calibration des POCIS (Cemagref UR REBX).

L'expérimentation conduite au niveau du LPTC/ISM UMR 5255 s'est déroulée sur 12 jours. La classe de pesticides ciblée est la classe des triazines (Simazine, Atrazine, Cyromazine, Propazine, Terbuthylazine, Terbuthryn, Cyanazine, Irgarol). L'exposition s'est déroulée en flux de contamination continu de façon à obtenir une concentration dans l'eau de chaque herbicide de l'ordre de 500 $ng.L^{-1}$ (Figure 15). Un duplicat de POCIS a été prélevé et analysé tous les 2 jours, la contamination de l'eau a été analysée régulièrement afin de déterminer le taux d'échantillonnage (R_s) (Tableau 1),

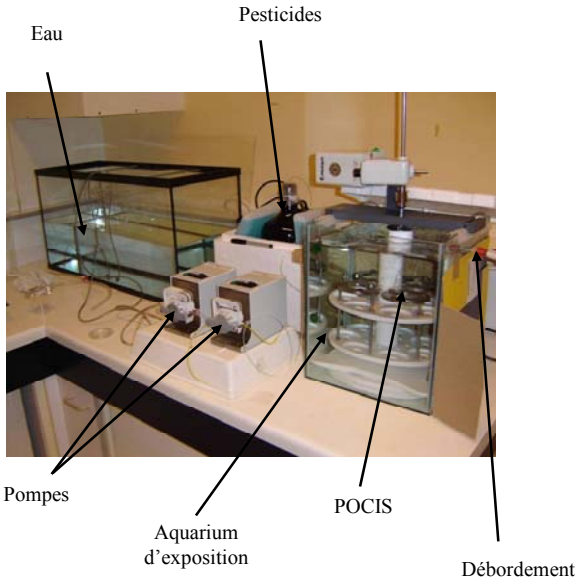


Figure 15 : Montage expérimental pour la calibration des POCIS (LPTC/ISM UMR 5255).

Les taux d'échantillonnage (R_s) déterminés dans les deux expérimentations sont globalement cohérents entre eux et avec les données de la littérature (Tableau 1). Les légères différences observées peuvent être dues aux conditions d'exposition des POCIS. En effet, les deux systèmes d'exposition sont très différents en terme de simulation du courant, dans le cas de l'exposition du Cemagref le "courant " est simulé par une pompe péristaltique alors que dans le cas de l'exposition au LPTC le "courant " est simulé par la rotation du carrousel sur lequel sont fixées les POCIS. Les vitesses et les type de courant générées sont donc différents, et il est établi que cela a un effet sur le taux d'échantillonnage (Alvarez et al, 2004).

Tableau 1 : Taux d'échantillonnages (Rs) obtenus lors de l'étalonnage en laboratoire réalisé au Cemagref (Mazzella et al, 2007) et au LPTC.

	R_s			
	Cemagref	LPTC	Alvarez et al, 2007	Hernando et al, 2007
	($mL.j^{-1}$)	($mL.j^{-1}$)	($mL.j^{-1}$)	($mL.j^{-1}$)
Sulcotrione	29	-	-	-
Mésotrione	21	-	-	-
Nicosulfuron	44	-	-	-
Désisopropylatrazine (DIA)	105 [a]	-	-	-
Déséthylatrazine (DEA)	167 [a]	-	-	146
Métoxuron	198	-	240	-
Déséthylterbuthylazine (DET)	205	-	-	-
Simazine	210	313	220	239
Atrazine	239	333	240	256
Propazine	-	360	-	-
Promethryn	-	362	-	
Irgarol	-	356	-	338
Terbuthryn	-	340	-	-
DCPMU	267	-	-	-
IPPMU	227	-	-	-
Diuron	247	-	-	256
Isoproturon	218	-	-	-
Acétochlor	225	-	-	-
Linuron	236	-	-	-
Terbuthylazine	251	368	280	-
Ioxynil	177	-	-	-
Pendiméthaline	66 [b]	-	-	-
Trifluraline	114 [b]	-	-	-

[a] Echantillonnage curvilinéaire sur 21 jours. Les k_u et R_s ont été déterminés durant les 10 premiers jours.

[b] Composés non détectés dans l'eau au-delà d'une semaine. Les R_s ont été estimés durant les 5 premiers jours.

