



HAL
open science

Etalonnage des échantillonneurs passifs du type POCIS pour les pesticides polaires : essai d'intercomparaison et recommandations pour l'harmonisation des données d'étalonnage en laboratoire

Nicolas Mazzella, Anne Togola, V. Fauvelle, N. Morin, C. Berho, Cecile Miede

► To cite this version:

Nicolas Mazzella, Anne Togola, V. Fauvelle, N. Morin, C. Berho, et al.. Etalonnage des échantillonneurs passifs du type POCIS pour les pesticides polaires : essai d'intercomparaison et recommandations pour l'harmonisation des données d'étalonnage en laboratoire. [Rapport de recherche] irstea. 2014, pp.40. hal-02601854

HAL Id: hal-02601854

<https://hal.inrae.fr/hal-02601854v1>

Submitted on 16 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.

ETALONNAGE DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS DU TYPE POCIS POUR DES PESTICIDES POLAIRES

ESSAI D'INTERCOMPARAISON ET RECOMMANDATIONS POUR L'HARMONISATION
DES DONNEES D'ETALONNAGE EN LABORATOIRE

Action G – Méthodes et technologies innovantes

Nicolas Mazzella (Irstea), Anne Togola (BRGM), Vincent Fauvelle
(Irstea), Nicolas Morin (Irstea), Catherine Berho (BRGM),
Cécile Miège (Irstea)

Février 2014

Programme scientifique et technique
Année 2013

Rapport final

Avec l'approbation de

et le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

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

Les auteurs :

Nicolas Mazzella, IR (Irstea), nicolas.mazzella@irstea.fr

Catherine Berho, chef de projet BRGM, c.berho@brgm.fr

Vincent Fauvelle, Doctorant (Irstea), vincent.fauvelle@irstea.fr

Cécile Miège, IR (Irstea), cecile.miege@irstea.fr

Nicolas Morin, Doctorant (Irstea), nicolas.morin@irstea.fr

Anne Togola, chef de projet BRGM, a.togola@brgm.fr

Avec la participation de :

Cécile Cren-Olivé, SCA-CNRS, c.cren@sca.cnrs.fr

Julien Camilleri, SCA-CNRS, j.camilleri@sca.cnrs.fr

Vérification du document :

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

Marie-Pierre Strub, INERIS, marie-pierre.strub@ineris.fr

François Lestremau, INERIS, francois.lestremau@ineris.fr

Les correspondants

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

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

Référence du document : Mazzella N., C. Berho, V. Fauvelle, N. Morin, A. Togola, C. Miège (2014). Etalonnage des échantillonneurs passifs du type POCIS pour des pesticides polaires. Essai d'intercomparaison et recommandations pour l'harmonisation des données d'étalonnage. Aquaref-Irstea 40 p.

Droits d'usage : accès libre

Niveau géographique : national

Couverture géographique : France

Niveau de lecture : professionnels, experts

SOMMAIRE

RESUME.....	5
ABSTRACT	6
INTRODUCTION	9
1. MODÈLES ET THÉORIE	11
2. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES SYSTÈMES POUR L'ÉTALONNAGE DE POCIS VIS-À-VIS DE PESTICIDES POLAIRES ET SUR LES TAUX D'ÉCHANTILLONNAGE OBTENUS	14
3. COMPARABILITÉ DES TAUX D'ÉCHANTILLONNAGE ET INFLUENCE DES CONDITIONS ET SYSTÈMES	18
3.1. Conditions et systèmes d'étalonnage lors de l'essai.....	18
3.2. Méthodes de calcul des taux d'échantillonnage	19
3.3. Résultats	19
3.3.1. <i>Les courbes d'étalonnage</i>	20
3.3.2. <i>Influence de la vitesse du courant, la température et la concentration dans l'eau sur la durée de la phase linéaire et les taux d'échantillonnage</i>	22
4. DONNÉES D'ÉTALONNAGE	24
5. RECOMMANDATIONS POUR LA CONDUITE D'ÉTALONNAGE DE POCIS EN LABORATOIRE	28
5.1. Système d'étalonnage et exposition des POCIS	28
5.2. Dopages et concentrations des analytes.....	29
5.3. Traitement des échantillonneurs passifs et analyse.....	30
6. CONCLUSION	32
BIBLIOGRAPHIE.....	33
Annexes. Conditions expérimentales employées	36

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1. Accumulation des pesticides dans le POCIS au cours du temps d'après Vrana <i>et al.</i> , (2005).	11
Figure 2. Différents types d'accumulation en fonction de la polarité des analytes. Equilibre rapide pour des composés ayant des $\log K_{ow} < 1$ (carrés noirs), temps de latence croissant pour des composés ayant des $\log K_{ow} > 4$ (losanges blancs).	13
Figure 3. Courbes d'étalonnage de l'acétochlore obtenues par les 3 participants.	20
Figure 4. Représentation graphique du $t_{1/2}$ de l'acétochlore lors de l'étalonnage par le BRGM.	21
Figure 5. Courbes d'étalonnage du linuron obtenues par les trois participants.	21
Figure 6. Résumé des taux d'échantillonnage avec les écart-types associés, puis des comparaisons multiples par paire pour chaque composé (Test non-paramétrique de Kruskal-Wallis suivi d'une procédure de Conover-Iman ($p=0,01$)).	23
Figure 8. Exemple d'évolution du facteur de concentration Cf et de la concentration dans l'eau d'un même analyte au cours du temps.	31
Figure 9. Schéma de fonctionnement du pilote utilisé par le participant EABX. Systèmes fermés constitués de 3 aquariums dopés initialement et après 6 jours afin de maintenir une concentration d'environ 1 $\mu\text{g/L}$, 4 POCIS par aquarium prélevés en triplicats tous les 6 jours, agitation assurée au moyen d'une pompe péristaltique avec une vitesse de courant constante d'environ 2-3 cm/s (Lissalde <i>et al.</i> , 2011).	36
Figure 10. Schéma de fonctionnement du pilote utilisé par le participant MALY. Système ouvert avec un débit fixe pour chacun des 2 aquariums de 12,15 mL/min d'eau fraîchement dopée à environ 3 $\mu\text{g/L}$ à l'aide des solutions de contaminants (préparées dans des solvants organiques). Le COD atteint environ 10 mg/L dans les aquariums (contre initialement < 1 mg/L dans l'eau de ville), ceci étant lié à l'introduction continue de solvants organiques (acétone, acétonitrile et méthanol) en même temps que les analytes d'intérêt. Les vitesses de courant dans les aquariums sont d'environ 10 cm/s au niveau de chaque POCIS (Camilleri <i>et al.</i> , 2012; Morin <i>et al.</i> , 2013).	37
Figure 11. Photo du pilote de calibration : une pompe HPLC permet d'alimenter le tank qui contient les 12 POCIS par une eau dopée à 1,1 $\mu\text{g/L}$ par composé contenue dans la cuve d'alimentation. L'apport est fixée à un volume de 7 ml/min. Une purge de l'eau du tank est réalisée à l'aide d'une pompe péristaltique à un débit identique de celui de l'apport. Un triplicat de POCIS est retiré à 5, 9, 14 et 21 jours (Ibrahim <i>et al.</i> , 2013b).	38
Tableau 1. Taux d'échantillonnage des POCIS « pharmaceutiques » (phase réceptrice Oasis HLB) avec 45,8 cm ² de surface d'exposition (sauf lorsque spécifié). Conditions standard en laboratoire : agitation et température entre 15 et 25°C (sauf lorsque spécifié).	14
Tableau 2. Résumé des différents systèmes d'étalonnage, conditions expérimentales et remarques associées.	17
Tableau 3. Résumé des conditions d'étalonnage, types de pilotes et méthodes de calcul des taux d'échantillonnage.	18
Tableau 4. Gammes de R_s et $t_{1/2}$ pour l'ensemble des analytes en fonction des conditions expérimentales communément renseignées.	22
Tableau 5. Taux d'échantillonnage de divers pesticides, perturbateurs endocriniens, résidus pharmaceutiques et quelques produits de dégradation (Ab : antibiotique, Ae : antiépileptique, Ai : anti-inflammatoire, Aph : alkylphénol, Ax : anxiolytique, Bb : bêtabloquant, Dt : diurétique, Fd : fongicide, Hd : herbicide, Hn : hormone, Hp : hypolipémiants, Id : insecticide, M : métabolite, Ph : phénol, UV : filtre UV).	25
Tableau 6. Dispersion des données d'étalonnage en ne considérant que les composés neutres et avec des $\log K_{ow}=1-4$.	27
Tableau 7. Exemple de dopage en continu pour une cuve de 200 L avec un renouvellement quotidien de 25 % du volume total et une concentration finale d'environ 0,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$.	29
Tableau 8. Evolution temporelle des concentrations dans les eaux lors des étalonnages.	36

**Etalonnage des échantillonneurs passifs du type POCIS pour des pesticides polaires.
Essai d'intercomparaison et recommandations pour l'harmonisation des données d'étalonnage.**

Rapport final

Mazzella N., C. Berho, V. Fauvelle, N. Morin, A. Togola, C. Miège

RESUME

La perspective d'application des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE nécessite au préalable l'établissement de données d'étalonnage fiables. Or, concernant des dispositifs tels que les Polar Organic Chemical Integrative Samplers (POCIS), *a priori* adaptés pour l'échantillonnage des pesticides organiques polaires, ces données sont encore peu renseignées et/ou très hétérogènes ou alors déterminées via des systèmes expérimentaux en laboratoire certes contrôlées mais aussi très variables.