3.3.2.b. Proposition d'un composé de référence et de performance

Afin de compléter l'approche laboratoire visant à déterminer les taux d'échantillonnage (R_s), le Cemagref a travaillé sur le développement d'un composé de référence et de performance (PRC) pour les POCIS. En effet les approches basées sur l'utilisation de PRC ont été appliquées avec succès en ce qui concerne les SPMD (Huckins *et al.*, 2002). Comme il a été défini précédemment, les PRC sont des composés non interférents et absents du milieu (molécules deutériées par exemple) dont la désorption durant la période d'exposition est suffisamment importante afin d'estimer leur constante de désorption k_e :

$$(11) \qquad \frac{dC_{POCIS}}{dt} = -k_e C_{POCIS}$$

$$(12) \qquad \frac{C_{POCIS}}{C_{POCIS\,0}} = e^{-k_e t}$$

C_{POCIS0} étant la concentration initiale de chaque PRC et C_{POCIS} la concentration restante après une exposition de durée t. Selon des travaux antérieurs (Petty *et al.*, 2004), après avoir déterminé pour un PRC donné la désorption en laboratoire ($k_{e\ PRC\ (cal)}$) puis sur le terrain ($k_{e\ PRC\ (in\ situ)}$), il est alors possible d'apporter pour chaque analyte un terme correctif aux taux d'échantillonnage estimés en laboratoire ($R_{s\ (cal)}$). La correction des taux d'échantillonnage ($R_{s\ (corr)}$) sont obtenus à partir de la relation suivante :

$$(13) \qquad R_{s(corr)} = \left(\frac{k_{e\ PRC(in\ situ)}}{k_{e\ PRC(cal)}}\right) \times R_{s(cal)}$$

Si le PRC est convenablement choisi, alors $R_{s\ (corr)}$ sera très proche du taux d'échantillonnage réel $R_{s\ (in\ situ)}$. Il faut noter que l'on peut très bien remplacer dans l'équation 13 les termes $R_{s\ (corr)}$ et $R_{s\ (cal)}$ par $k_{u\ (corr)}$ et $k_{u\ (cal)}$. Cette relation dérive de l'équation 6 et, par conséquent, la principale contrainte d'une telle approche repose sur le fait que les coefficients de partage K_{sw} de chaque composé (PRC compris) doivent être stables quelles que soient les conditions environnementales (i.e. $K_{sw\ (in\ situ)} \approx K_{sw\ (cal)}$). Une difficulté supplémentaire concerne la vérification d'échanges isotropes pour les POCIS et l'obtention d'un composé pouvant être désorbé assez rapidement. En théorie, les phénomènes d'adsorption (échanges anisotropes) devraient prédominer sur les phénomènes de partage (échanges isotropes) lorsque la phase réceptrice est un solide. Par ailleurs, quelques essais ont montré la forte rétention de certains herbicides à l'intérieur des POCIS, ce qui pourrait rendre l'utilisation de PRC assez délicate (Alvarez *et al.*, 2004). Toutefois, au cours d'une étude antérieures (Mazzella *et al.*, 2007), il a été mis en évidence la forte désorption de la désisopropylatrazine (DIA) après 10 jours d'immersion seulement.

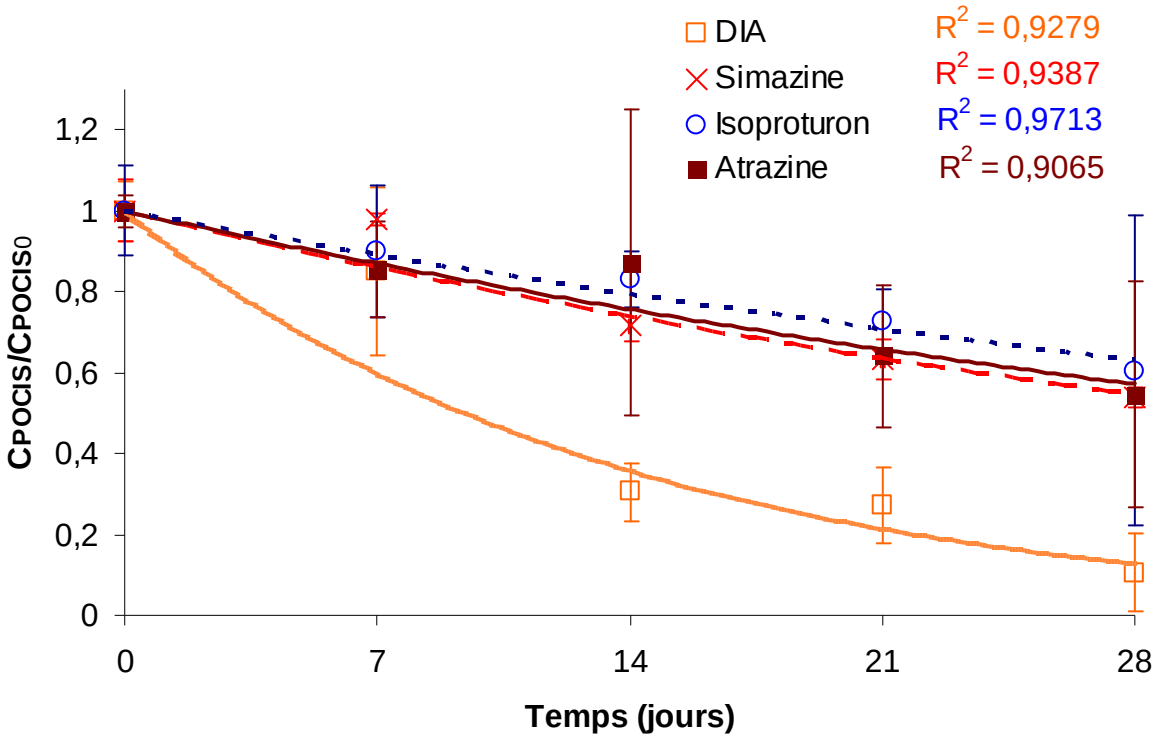


Figure 16 : Désorption de l'atrazine, de la DIA, de l'isoproturon et de la simazine durant 28 jours (température : 17±1°C, vitesse du courant : 2-3 cm.s^{-1}, obscurité).

Par la suite, nous avons étudié plus précisément les cinétiques de désorption de différents herbicides. Pour cela, l'adsorbant contenu dans les POCIS a été dopé avec de la DIA, DEA, atrazine, simazine, isoproturon et métolachlore. Dans la Figure 16, nous avons tracé l'évolution de la désorption au cours du temps. Les courbes correspondant à la DEA et au métolachlore n'apparaissent pas par soucis de lisibilité puisqu'elles suivent exactement la même tendance que les courbes de l'atrazine, la simazine et l'isoproturon. En effet, pour tous les composés, hormis la DIA, nous avons obtenu une perte d'environ 35-40 % de la quantité initiale après 28 jours. Concernant la DIA, nous avons observé de nouveau un taux de désorption assez élevé (jusqu'à 90 % de perte) durant la même période. Les vitesses de désorption semblent suivre globalement une loi cinétique du 1er ordre puisque les coefficients de corrélation pour des régressions exponentielles sont convenables (allant de r=0,952 à r=0,985). Un PRC doit avoir un taux de désorption variant entre 20 et 80 % selon les conditions environnementales (Huckins *et al.*, 2006). Le fort taux de désorption de la DIA après 21 jours (environ 75 %) laisse donc envisager l'utilisation ultérieure du composé deutéré correspondant (DIA d5) en tant que PRC, pour une exposition *in situ* de durée équivalente.

4. Application terrain

Afin de réaliser une première étude de faisabilité quant à l'utilisation des échantillonneurs passifs dans le Bassin d'Arcachon, des échantillonneurs ont été posés dans les principaux tributaires du Bassin d'Arcachon et dans l'Intra Bassin.

4.1. Exposition des POCIS au niveau des tributaires

Les stations échantillonnées au niveau des tributaires sont indiquées dans la figure 17. La conductivité a été mesurée sur chaque station afin de s'assurer que les POCIS aient effectivement échantillonné les eaux douces provenant des tributaires.



Figure 17 : Localisation des points d'exposition des POCIS (1. Craste de Nézer, 2. Canal des Landes, 3. Bourg, 4. Leyre, 5. Ponteils, 6. Lanton, 7. Betey, 8. Cirès, 9. Canal des Etangs).