D'après l'étude de la littérature à ce sujet, à défaut de disposer de valeurs de référence, il ressort un besoin d'harmonisation des constantes cinétiques (ou encore des taux d'échantillonnage) et de recommandations quant à la manière de les acquérir. Ainsi, il a été mené un essai d'intercomparaison portant sur l'étalonnage d'une liste commune d'herbicides polaires (acétochlore, alachlore, atrazine, diuron et linuron) au sein de trois laboratoires experts dans le domaine de l'échantillonnage passif et membre du consortium Aquaref.

Le second objectif de ce travail a visé l'étude de l'influence des conditions expérimentales et des systèmes utilisés pour l'étalonnage, à savoir le système employé, le niveau de dopage des eaux en pesticides, l'agitation du milieu ou encore la température, ce qui a permis d'appréhender la robustesse des données associée à la phase d'étalonnage en laboratoire. Les données d'échantillonnage obtenues dans les différents laboratoires impliqués étant comparables pour les molécules « communes » aux différents essais, l'agrégation des données des différents laboratoires a été réalisée pour fournir l'intégralité des données de taux d'échantillonnage acquises à ce jour.

Mots clés (thématique et géographique) :

Echantillonnage passif, herbicides polaires, étalonnage, POCIS, harmonisation étalonnage.

**Calibration of POCIS passive sampler for hydrophilic pesticides.
Intercomparison exercise and recommendations for calibration harmonization**

Rapport final

Mazzella N., C. Berho, V. Fauvelle, N. Morin, A. Togola, C. Miège

ABSTRACT

The likely application of passive samplers in compliance with the WFD requires the preliminary establishment of reliable calibration data. However, for devices such as Polar Organic Chemical Integrative Samplers, which are suitable for sampling polar organic pesticides, these data are still not well documented or highly variable, when determined in laboratory controlled conditions.

According to the study of the related literature, failing to have reference values, it must be emphasized the need for harmonization, or recommendations for acquiring kinetic constant data (or sampling rates). Thus, it was conducted an intercomparison exercise on the calibration of a common list of polar herbicides (acetochlor, alachlor, atrazine, diuron and linuron) within three expert laboratories in the field of passive sampling and members of Aquaref consortium.

The second aim of this study was focused on the influence of experimental conditions and calibration setup, namely the calibration devices, the spiking level of pesticides in water, the flow velocity or the temperature. This part allowed to assess the robustness of the data associated with the laboratory calibration step. Considering the good agreement between the three calibration datasets, a compilation of all data obtained in the three different labs has been done.

Key words (thematic and geographical area):

Passive sampling, polar herbicides, POCIS, calibration, harmonization of calibrating conditions.

Sigles & Abréviations

DGT	: Diffusive Gradient in Thin film
k_e	: Constante cinétique d'élimination (ou désorption)
k_u :	: Constante cinétique d'accumulation
LDPE	: Low density polyethylene ou polyéthylène basse densité
PES	: Polyéthersulfone
POCIS	: Polar Organic Chemical Integrative Samplers
PRC	: Composé de Référence et de Performance
R_s	: Taux d'échantillonnage
SPMD	: Semi-Permeable Membrane Device

ETALONNAGE DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS DU TYPE POCIS AVEC DES PESTICIDES POLAIRES – ESSAI D'INTERCOMPARAISON ET RECOMMANDATIONS POUR L'HARMONISATION DES DONNEES D'ETALONNAGE

Introduction

La directive cadre européenne sur l'eau (DCE) vise à prévenir la détérioration, et permettre le maintien, voire la restauration des masses d'eau (2000/60/EC). L'évaluation de l'état chimique des milieux aquatiques nécessite une estimation fiable des niveaux et si possible des sources de contamination par divers polluants. De nombreux efforts et précautions sont apportés lors du dosage en laboratoire alors que la représentativité et la fiabilité de l'étape d'échantillonnage, bien que faisant pleinement partie de l'ensemble du processus de caractérisation de la contamination par les substances organiques, sont encore souvent négligées (Kramer, 1994). Les suivis réalisés dans le cadre de la DCE sont actuellement basés sur des prélèvements ponctuels qui présentent un défaut de représentativité temporelle, notamment lorsque les prélèvements sont réalisés avec des fréquences mensuelles, voire plus faibles selon le type de surveillance (biannuelles par ex.), et induit des difficultés techniques (volumes à prélever et à traiter, stabilité des échantillons, limites de quantification compatibles avec les seuils imposés par les normes de qualité environnementale, etc.) (Alvarez et al., 2004; Coquery et al., 2005; Vrana et al., 2005; Allan et al., 2006; Zabiegała et al., 2010).

Les techniques d'échantillonnage passif sont en fort développement depuis une quinzaine d'années, voire moins pour ce qui est des molécules organiques polaires telles que les pesticides organiques polaires, et pourraient constituer une alternative ou, *a minima*, un complément dans le cadre des programmes de surveillance, de contrôle ou d'enquête des masses d'eau (Allan et al., 2006). Les domaines d'application de ces techniques, leurs intérêts ainsi que leurs limitations sont mieux documentés pour l'échantillonnage des éléments métalliques et des composés organiques hydrophobes (Zhang and Davison, 1995; Vrana et al., 2005; Huckins et al., 2006; Mills et al., 2009) que pour les composés organiques hydrophiles. En effet, pour les composés organiques hydrophiles, dont certains herbicides et, outre les contraintes déjà décrites pour la plupart des dispositifs d'échantillonnage passif (i.e. influence des conditions environnementales sur les cinétiques d'échange et échantillonnage plus ou moins partiel de la fraction dissoute), les données d'étalonnage sont encore peu nombreuses et acquises dans des conditions disparates lorsqu'elles existent. Ainsi, dans le cadre de cette étude, nous avons réalisé une étude de la robustesse au moyen d'un essai d'intercomparaison portant sur l'étalonnage du Polar Organic Chemical Integrative Samplers (POCIS), pour 5 herbicides communs (acétochlore, alachlore, atrazine, diuron et linuron), au sein de 3 laboratoires différents. Les conditions opératoires étant contrôlées, mais non imposées (différences en termes de température, d'agitation, de systèmes d'étalonnage, etc.), nous avons étudié leurs impacts sur les données d'étalonnage (e.g. taux d'échantillonnage et durée de la phase pseudo-linéaire) nécessaires ensuite, lors du déploiement *in situ*, pour l'estimation des concentrations pondérées dans le temps. Nous avons également entrepris une hiérarchisation de ces impacts et de proposer des recommandations vis-à-vis du choix des conditions, puis des précautions à prendre lors de l'étalonnage de dispositifs tels que les POCIS.

Enfin, nous proposons une base de données des taux d'échantillonnage (R_s) obtenus pour une gamme élargie de substances (pesticides, résidus pharmaceutiques, hormones, etc.) étalonnées *a minima* par 1 des 3 laboratoires, suivant les mêmes conditions ayant servi lors de l'essai d'intercomparaison initial.

1. Modèles et théorie

Les Polar Organic Chemical Integrative Samplers (POCIS) sont des échantillonneurs passifs composés de deux anneaux en acier inoxydable qui maintiennent deux membranes microporeuses en polyéthersulfone (PES) à l'intérieur desquelles une masse connue d'adsorbant est ajoutée (Alvarez et al., 2004).