Les POCIS ont été disposés en duplicats dans des cages en polyéthylène pour les protéger. Ces contenants sont grillagés afin de laisser passer l'eau tout en réduisant la vitesse du courant. Les cages ont été exposées sous la surface, au niveau d'une station homogène et représentative de la masse d'eau échantillonnée. La durée d'exposition maximale recommandée est actuellement de 14 jours si l'on souhaite suivre les concentrations de la désisopropylatrazine (DIA) et de la déséthylatrazine (DEA). Pour tous les autres composés étalonnés (Tableau 1), une exposition d'un mois pourrait être envisagée. La précision des résultats est meilleure pour des expositions suffisamment longues (les taux d'échantillonnages sont assez variables durant les heures qui suivent l'immersion (Mazzella *et al.*, 2008b). Ainsi, la durée minimale recommandée est de 7 jours. Au cours de cette première exposition dans les eaux des tributaires, nous avons choisi une exposition de 21 jours (du 18 juin au 9 juillet 2008) afin de préconcentrer davantage les analytes et de baisser les limites de détection de la méthode.

Les POCIS doivent être constamment immergés et ne doivent pas s'envaser (ou s'ensabler comme ce fut le cas au niveau du Cirès). Il faut également placer correctement les contenants dans le lit mineur du cours d'eau en évitant l'effet « bordure ».

Tableau 2. Quantités de pesticides (µg.g^{-1}) intégrées durant l'exposition in situ de 21 jours.

Pesticides	Craste de Nézer	Canal des Landes	Bourg	Leyre	Ponteils	Lanton	Betey	Cirès	Canal des Etangs
DIA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DEA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Trifluraline	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DET	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Simazine	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Atrazine	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Terbuthylazine	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pyrimicarbe	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acétochlor	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Carbaryl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Alachlor	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Métolachlor	n.d.	n.d.	**0,40**	**2,32**	n.d.	**0,29**	n.d.	**0,56**	**0,28**
Chlorpyriphos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Métazachlor	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pendiméthaline	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Irgarol 1051	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Chlorfenvinphos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Procymidone	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Oxadiazon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cyproconazole	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Aclonifen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hexazinone	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tebuconazole	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Epoxyconazole	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Azoxystrobine	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Diméthomorphe	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. : non détécté

4.1.1. Herbicides

Parmi les substances recherchées (Tableau 2), nous avons des familles d'herbicides telles que les triazines (l'hexazinone ainsi que l'atrazine, simazine, terbuthylazine et leurs métabolites respectifs la DEA, DIA et DET) et les chloroacétanilides (alachlor, acétochlor, S-métolachlor et métazachlor). Ces molécules sont utilisées en agriculture, notamment pour le désherbage des cultures de maïs.

Certaines substances actives, dont le S-métolachlor, se sont d'ailleurs substituées aux triazines dont l'usage est interdit depuis 2003 pour ce qui est de l'atrazine, de la simazine et de la terbuthylazine et 2007 quant à l'hexazinone. D'autres herbicides plus hydrophobes comme la trifluraline, la pendiméthaline et l'aclonifen ont été également suivis.

- Aucun composé n'a été détecté hormis le S-métolachlor (Tableau 2). Les concentrations moyennes en S-métolachlor dans les eaux ont été estimées en utilisant le taux d'échantillonnage d'une autre chloroacétanilide, l'acétochlor (Tableau 1). Ces deux molécules sont très similaires du point de vue de leur structure et de leur polarité (log K_{ow} proche de 3). Ces estimations s'élèvent à 17 ng.L^{-1} à Bourg, 98 ng.L^{-1} pour la Leyre, 12 ng.L^{-1} à Lanton, 24 ng.L^{-1} pour le Cirès et 12 ng.L^{-1} pour le canal des étangs. Toutefois, les concentrations demeurent extrêmement faibles hormis dans les eaux de la Leyre (de 49 à 392 ng.L^{-1}).

Il faut noter que le S-métolachlor avait déjà été mis en évidence au cours de suivis antérieurs dans les eaux de la Leyre (20 à 50 ng.L^{-1} durant le printemps 2006) mais aussi et surtout dans le ruisseau du Bourg (jusqu'à 330 ng.L^{-1} en mars 2006) (Auby *et al.*, 2007). De tels pics de contamination n'ont pas été observés au cours de l'exposition, cependant les POCIS ont été immergés seulement 21 jours à la fin du printemps alors que les traitements avec ce type de substance ont plutôt lieu de mars à mai. Il est donc prévu pour la campagne de 2009 de renouveler plusieurs expositions de 21 jours sur chaque site afin de couvrir des périodes plus longues (3 mois) au printemps et à l'automne.

Enfin, certains composés à usage plus large (agriculture et traitements périurbains) comme le diuron n'ont pas été recherchés au cours de cette première année. Même si la plupart des phénylurées (dont le diuron) sont dorénavant interdites, il se peut que des résidus soient détectables dans les eaux des tributaires (Auby *et al.*, 2007).

4.1.2. Les insecticides

Nous avons suivi certains carbamates (carbaryl et pyrimicarbe) et deux organophosphorés (chlorpyriphos et chlorfenvinphos) figurant sur la liste des substances prioritaires de la directive cadre sur l'eau (2000/60/EC). Le chlorpyriphos n'est plus homologué pour le traitement des parties aériennes, ce qui exclut une origine agricole. D'après une enquête du CTBA réalisée en 2006 et les calculs de pression réalisés par Laulhère (2006), le chlorpyrifos est la substance la plus utilisée contre les termites par les entreprises certifiées sur les pourtours du Bassin d'Arcachon. Toutefois cette substance est peu soluble (1,05 mg.L^{-1}) et très peu mobile dans les sols. Il plus probable de retrouver son principal métabolite, le 3,5,6-trichloro-2-pyrinidol (TCP), issu de l'hydrolyse du groupe ester thiophosphorique. En effet, le TCP s'avère beaucoup plus persistant que le chlorpyrifos et surtout nettement plus mobile.

Aucun insecticide n'a détecté durant 21 jours au moyen des POCIS. Concernant les insecticides organophosphorés, cela peut-être lié à leur faible solubilité et mobilité comme mentionné auparavant. Cela peut également être imputé à leur hydrophobicité élevée (log K_{ow} de 4,7 pour le chlorpyriphos) qui se traduirait par des taux d'échantillonnage assez bas étant donné le domaine d'application des POCIS (log K_{ow} supposé être compris entre 0 et 4) (Alvarez *et al.*, 2007). Quant au TCP, sa polarité (log K_{ow}=3) fait que ce composé devrait être échantillonné par le POCIS. Cependant, nous ne disposions pas de l'étalon analytique correspondant et ce type de substance ne peut être analysé par GC-MS sans réaliser de dérivation. Il n'est donc pas possible de confirmer la présence de ce composé dans les eaux des tributaires durant la campagne de 2008.

4.1.3. Les fongicides

Les triazoles (cyproconazole, tébuconazole et époxyconazole) servent principalement au traitement du blé et du maïs. Les autres fongicides comme l'azoxystrobine, le diméthomorphe et la procymidone sont plutôt employés sur les vignes. Ces composés n'ont pas été détectés dans les eaux des tributaires alors qu'il est fréquent de les intégrer au moyen des POCIS sur d'autres sites présentant effectivement ce type de cultures (coteaux de Gascogne par exemple). Il est peu envisageable de les mettre en évidence par la suite même en réalisant un suivi plus long.

4.2. Exposition des échantillonneurs au niveau de l'intrabassin

Parallèlement au premier suivi des apports en pesticides par les tributaires, un screening de la teneur en pesticides dont les eaux du bassin a été réalisée. Des POCIS ont été déployées sur trois points dans le bassin d'Arcachon (Port d'Arcachon, La Vigne et Eyrac) (Figure 18). Des échantillonneurs (POCIS et SPMD) ont été déployés durant le mois d'Avril 2008 et de Juillet 2008.