Il existe deux types de dispositifs de phases adsorbantes commercialement disponibles: « pharmaceutique » et « pesticide ». Au cours de travaux antérieurs (Mazzella et al., 2007), il a été montré que la phase pharmaceutique (basée sur de l'Oasis® HLB) était mieux adaptée à l'échantillonnage des herbicides basiques, acides et neutres.

L'accumulation de ce type de substances dans la phase réceptrice peut être décrite par une cinétique d'ordre 1 (Figure 1) à condition de supposer des échanges isotropes entre le milieu aqueux et la phase réceptrice (Vrana et al., 2005) :

$$(1) \quad C_{POCIS} = C_w \times \frac{k_u}{k_e} \times (1 - e^{-k_e t})$$

- Où
- C_{pocis} est la concentration du pesticide dans le POCIS ($\mu\text{g.g}^{-1}$).
 - C_w est la concentration du pesticide dans l'eau ($\mu\text{g.L}^{-1}$).
 - k_u est la constante cinétique d'accumulation ($\text{L.g}^{-1}.\text{j}^{-1}$).
 - k_e est la constante cinétique de désorption (j^{-1}).

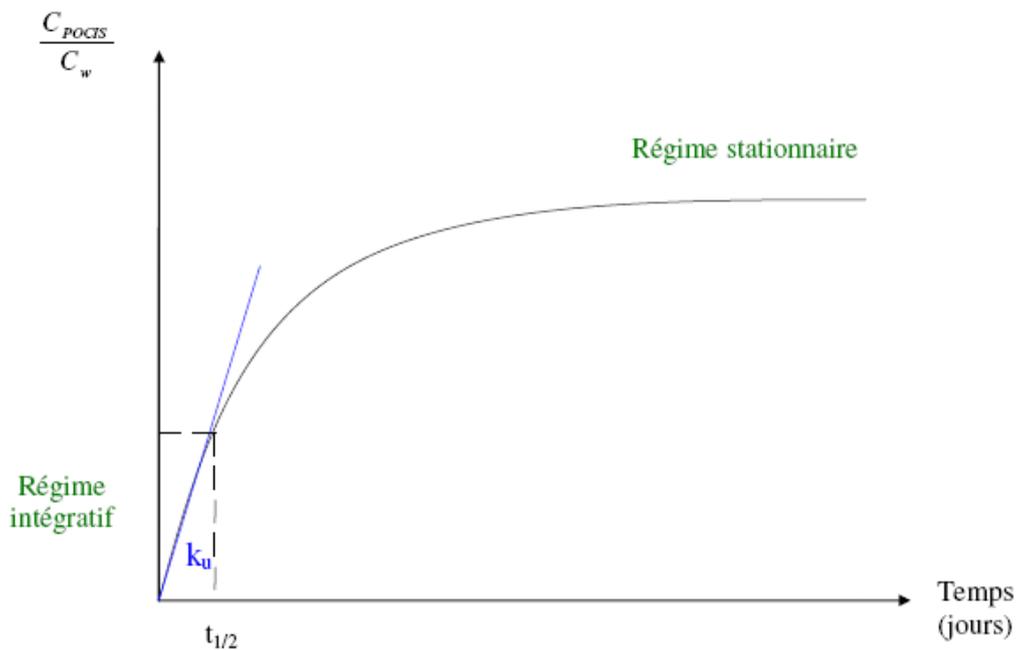


Figure 1. Accumulation des pesticides dans le POCIS au cours du temps d'après Vrana et al., (2005).

On définit également la constante d'équilibre K_{sw} ($L.g^{-1}$) lorsque le régime stationnaire est atteint :

$$(2) \quad K_{sw} = \frac{k_u}{k_e} = \frac{C_{POCIS(eq)}}{C_{w(eq)}}$$

Avec :

La constante d'équilibre K_{sw} est généralement atteinte après plusieurs jours, voire quelques semaines d'exposition. Le temps $t_{1/2}$ correspond à la durée d'exposition pour laquelle le dispositif a accumulé la moitié de la quantité maximale qu'il peut accumuler avant d'atteindre cet équilibre, lorsque la concentration en analytes dans l'eau est maintenue constante (cas de l'étalonnage en laboratoire). L'accumulation est considérée comme pseudo-linéaire lorsque $t \leq (\text{Log}2)/k_e$ (Mazzella et al., 2008), on a dans ce cas une approximation possible (Vrana et al., 2005; Huckins et al., 2006) et une relation simple du type:

$$(3) \quad C_{POCIS} = C_w \times k_u \times t$$

On définit par ailleurs le taux d'échantillonnage R_s ($L.j^{-1}$) comme étant le lien entre la quantité de composé retenue dans le POCIS et la concentration dans le milieu aqueux échantillonné. En d'autres termes, cette constante peut être représentée par un volume d'eau fini, contenant les composés d'intérêt, extrait chaque jour par le POCIS. En réarrangeant l'équation 3 avec la masse d'adsorbant M_{pocis} (g), on obtient :

$$(4) \quad C_{POCIS} = C_w \times \frac{R_s}{M_{POCIS}} \times t$$

Le domaine d'application des POCIS couvre généralement des $\log K_{ow}$ allant de 1 à 4 (accumulation pseudo-linéaire, Figure 2). On observe généralement de plus faibles R_s (dizaines de $mL.j^{-1}$) et $t_{1/2}$ (équilibre atteint en quelques jours seulement) pour des $\log K_{ow} < 1$. Les composés les plus hydrophobes ($\log K_{ow} > 4$) peuvent donner une accumulation relativement linéaire, toutefois on observe progressivement un retard à l'accumulation de quelques jours (ou temps de latence) avec l'augmentation de l'hydrophobicité. Lorsque ce temps de latence devient trop élevé (retard > 1 j), l'équation 4 devient inapplicable et on ne peut estimer convenablement des concentrations pondérées dans le temps. En outre, pour ces composés, les taux d'échantillonnage sont nettement inférieurs à ce que l'on peut obtenir avec des dispositifs comme la SPMD ou des membranes en silicone. Il est donc préférable d'utiliser ces derniers dans ce cas.

Comme décrit dans plusieurs articles (Vrana and Gerrit Schüürmann, 2002; Alvarez et al., 2004; Gunold et al., 2008; Mazzella et al., 2008; Vermeirssen et al., 2008; Harman et al., 2009), le taux d'échantillonnage est directement affecté par des conditions "physiques" du milieu telles que le biofouling, la vitesse du courant et la température. Pour certaines classes de composés (ionisables), le pH et la force ionique peuvent également avoir une influence (Togola and Budzinski, 2007; Li et al., 2011). En revanche, il apparaîtrait que les paramètres physico-chimiques comme le carbone organique total ou la matière organique dissoute aient une influence réduite dans le cas du POCIS, bien qu'évalués sur des gammes de concentrations réduites, allant de 0,1 à 5 $mg.L^{-1}$ (Li et al., 2011; Charlestra et al., 2012). Les contraintes liées aux conditions « environnementales » ont été essentiellement abordées lors du déploiement *in situ* des échantillonneurs passifs et des approches telles que l'utilisation de composés de référence et de performance (PRC) (Huckins et al., 2002) ont été développées afin de les minimiser. L'approche PRC a fait ses preuves pour des outils

comme le Semi-Permeable Membrane Device (SPMD) et semble prometteuses pour le POCIS et l'échantillonnage des pesticides polaires (Mazzella et al., 2010; Lissalde et al., 2011), cependant il est à noter qu'il ne s'agit que d'une vérification empirique à ce stade (comparaison sur site avec des techniques d'échantillonnage de référence) et que la théorie est encore insuffisamment développée pour expliquer les mécanismes mis en jeu (Harman et al., 2011a). D'autres méthodes basées sur l'étalonnage *in situ* (Harman et al., 2011b) sont envisageables afin d'avoir des taux d'échantillonnage directement applicables et représentatifs du site d'étude. L'inconvénient étant à ce niveau l'impossibilité de généraliser les données d'étalonnage ainsi déterminées, la phase d'étalonnage devant être réalisées à nouveau lorsque les conditions et/ou les sites varient (matrice différente, variation du débit ou de la température dans le temps, etc.).