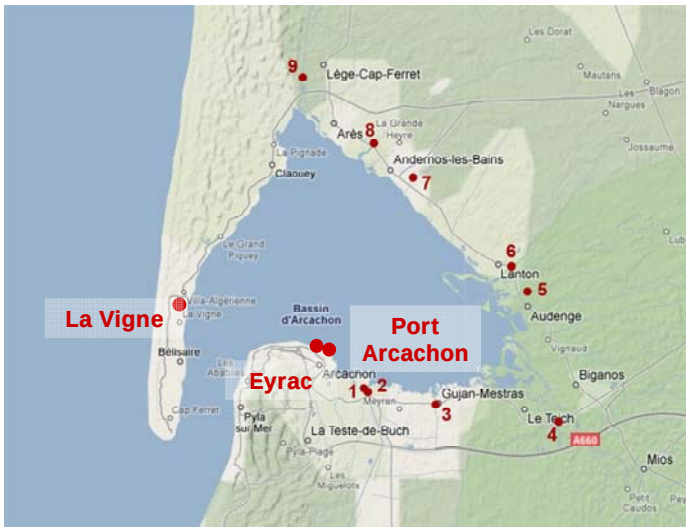


Figure 18 : Localisation des sites d'exposition des POCIS et des SPMD dans le Bassin d'Arcachon (Eyrac, La Vigne, Arcachon).

4.2.1. SPMD

Les SPMD ont été déployées au printemps et à l'été 2008, sur 3 sites pour caractériser les concentrations en Hydrocarbures Aromatiques Polycyclique (HAP). Le déploiement et la récupération des échantillonneurs se sont effectués sans problème ; le taux de récupération des SPMD est de 100%. Les résultats obtenus après analyses sont présentés après correction par le taux d'échantillonnage (R_s) dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Concentration en HAP dans l'eau des sites échantillonnés par SPMD.

	Avril 2008		**Juillet 2008**		
	Eyrac	**La Vigne**	**Eyrac**	**La Vigne**	**Arcachon**
	ng.L^{-1}	ng.L^{-1}	ng.L^{-1}	ng.L^{-1}	ng.L^{-1}
Acenaphtylene	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Acenaphtene	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Fluorene	0,9	0,5	0,4	1,0	0,6
Phenanthrene	1,0	1,2	0,6	1,2	1,0
Anthracene	0,2	0,2	0,2	0,5	0,3
Fluorenthene	3,1	3,9	2,3	3,0	2,7
Pyrene	2,7	2,6	2,2	2,7	3,1
Benzo a Anthracene	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4
Chrysene	0,5	0,6	0,5	0,5	0,7
Benzo a pyrene	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Indenopyrene	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Dibenzanthracene	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Benzoperylene	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3

Les concentrations en HAP déterminées par l'analyse des SPMD sont concordantes avec les résultats obtenus lors des analyses ponctuelles réalisées dans le cadre du programme par SPE (Extraction en Phase Solide) et SPME (Micro Extraction en Phase Solide). Les SPMD présente l'avantage de donner accès à la concentration moyenne sur la période d'échantillonnage et de diminuer les limites de détection. Les SPMD sont donc opérationnelles et utilisables pour un suivi terrain à grande échelle.

4.2.2. POCIS

Parallèlement au premier suivi des apports en pesticides par les tributaires, un screening de la teneur en pesticides dont les eaux du bassin a été réalisée. Des POCIS ont été déployées sur trois points dans le bassin d'Arcachon (Port d'Arcachon, La Vigne et Eyrac) sur deux périodes d'échantillonnage (printemps et été 2008). Au total 27 molécules appartenant aux familles des triazines, chloroacétanilides et phénylurées ont été recherchées, 23 molécules ont été retrouvées dont certaines à l'état de traces.

Tableau 4 : Concentrations en pesticides retrouvés dans les 3 sites échantillonnés au printemps et à l'été.

	Eyrac Avril 2008 ($ng.L^{-1}$)	Eyrac Juillet 2008 ($ng.L^{-1}$)	La Vigne Avril 2008 ($ng.L^{-1}$)	La Vigne Juillet 2008 ($ng.L^{-1}$)	Arcachon Juillet 2008 ($ng.L^{-1}$)
Atrazine	1,4	0,5	4,5	0,4	0,4
Cyanazine	nd	nd	nd	1,2	nd
Diuron	3,1	4,3	0,9	6,4	35,1
Irgarol	2,0	2,6	3,0	7,6	32,2
Metoxuron	nd	nd	nd	nd	nd
Nicosulfuron	0,9	nd	1,1	0,3	0,4
Promethryn	nd	nd	3,0	nd	nd
Propachlor	1,9	nd	nd	nd	nd
Propazine	1,9	0,03	3,7	23,9	nd
Simazine	0,8	0,1	nd	nd	nd
S-Metolachlor	11,7	6,5	9,2	5,8	10,2
Terbuthryn	nd	nd	2,8	nd	nd
Terbuthylazine	0,5	0,2	5,0	0,5	0,5

Parmi les molécules retrouvées à des concentrations significatives, on retrouve le S métolachlor, déjà détecté au niveau des tributaires. Sa concentration dans les eaux du bassin échantillonnée varie de 5,7 à 11,7 ng.L-1. Deux autres molécules utilisées dans la formulation des peintures antifouling, le diuron et l'irgarol ont également été détectés à des niveaux de concentration allant du nanogramme à la trentaine de nanogrammes dans le port d'Arcachon

Dans le cas du suivi intrabassin comme dans le cas des tributaires, les concentrations estimées au moyen des POCIS peuvent différer assez fortement des valeurs obtenues lors de prélèvements ponctuels (Mazzella *et al.*, 2008a). Ceci est attribué à la différence entre les paramètres fixes de laboratoire appliqués pour la détermination les taux d'échantillonnage (R_s) et les conditions fluctuantes rencontrées sur le terrain. Ainsi, en fonction des conditions *in situ*, les concentrations réelles peuvent être sous-estimés 3 à 4 fois (cas d'une vitesse de courant nulle et/ou d'un milieu turbide) ou à l'inverse surestimées jusqu'à 2 fois (milieu fortement agité par exemple) lorsqu'on utilise directement les R_s calibrés en laboratoire. Dans le cas présent, il s'agit donc d'une première approche semi-quantitative puisqu'aucun effet lié aux conditions environnementales (température, hydrodynamisme, turbidité) n'a été corrigé (utilisation d'un composé de référence et de performance par exemple). Des résultats quantitatifs seront envisageables en 2009 avec l'utilisation d'un composé de référence et de performance validé sur d'autres sites d'étude comme la Charente (Mazzella *et al.*, 2008a).

4. Conclusion

Au cours de cette première année de programme, de nouvelles techniques de microextraction et d'échantillonnage passifs ont été développées ; ces techniques vont permettrent dans la suite du programme des screenings à grande échelle de la contamination organique du Bassin d'Arcachon.

Les techniques de microextraction permettront effectivement d'augmenter le nombre de points échantillonnés, ainsi que la fréquence des prélèvements.

Les techniques d'échantillonnage passif ont été validées en laboratoire. L'étalonnage des POCIS a permis de déterminer les taux d'échantillonnage de plusieurs herbicides appartenant aux familles des triazines, des phénylurées et des chloroacétanilides. Cette étape a renseigné sur le domaine d'application de ce type d'échantillonneur passif (polarité et familles de molécules échantillonnées). La calibration va se poursuivre sur une gamme élargie d'herbicides, de fongicides et d'insecticides. Ces expérimentations en condition contrôlées de laboratoire pourront également être complétées avec des expositions en canaux dynamiques afin d'étudier plus précisément l'influence des paramètres environnementaux, notamment la vitesse du courant. Par ailleurs, l'utilisation de la DIA d5 en tant que PRC est envisagée lors de la campagne de 2009, ce qui devrait permettre une correction des conditions rencontrées *in situ* et d'améliorer la justesse des résultats quantitatifs.

Références

2000/60/EC, *Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy*. OJ L 327, 22.12.2000, 1-73.

Alvarez, D.A., Huckins, J.N., Petty, J.D., Jones-Lepp, T., Stuer-Lauridsen, F., T.Getting, D., 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*, *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring* pp. 171-197. Elsevier, Amsterdam.

Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P., Manahan, S.E., (2004) Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 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 water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream. *Chemosphere*, 61(5), 610-622.

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

Arthur, C.L., Pawliszyn, J., (1990) Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. *Anal. Chem.*, 2, 2145-2148.

Auby, I., Bocquene, G., Quiniou, F., Dreno, J.-P., (2007) Etat de la contamination du Bassin d'Arcachon par les insecticides et les herbicides sur la période 2005-2006. Impact environnemental, pp. 108. Ifremer.

Booij, K., Smedes, F., van Weerlee, E.M., (2002) Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere*, 46(8), 1157-1161.