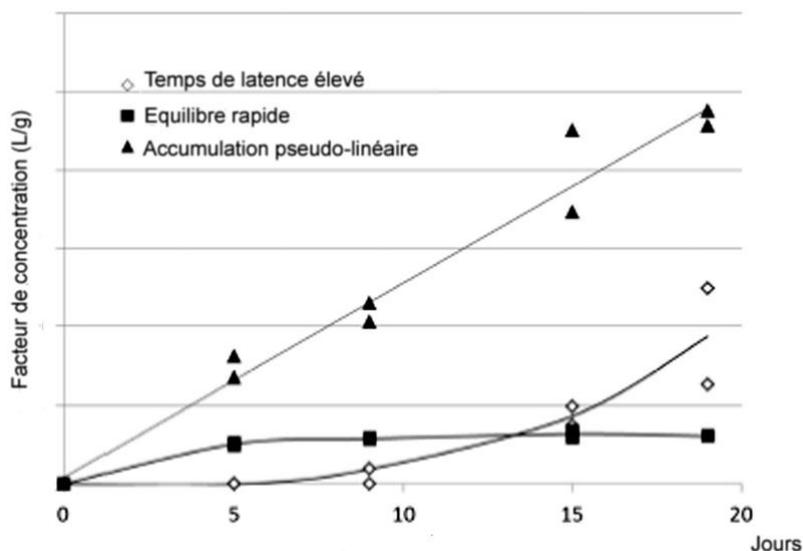


Figure 2. Différents types d'accumulation en fonction de la polarité des analytes. Equilibre rapide pour des composés ayant des $\log K_{ow} < 1$ (carrés noirs), temps de latence croissant pour des composés ayant des $\log K_{ow} > 4$ (losanges blancs).

Lors de la phase d'étalonnage en laboratoire, le biofouling est généralement minimisé (obscurité, utilisation de sulfate de cuivre, etc.) et par conséquent négligeable. Par ailleurs, l'agitation et la température du milieu sont généralement contrôlées dans les conditions de laboratoire, toutefois leur impact sur la validité des constantes cinétiques ainsi déterminées est encore très peu documenté. Enfin, pour des aspects pratiques, les concentrations sont généralement maintenues constantes alors qu'elles peuvent évidemment fluctuer lors de déploiement *in situ*. Dans le cadre de ces travaux, nous chercherons à maintenir des concentrations les plus stables possible (variation de quelques %, voire de l'ordre de la dizaine de %), les aspects relatifs à l'étude des pics de contamination (donc les variations plus ou moins rapides des concentrations au cours de l'exposition) étant abordés dans un autre livrable Aquaref, proposé dans le cadre de la programmation 2014 (G1a - Bilan de l'existant (état de l'art) sur la mesure des pics de pollution par échantillonneurs passifs).

2. Synthèse bibliographique sur les systèmes pour l'étalonnage de POCIS vis-à-vis de pesticides polaires et sur les taux d'échantillonnage obtenus

Le Tableau 1 fait la synthèse des taux d'échantillonnage (R_s) issus de la littérature pour des analytes tels que l'acétochlore, l'alachlore, l'atrazine, le diuron et le linuron. Les conditions et les systèmes d'étalonnage employés y sont détaillés. Ces molécules ont été choisies en raison des capacités analytiques (méthodes analytiques pré-existantes par ex.) des laboratoires ayant participé à cette étude mais aussi en raison des données préexistantes dans la littérature quant à l'étalonnage de pesticides polaires neutres.

Tableau 1. Taux d'échantillonnage des POCIS « pharmaceutiques » (phase réceptrice Oasis HLB) avec 45,8 cm² de surface d'exposition (sauf lorsque spécifié). Conditions standard en laboratoire : agitation et température entre 15 et 25°C (sauf lorsque spécifié).

Molécules	log K _{ow}	Familles	R _s (L.j ⁻¹) en laboratoire	Système d'étalonnage	Références bibliographiques
Acétochlore	3,03	Chloroacétanilides	0,225± 0,016	Système fermé sans renouvellement Aquarium de 80 L rempli d'eau du robinet dopée entre 1 et 2 µg/L	(Mazzella et al., 2007)
			0,241± 0,034	Système fermé avec renouvellement Aquarium de 80 L rempli d'eau du robinet dopée à 1 µg/L	(Lissalde et al., 2011)
Alachlore	3,52		0,205± 0,004	Système fermé avec renouvellement Aquarium de 80 L rempli d'eau du robinet dopée à 1 µg/L	(Lissalde et al., 2011)
Atrazine	2,61	Triazines	0,240	Système fermé avec renouvellement Aquarium de 8 L rempli d'eau dopée 10 µg/L	(Alvarez et al., 2007)
			0,214	Système fermé avec renouvellement Bécher de 2 L rempli d'eau de mer dopée à 0,5 µg/L	(Martinez Bueno et al., 2009)
			0,239 ± 0,008	Système fermé sans renouvellement Aquarium de 80 L rempli d'eau du robinet dopée entre 1 et 2 µg/L	(Mazzella et al., 2007)
			0,228 ± 0,041	Système fermé avec renouvellement Aquarium de 80 L rempli d'eau du robinet dopée à 1 µg/L	(Lissalde et al., 2011)
			0,240 ± 0,056 ^{a, c}	Système fermé avec renouvellement Bécher de 1 L rempli d'eau distillée dopée entre 1 et 1,5 µg/L	(Alvarez, 1999)
			0,050± 0,014 ^{a, b, c}	Système fermé avec renouvellement Bécher de 1 L rempli d'eau distillée dopée entre 1 et 1,5 µg/L	(Alvarez, 1999)
			0,042 ^c	Système fermé sans renouvellement Aquarium de 20 L rempli d'eau de mer dopée à 0,17 µg/L	(Hernando et al., 2005)

Diuron	2,68	Phénylurées	0,086	Système fermé avec renouvellement Bécher de 2 L rempli d'eau de mer dopée à 0,5 µg/L	(Martinez Bueno et al., 2009)
			0,247 ± 0,001	Système fermé sans renouvellement Aquarium de 80 L rempli d'eau du robinet dopée entre 1 et 2 µg/L	(Mazzella et al., 2007)
			0,199 ± 0,038	Système fermé avec renouvellement Aquarium de 80 L rempli d'eau du robinet dopée à 1 µg/L	(Lissalde et al., 2011)
			0,045 ± 0.016 ^{a, c}	Système fermé avec renouvellement Bécher de 1 L rempli d'eau distillée dopée à 5 µg/L	(Alvarez et al., 2004)
			0,005 ± 0.002 ^{a, b, c}	Système fermé avec renouvellement Bécher de 1 L rempli d'eau distillée dopée à 5 µg/L	(Alvarez et al., 2004)
			0,100 ^c	Système fermé avec renouvellement Aquarium de 8 L rempli d'eau dopée 10 µg/L	(Alvarez et al., 2007)
Linuron	3,20		0,011 ^{b, c}	Système fermé avec renouvellement Aquarium de 8 L rempli d'eau dopée 10 µg/L	(Alvarez et al., 2007)
			0,236± 0,001	Système fermé sans renouvellement Aquarium de 80 L rempli d'eau du robinet dopée entre 1 et 2 µg/L	(Mazzella et al., 2007)
			0,204± 0,037	Système fermé avec renouvellement Aquarium de 80 L rempli d'eau du robinet dopée à 1 µg/L	(Lissalde et al., 2011)

^a POCIS avec 18 cm² de surface exposé, ^b condition non agitée, ^c phase réceptrice du type « pesticides » (mélange triphasique).

Il ressort de cette synthèse des données d'étalonnage un choix préférentiel pour des systèmes fermés jusqu'en 2011, c'est-à-dire un pilote dans lequel on n'apporte pas de contaminants en continu (par exemple au moyen par exemple d'une pompe péristaltique pour l'apport d'eau dopée et d'une surverse pour l'élimination du volume excédentaire). Plus précisément, on note l'usage de systèmes fermés de petit volume (i.e. béciers) avec des renouvellements réguliers (souvent quotidiens) des eaux dopées en pesticides afin d'assurer une concentration relativement constante (Alvarez et al., 2004; Martinez Bueno et al., 2009). Ce type de pilote présente l'avantage d'être assez simple de conception et a priori applicable pour les composés ayant des durées de demi-vie (perte par adsorption, dégradation, etc.) supérieures au taux de renouvellement des eaux. Il peut en revanche se révéler très contraignant à mener sur plusieurs semaines, surtout lorsque l'eau contenue dans chaque unité du pilote (le plus souvent un bécher de quelques litres contenant un seul POCIS) est dosée de manière quotidienne afin de vérifier la stabilité d'une part, avec le suivi d'une unité témoin ne contenant pas d'échantillonneur passif, et de déduire d'autre part les taux d'échantillonnage en comparant les abattements dans les unités contenant des POCIS avec l'abattement dans le témoin. Il est à noter que cette approche (suivi unique de la diminution de la concentration des analytes dans l'eau) a été récemment remise en cause suite à l'observation d'une accumulation non négligeable des composés dans la membrane, en plus de l'adsorbant (Vermeirssen et al., 2012). Ceci pouvant amener à une surestimation des R_s puisqu'ils sont basés sur la seule considération de la quantité d'adsorbant. Une manière de palier ce type de difficulté consiste à réaliser un dosage des pesticides accumulés dans