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

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

Huckins, J.N., Petty, J.D., Lebo, J.A., Almeida, F.V., Booij, K., Alvarez, D.A., Cranor, W.L., Clark, R.C., Mogensen, B.B., (2002) Development of the Permeability/Performance Reference Compound Approach for In Situ Calibration of Semipermeable Membrane Devices. *Environ. Sci. Technol.*, 36(1), 85-91.

Huckins, J.N., Petty, J.D., Orazio, C.E., Lebo, J.A., Clark, R.C., Gibson, V.L., Gala, W.R., Echols, K.R., (1999) Determination of Uptake Kinetics (Sampling Rates) by Lipid-Containing Semipermeable Membrane Devices (SPMDs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water. *Environ. Sci. Technol.*, 33(21), 3918-3923.

Huckins J. N., Manuweera G. K., Petty D., Mackay D., Lebot J. A., (1993) Lipid-Containing Semipermeable Membrane Devices for Monitoring Organic Contaminants in Water. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2489-2496.

Kot-Wasik A., Zabiegała B., Urbanowicz M., Dominiak E., Wasik A., Namieśnik J., (2007) Advances in passive sampling in environmental studies. *Anal Chim Acta*. 602(2),141-63.

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

Laulhère, J., (2006) Les risques de pollution des eaux du Bassin d'Arcachon par les pesticides - Analyse des pratiques et recommandations, pp. 266. Agence de l'Eau Adour Garonne.

Matthiessen P., Arnold D., Johnson A.C., Pepper T.J., Pottinger T.G., Pulman K.G.T., (2006) Contamination of headwater streams in the United Kingdom by oestrogenic hormones from livestock farms. *Science of the Total Environmen.t* 367, 616–630.

Mazzella, N., Bonnet, M., Boudigues, M., Delest, B., Huppert, J., Madigou, C., Méchin, B., Moreira, S., Obeidy, C., Delmas, F., (2008a) Suivi de la contamination du bassin versant charentais par

les pesticides : Améliorations méthodologiques et propositions pour les réseaux de surveillance - Volet analytique et CAMPAGNE 2007, pp. 98. Rapport Cemagref.

Mazzella, N., Debenest, T., Delmas, F., (2008b) 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., Dubernet, J.-F., Delmas, F., (2007) Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *J. Chromatogr. A*, 1154(1-2), 42-51.

Miège, C., Durand, S., Garric, J., Gourlay, C., Wang, D., Mouchel, J.-M., Tusseau-Vuillemin, M.-H., (2004) Semipermeable membrane device-availability of polycyclic aromatic hydrocarbons in river waters and wastewater treatment plant effluents. *Polycycl. Aromat. Comp.*, 24(4-5), 805-825.

Petty, J.D., Huckins, J.N., Alvarez, D.A., Brumbaugh, W.G., Cranor, W.L., Gale, R.W., Rastall, A.C., Jones-Lepp, T.L., Leiker, T.J., Rostad, C.E., Furlong, E.T., (2004) A holistic passive integrative sampling approach for assessing the presence and potential impacts of waterborne environmental contaminants. *Chemosphere*, 54(6), 695-705.

Petty, J.D., Orazio, C.E., Huckins, J.N., Gale, R.W., Lebo, J.A., Meadows, J.C., Echols, K.R., Cranor, W.L., (2000) Considerations involved with the use of semipermeable membrane devices for monitoring environmental contaminants. *J. Chromatogr. A*, 879(1), 83-95.

Sandra, P. (2003) Multi-residue screening of pesticides in vegetables, fruits and baby food by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-capillary gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.*, 1000, 299-309.

Sodergren A., (1987) Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms. *Environ. Sci. Technol.* 21, 855–859.

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

Prest, H.F., Jarman, W.M., Burns, S.A., Weismeller, T., Martin, M., Huckins, J.N., (1992) Passive water sampling via Semi Permeable Membrane Devices (SPMDs) in concert bivalves in the Sacramento/San Joaquin river delta. *Chemosphere*, 25, 1811-1823.

Stuer-Lauridsen, F., (2005) Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. *Environ. Pollut.*, 136(3), 503-524.

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

Vrana, B., Mills, G.A., Dominiak, E., Greenwood, R., (2006) Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environ. Pollut.*, 142, 333-343.