l'adsorbant en plus du suivi des eaux. Toujours basé sur un système fermé, on peut choisir d'immerger les POCIS dans une cuve avec un volume suffisamment important (souvent supérieur à 50 L) afin d'avoir un milieu « tamponné », ce qui permet de négliger la perte liée aux seuls taux d'échantillonnage des dispositifs pendant toute la durée d'immersion (Mazzella et al., 2007; Lissalde et al., 2011). Par exemple, un composé caractérisé par un taux d'échantillonnage de $250 \text{ mL}\cdot\text{j}^{-1}$ permettra l'immersion simultanée de 4 POCIS dans 100 L d'eau dopée pendant une dizaine de jours. L'abattement lié uniquement aux taux d'échantillonnage ne sera que de 10 % dans ce cas, ce qui reste négligeable et suffisant pour considérer une concentration relativement constante dans les eaux. Des redopages tous les 5 à 7 jours sans changement d'eau sont toutefois envisageables, en plus du dopage initial, lorsque l'on souhaite également étalonner des composés modérément hydrophobes (e.g. chlorpyrifos) (Lissalde et al., 2011). Les unités du pilote (i.e. chaque cuve de large volume) étant le plus souvent au nombre de 3 (Cf. Figure 9 dans les Annexes) pour permettre la réalisation de triplicats, le nombre d'analyses nécessaires afin de suivre l'évolution des concentrations reste moins conséquent par rapport à l'utilisation d'unités plus petites et plus nombreuses (i.e. béchers).

Ces dernières années, les systèmes d'étalonnage se sont progressivement orientés vers une alimentation en continu en pesticides afin d'obtenir des concentrations plus stables (Ibrahim et al., 2013b; Morin et al., 2013; Belles et al., 2014; Fauvelle et al., 2014), de tels systèmes étant qualifiés d'ouverts avec flux continu. De façon générale, quel que soit le système utilisé, il est nécessaire de démontrer la stabilité des analytes tout au long de l'expérimentation par des prélèvements ponctuels à des pas de temps adaptés. Il est ainsi recommandé, avant de procéder à l'étalonnage, de mener une pré-étude afin de renseigner les vitesses d'abattement de chacun des composés, en lien avec leur perte par adsorption, volatilisation ou dégradation (biotique ou abiotique). Il est à noter également la nécessité de réaliser un témoin lors de la phase d'étalonnage afin de s'assurer de l'absence de contamination. Ce témoin est obtenu avec l'immersion simultanée d'un triplicat de POCIS dans une unité du pilote contenant de l'eau non dopée. Les métadonnées telles que la température, physico-chimie, réalisation de l'expérimentation à l'obscurité pour limiter la photolyse, etc. sont à renseigner comme indiqué dans le Tableau 2.

D'autre part, la plupart des étalonnages ont été menés dans des systèmes agités. Dans le cas des étalonnages dans des béchers (Alvarez, 1999; Alvarez et al., 2004; Martinez Bueno et al., 2009), l'agitation est assurée au moyen d'un barreau aimanté et il n'est donc pas possible d'estimer la vitesse du courant puisqu'on a dans ce cas un écoulement turbulent. Lors d'étalonnages dans des cuves de grand volume (Mazzella et al., 2007; Lissalde et al., 2011), il est courant d'utiliser une rampe de diffusion placée en face des dispositifs à une distance de quelques centimètres (Cf. Figure 9 et Figure 10 dans les Annexes). Cette rampe est alimentée par une pompe qui peut être soit immergée, soit externe (pompe péristaltique, pompe inerte). A noter d'un point de vue pratique que les pompes péristaltiques présentent l'inconvénient de devoir changer les sections de pompage régulièrement (usure due aux frottements sur les galets) et qu'elles sont caractérisées par des débits parfois trop limités (10-100 mL/min), entraînant une vitesse de courant assez faible (de l'ordre du cm/s), peu adéquats si on souhaite réaliser et étudier l'étalonnage selon des vitesses de courant croissantes. Il faut également souligner le fait que les matériaux, notamment les raccords et les tubes, doivent être le plus inertes possible (idéalement téflon) et/ou de longueurs/surfaces minimales afin de réduire les pertes par adsorption lors d'un étalonnage en système fermé. Enfin, il existe une autre technique d'agitation qui repose sur l'utilisation d'un axe de rotation (ou carrousel) sur lequel sont fixés les échantillonneurs. Cette méthode a surtout été employée jusqu'ici pour l'étalonnage de dispositifs tels que les Chemcatchers (Vrana et al., 2006; Shaw et al., 2009). Celle-ci présente l'avantage d'éliminer les raccords et tuyaux et en contrepartie l'inconvénient, par rapport à une rampe de diffusion, de ne permettre qu'une estimation de la vitesse du courant (calculée à partir de la vitesse de rotation de l'axe) au lieu d'une mesure directe avec un courantomètre, avec surestimation de cette vitesse due à un courant parasite induit par un phénomène d'entraînement de l'eau par l'axe de rotation.

Tableau 2. Résumé des différents systèmes d'étalonnage, conditions expérimentales et remarques associées.

Méthodes d'étalonnage	Conditions à contrôler/mesurer	Remarques
Système fermé		Volumes larges (50 L minimum) à ajuster en fonction du taux d'échantillonnage et le nombre de POCIS immergés. Les analytes doivent être stables (peu adsorbables/dégradables).
Système fermé avec renouvellement de l'eau	<ul style="list-style-type: none"> - Suivi régulier des concentrations - Température - Obscurité - Type d'agitation, estimation ou mesure vitesse de courant 	<p>Les faibles volumes sont envisageables (bêcher de 3 à 5 L avec 1 POCIS par bêcher) mais les renouvellements doivent être quotidiens dans ce cas.</p> <p>Le seul suivi des concentrations dans l'eau, puis la déduction des R_s, ne sont pas recommandés. Un dosage des analytes accumulés dans l'adsorbant est nécessaire.</p>
Système ouvert avec flux continu	<ul style="list-style-type: none"> - Physico-chimie : COD pH Conductivité 	<p>Système indispensable pour les composés peu stables et/ou fortement adsorbables (e.g. insecticides organochlorés, certains organophosphorés,..).</p> <p>L'emploi de larges volumes (50 L minimum) et le débit d'introduction des analytes, soit le taux de renouvellement quotidien du volume total, doivent être à ajuster en fonction du taux d'échantillonnage et le nombre de POCIS immergés, ainsi que la durée de demi-vie (perte par adsorption, hydrolyse, évaporation) des analytes.</p>

Enfin, en termes de résultats, on constate pour des composés tels que l'atrazine et le diuron, un nombre assez conséquent de données d'étalonnage (Tableau 1). On remarque parallèlement à cela la diversité des conditions appliquées, tant en termes de vitesse de courant, certaines calibrations étant réalisées en milieu agité mais aussi statique (Alvarez et al., 2004), de température, voire de matrice avec parfois un étalonnage dans de l'eau salée (Hernando et al., 2005; Martinez Bueno et al., 2009). Ainsi, connaissant l'influence attendue de ces paramètres sur les cinétiques d'échange, il pourrait en découler des résultats assez disparates et cela expliquerait en grande partie la variabilité des R_s pour un même composé échantillonné avec un dispositif contenant une même phase réceptrice (e.g. 86 ou 247 mL.j⁻¹ pour le diuron étalonné avec la configuration « pharmaceutique » des POCIS). Une synthèse bibliographique avec comparaison des systèmes d'étalonnage en laboratoire mis en œuvre pour toutes les molécules échantillonnées par POCIS a été publiée récemment et permet compléter ces informations pour un panel plus large de molécules (Morin et al., 2012).

Dans l'objectif d'étudier l'influence et de hiérarchiser certains de ces paramètres, il a été envisagé de mener une comparaison entre trois laboratoires experts dans le domaine de l'échantillonnage passif des composés polaires au moyen de POCIS. Seule la matrice (eau de consommation) et la liste des analytes ont été imposées (acétochlore, alachlore, atrazine, diuron et linuron).

3. Comparabilité des taux d'échantillonnage et influence des conditions et systèmes

3.1. Conditions et systèmes d'étalonnage lors de l'essai

Les conditions et méthodologies employées par chaque participant sont résumées dans le Tableau 3 ci-dessous. Les schémas de principe et de fonctionnement des pilotes sont donnés en annexe (Figure 9, Figure 10 et Figure 11).

Tableau 3. Résumé des conditions d'étalonnage, types de pilotes et méthodes de calcul des taux d'échantillonnage.

	Irstea (EABX)	Irstea (MALY)	BRGM
Type de POCIS :	Home-made, configuration pharmaceutique (Oasis® HLB)		
Paramètres suivis et contrôlés	- Eau du robinet déchlorée, échantillonnage des eaux toutes les 48 h - Température - Vitesse du courant (mesurée) - pH, conductivité et COD	- Eau du robinet, échantillonnage des eaux toutes les semaines avant et après renouvellement des seringues contenant les solutions mères d'analytes) - Température - Vitesse du courant (mesurée) - pH, conductivité et COD	Eau du robinet déchlorée, échantillonnage des eaux à 0, 5, 9 j, en triplicats - Vitesse de courant (estimée) - Température
Systèmes :	Fermé, 3 aquariums (80 L) avec un dopage à t_0 et après 6 jours, type d'agitation : rampe de diffusion	Ouvert, 2 aquariums (50 L) alimentés chacun en continu à 12,15 mL/min, type d'agitation : rampe de diffusion	Cuve ouverte (100L) alimentée en continu à 7 ml/min, type d'agitation : carrousel
- Durée de l'étalonnage (j) :	24	28	21
- Nombre de points de gamme :	4	10	4
- Nombre de réplicats par point de gamme :	3	3 (injectés 2 fois chacun)	3
Méthodes pour le calcul des R_s :	$Cf(t) = C_{POCIS}/C_{eau}$, calcul de k_u et déduction des R_s pour 200 mg de phase.	$Cf(t) = C_{POCIS}/C_{eau}$ jusqu'à $t_{1/2}$, calcul de k_u et déduction des R_s pour la masse précise de phase (environ exactement 200 mg).	$Cf(t) = C_{POCIS}/C_{eau}$, calcul de k_u et déduction des R_s pour 200 mg de phase.

Les concentrations des analytes dans les pilotes sont relativement constantes au cours du temps (Cf. Tableau 8 dans les annexes). Le nombre de prélèvements varie d'un étalonnage à un autre mais il a été observé des coefficients de variation, sur toute la durée, essentiellement compris entre 3,5 et 29 % (Cf. annexes, Tableau 8), soit une variabilité (temporelle et analytique) des eaux parfois supérieure à la seule variabilité instrumentale généralement observée pour de tels composés organiques. A noter que cette variabilité est sensiblement plus basse lors d'un étalonnage en système ouvert dopé en continu (MALY et BRGM) avec un coefficient de variation maximal de 16 % pour l'acétochlore. Il n'a pas été observé de tendance notable à la baisse de la concentration de l'ensemble des analytes au cours du temps, même avec le système fermé employé par le participant EABX, ce résultat étant en accord avec des observations antérieures (Mazzella et al., 2007). Les composés d'intérêt étant polaires ($\log K_{ow} \leq 3$), relativement stables dans l'eau (cinétiques d'hydrolyse très lentes¹) et peu adsorbables, un système fermé (avec un dopage initial et après 6 jours

¹ <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/fr/>, <http://www.dive.afssa.fr/agritox/php/fiches.php>

dans ce cas) pourrait ainsi se révéler suffisant pour l'étalonnage de ce type de composés. Un système ouvert avec un dopage continu des eaux deviendrait en revanche indispensable pour des composés susceptibles de se dégrader et/ou de s'adsorber trop rapidement (i.e. avec des durées de demi-vie dans les eaux inférieures ou proches de la durée totale de l'étalonnage).

3.2. Méthodes de calcul des taux d'échantillonnage

Outre les différentes configurations (systèmes fermés ou ouverts) et conditions expérimentales (température, concentrations et agitation), on note également des différences quant à la manière de calculer les taux d'échantillonnage. Pour le participant EABX, l'accumulation a été supposée pseudo-linéaire sur 24 jours et une régression linéaire a été directement appliquée à partir des données. Les coefficients de corrélation étant acceptables ($r > 0,92$) et surtout le modèle linéaire étant validé au moyen d'une analyse de la variance. Dans ce cas, les pentes des droites permettent de renseigner les valeurs de k_u (équation 3), puis de déduire les taux d'échantillonnage R_s ($R_s = k_u \times M_{POCIS}$). La détermination des écarts-types des pentes k_u étant ensuite utilisée pour renseigner les écarts-types, puis les coefficients de variation (C.V.).

Concernant les participants MALY, la méthodologie a consisté à utiliser l'équation 1, soit une régression non-linéaire, afin de renseigner la valeur de k_e . Connaissant cette constante, il est alors possible de calculer le $t_{1/2}$ ($t_{1/2} = (\ln 2)/k_e$) et de définir la partie pseudo-linéaire de l'accumulation. Cette méthode a été employée aussi par le participant EABX afin de vérifier le domaine de linéarité. Il a été observé les durées de demi-vie suivantes pour l'ensemble des composés :

$t_{1/2}$ compris entre 10 et 24 j pour MALY
 $t_{1/2}$ supérieur ou égal à 24 j pour EABX

Le participant MALY a ensuite calculé les facteurs de concentration des différents analytes jusqu'au $t_{1/2}$ pour en déduire les pentes k_u , puis les taux d'échantillonnages, et leurs coefficients de variation associés. Le participant BRGM a opté pour une régression linéaire sur 15 jours pour les 5 composés (r compris entre 0,85 et 0,91), le plateau étant atteint à 21 jours. A titre de comparaison, une régression non-linéaire jusqu'à 21 jours, de la même manière que le participant MALY, a également été utilisée ($t_{1/2}$ compris entre 5 et 15 j). Les deux méthodologies ont fourni des estimations comparables des taux d'échantillonnage (pas de différences significatives) pour un même jeu de données. Il apparaîtrait ici un poids relativement faible de la méthode de calcul dès l'instant où la régression linéaire est appliquée pour une durée inférieure ou égale au $t_{1/2}$, ce dernier pouvant être déterminé graphiquement (et parfois supposé comme supérieur à la durée totale de l'étalonnage, une régression linéaire est donc appliquée sur l'ensemble du domaine dans ce cas) ou numériquement au moyen d'une régression non-linéaire (équation 1) afin d'estimer k_e .

3.3. Résultats

On a observé au cours des trois étalonnages menés indépendamment dans chaque laboratoire une variabilité en termes de conditions expérimentales et de méthodes de calcul des taux d'échantillonnage. Nous allons étudier dans un premier temps l'influence des paramètres tels que la vitesse du courant, la température et la concentration dans l'eau sur la durée de la phase pseudo-linéaire de l'accumulation ainsi que sur les taux d'échantillonnage. Puis, nous étudierons la comparabilité des données en prenant en compte la variabilité observée et nous estimerons la robustesse des constantes d'étalonnages ainsi obtenues.

3.3.1. Les courbes d'étalonnage

Les participants ont tous tracé la courbe $C_f(t)=C_{\text{POCIS}}/C_{\text{eau}}=f(t)$ (Figure 3) avec l'exemple de l'acétochlore) avec C_{POCIS} exprimée en ng/g de phase réceptrice (et en ayant pris le soin de peser exactement la quantité d'adsorbant après exposition, celle-ci pouvant différer des 200 mg attendus dans les POCIS issus du commerce). L'avantage de l'utilisation du facteur de concentration $C_f(t)$ réside dans la « normalisation interne », à chaque date, du résultat des dosages des réplicats de POCIS avec la concentration moyenne des eaux obtenue jusqu'à cette même date. Ceci permet de minimiser la variabilité temporelle des concentrations, à condition bien évidemment de pouvoir doser convenablement les analytes (i.e. que la concentration du milieu se situe bien au-delà des limites de quantification) dans les eaux jusqu'à la fin de l'étalonnage.

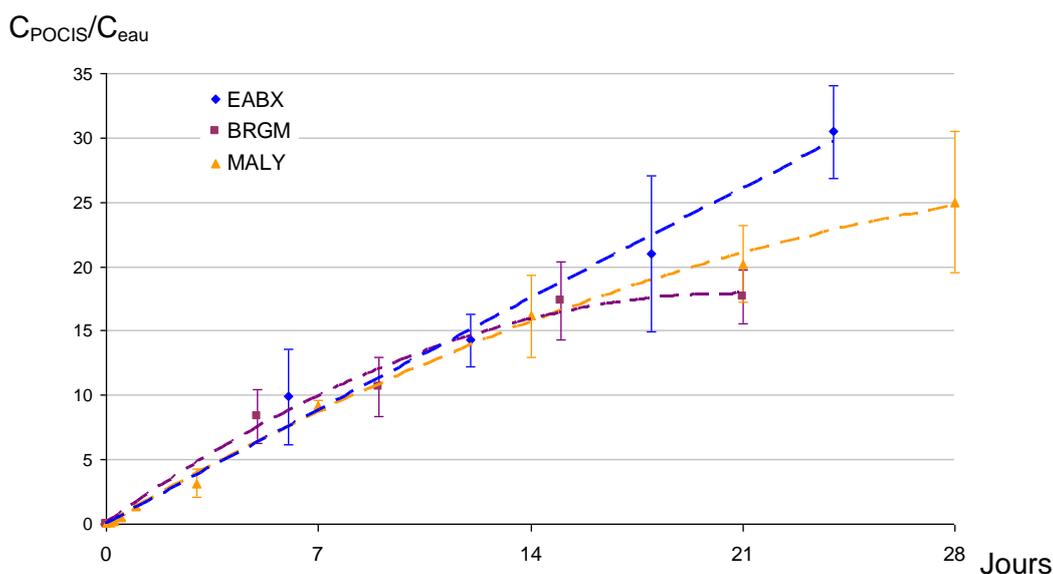


Figure 3. Courbes d'étalonnage de l'acétochlore obtenues par les 3 participants.

En appliquant l'équation 1, le participant BRGM a calculé la valeur de k_e , puis estimé un $t_{1/2}$ d'environ 7 jours pour l'acétochlore. On retrouve d'ailleurs une durée similaire lors de l'estimation graphique (Figure 4). Toujours pour l'acétochlore, on peut également noter des $t_{1/2}$ respectifs d'environ 18 jours et supérieur à 24 jours pour les participants MALY et EABX. Parallèlement à cela, des taux d'échantillonnage relativement proches ont été obtenus par les trois participants : $250 \pm 21 \text{ mL.j}^{-1}$ (EABX), $212 \pm 6 \text{ mL.j}^{-1}$ (MALY) et $240 \pm 24 \text{ mL.j}^{-1}$ (BRGM).

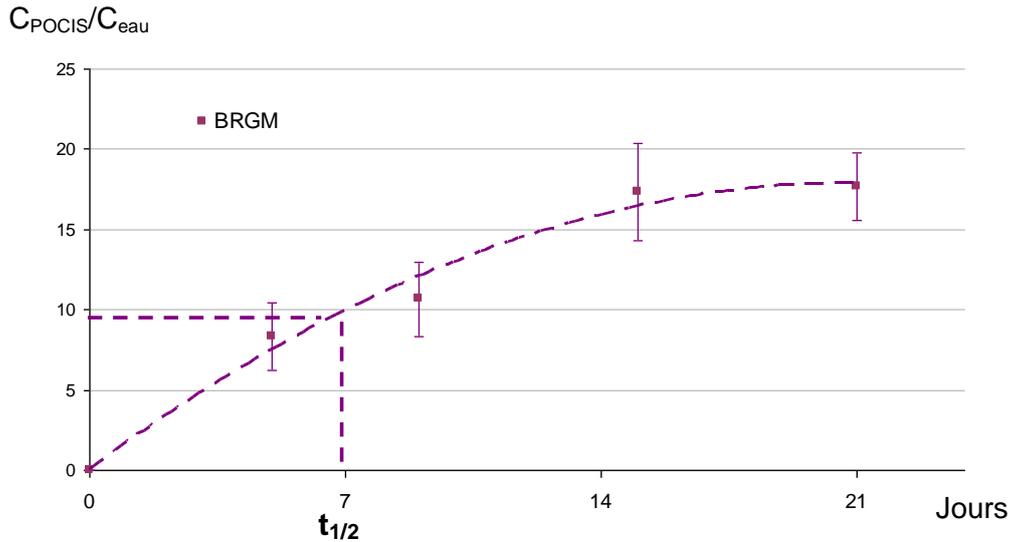


Figure 4. Représentation graphique du $t_{1/2}$ de l'acétochlore lors de l'étalonnage par le BRGM.

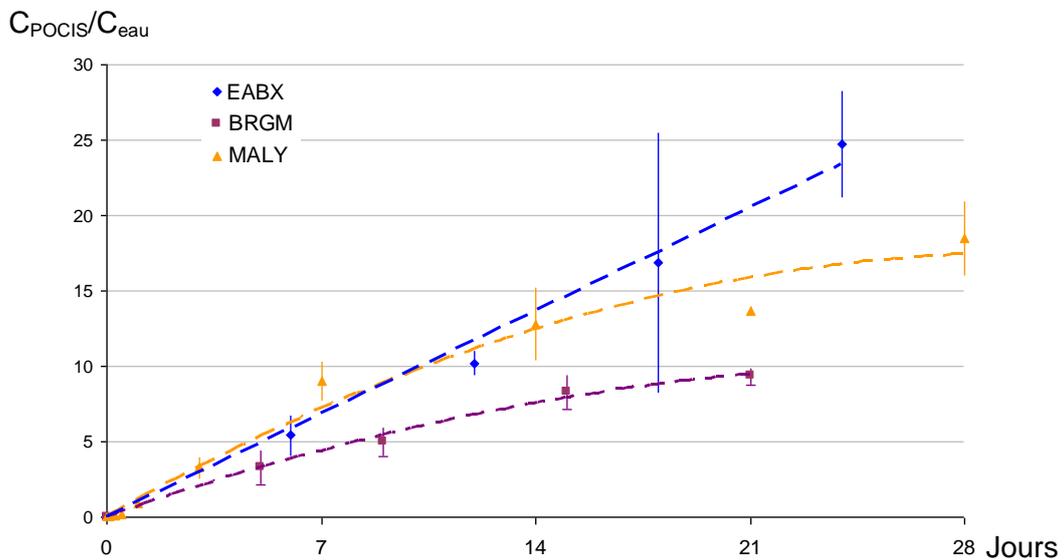


Figure 5. Courbes d'étalonnage du linuron obtenues par les trois participants.

Enfin, nous pouvons voir graphiquement, dans le cas de l'acétochlore (Figure 3), qu'il n'y a pas de différence entre les pentes associées à la partie pseudo-linéaire jusqu'à 14 j environ. D'autre part, nous ne faisons pas apparaître ici les résultats associés à l'alachlore, l'atrazine et le diuron puisqu'ils se révèlent être très similaires. Seul le linuron se différencie puisqu'on observe une accumulation significativement plus lente dès le début de l'étalonnage pour ce qui est du BRGM (Figure 5).

3.3.2. Influence de la vitesse du courant, la température et la concentration dans l'eau sur la durée de la phase linéaire et les taux d'échantillonnage

Tableau 4. Gammes de R_s et $t_{1/2}$ pour l'ensemble des analytes en fonction des conditions expérimentales communément renseignées.

Participants	R_s (mL.j ⁻¹)	$t_{1/2}$ (j)	Concentrations (µg.L ⁻¹) ^a	Température (°C) ^a	Vitesse courant (cm.j ⁻¹) ^b
EABX	196-250	≥ 24	0,84±0,09	17±1*	2-3 (mesurée)
MALY	197-252	10-24	3,68±0,42**	20,7±0,6	5-15 (mesurée)
BRGM	113-259	7-14	0,88±0,08	22±1	11,5 (estimée)

^a Test non-paramétrique de Kruskal-Wallis suivi d'une procédure de Conover-Iman (*p<0,05, **p<0,01).

^b Paramètre non testé car variance indéterminée dans le cas d'une estimation.

Il a été démontré, lors de l'étude des isothermes d'adsorption (Mazzella et al., 2007; Fauvelle et al., 2012), que les concentrations n'ont pas d'influences sur les taux d'échantillonnage ni sur la vitesse de l'atteinte de l'équilibre, soit le $t_{1/2}$. Il est donc peu probable que la valeur très significativement supérieure dans le cas de MALY puisse influencer sur ces paramètres cinétiques. Par ailleurs, il est généralement décrit et maintenant admis une variation des taux d'échantillonnage avec les conditions physiques du milieu telles la température et la vitesse du courant et/ou niveau d'agitation dans le cas des pesticides polaires (Alvarez et al., 2004; Gunold et al., 2008; Mazzella et al., 2008). Toutefois, il semble apparaître dans notre cas que les R_s n'augmentent globalement pas ou très peu au-delà d'une vitesse de courant de 2-3 cm/s (Tableau 4), ce qui indiquerait l'atteinte d'une valeur maximale pour les taux d'échantillonnage, même avec des vitesses de courant modérées. Des observations similaires sur l'influence des conditions hydrodynamiques avaient été relevées pour l'échantillonnage de substances polaires par des dispositifs basés également sur un adsorbant (Empore disk) (Vermeirssen et al., 2008). L'auteur avait notamment mis en évidence une valeur seuil pour la vitesse de courant à partir de laquelle les R_s n'augmentaient plus. L'influence de l'agitation sur la durée de la phase pseudo-linéaire est très peu documentée, aussi notre étude semble indiquer une diminution des $t_{1/2}$ avec ce facteur. Enfin, la température varie assez peu (légèrement plus basse lors de l'étalonnage réalisé par EABX) et, même s'il est supposé que ce paramètre ait une influence moindre sur les R_s et les $t_{1/2}$ par rapport à la vitesse du courant (Alvarez et al., 2004), il existe encore trop peu d'expérimentations à ce sujet, notamment afin d'étudier les interactions possibles et effets conjoints de ces deux facteurs (Mazzella et al., 2013).

Suite à la réalisation d'un test non-paramétrique (Kruskal-Wallis), nous montrons que les données obtenues par les 3 participants, hormis le linuron, ne sont pas significativement différentes puisqu'elles sont classées dans le même groupe (intervalle de confiance à 99 %). Outre les conditions opératoires (vitesse de courant, et concentrations, Tableau 4), il semblerait que les variables qualitatives du type systèmes d'étalonnage (cuves ouvertes et eaux dopées en continu ou milieu fermé avec dopages ponctuels, systèmes d'agitation, etc.), ou encore les méthodes de calcul, n'aient également que peu d'influence sur les taux d'échantillonnage. Des résultats tout à fait comparables ont été constatés pour l'alachlore, l'atrazine et le diuron. Il semblerait donc se dégager une robustesse assez bonne pour ces 4 composés avec cependant une réserve quant aux effets apparemment réduits de la vitesse du courant puisque nous n'avons pas mené d'étalonnage en milieu statique. En effet, il a été observé un impact assez conséquent de la présence/absence d'agitation du milieu sur les taux d'échantillonnage de diverses substances polaires, pesticides inclus (Alvarez et al., 2004; MacLeod et al., 2007)(Mazzella et al., 2013). Un étalonnage selon des conditions

statique pourrait se justifier dès lors qu'on envisagerait ensuite un déploiement *in situ* dans un milieu avec une hydrodynamisme faible (Mazzella et al., 2010; Ibrahim et al., 2013a; Lissalde et al., 2014). On constate également la concordance entre les résultats du test non-paramétrique et les observations graphiques pour ce qui est du linuron. Il apparaît un taux d'échantillonnage plus bas dans le cas de l'étalonnage réalisé par le BRGM et significativement différent de celui obtenu par MALY (le R_s déterminé par EABX étant intermédiaire et comparable aux deux autres). Il est difficile en l'état des connaissances d'interpréter une telle différence de comportement pour ce composé. Sa structure étant relativement proche du diuron (même famille) et sa polarité voisine de celles de l'alachlore et de l'acétochlore, on ne dispose pas en l'état de suffisamment de résultats pour établir un lien avec ces facteurs (polarité, influence de la structure ou autre facteur ignoré). Davantage de données, avec l'étalonnage d'une gamme élargie de composés, apporteraient probablement des éléments utiles à ce niveau.

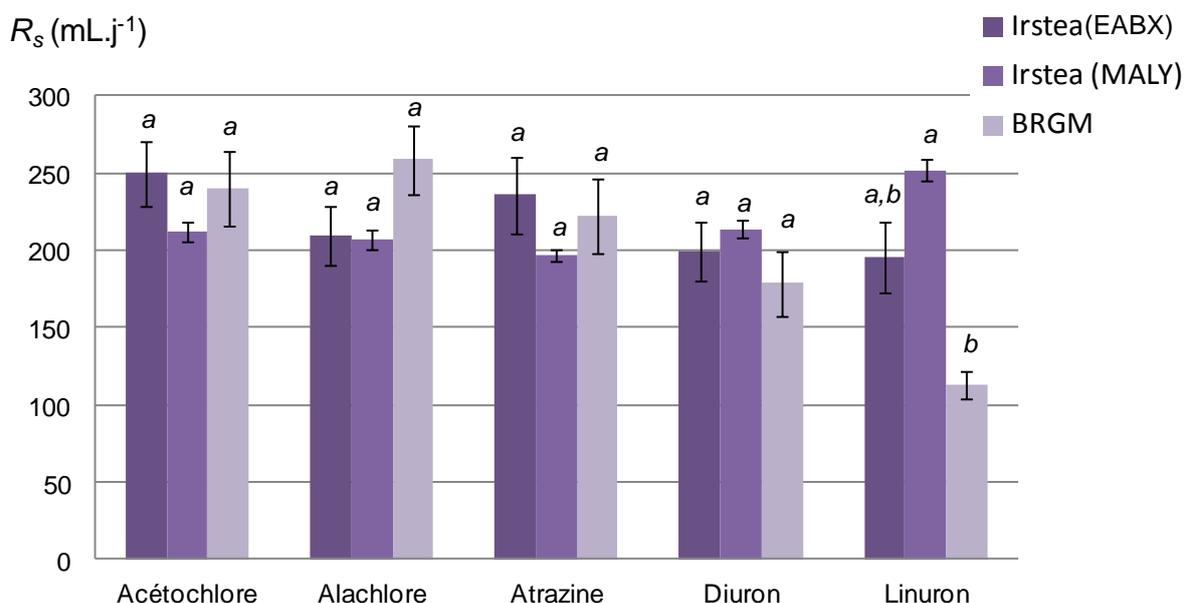


Figure 6. Résumé des taux d'échantillonnage avec les écart-types associés, puis des comparaisons multiples par paire pour chaque composé (Test non-paramétrique de Kruskal-Wallis suivi d'une procédure de Conover-Iman ($p=0,01$)).

Par ailleurs, les composés de référence et de performance sont généralement utilisés pour s'affranchir et/ou minimiser l'impact des conditions environnementales *in situ*, souvent différentes de celles appliquées en laboratoire durant la phase d'étalonnage, sur les taux d'échantillonnage (Huckins et al., 2006; Vrana et al., 2007; Mazzella et al., 2010). Ils peuvent être aussi employés afin de comparer des données d'étalonnage acquises dans des conditions de laboratoire très différentes, ce qui a déjà été démontré pour l'échantillonnage des HAP et des PCB au moyen de SPMD (Booij et al., 1998; Huckins et al., 2002). Ainsi, il pourrait être intéressant de réaliser une nouvelle comparaison, toujours avec des POCIS, en ajoutant préalablement un PRC afin de comparer les cinétiques d'élimination obtenues par chaque participant, parallèlement à l'acquisition des données relatives aux taux d'échantillonnage/cinétiques d'accumulation. Grâce à l'information obtenue via les PRC, il pourrait être envisagé une correction de ces taux d'échantillonnage, s'ils venaient à différer, et améliorer potentiellement la comparabilité et l'harmonisation des données de calibration.

4. Données d'étalonnage

Nous avons montré auparavant, pour cinq composés modèles, que les données d'étalonnage obtenues par trois laboratoires étaient pour la plupart comparables et assez robustes, malgré des conditions d'essais expérimentales sensiblement différentes. Nous proposons donc de fournir des taux d'échantillonnage, sur la base de systèmes ouverts avec dopage en continu, pour une liste élargie de substances polaires incluant des pesticides, des perturbateurs endocriniens, des résidus pharmaceutiques et quelques-uns de leurs produits de dégradation associés (Tableau 5). Il est à noter que les pesticides ont été pour la plupart étalonnés par au moins 2 laboratoires sur 3. Ces taux d'échantillonnage sont accompagnés d'informations sur la durée de la phase linéaire d'accumulation et/ou l'observation d'un temps de latence afin de proposer une durée typique d'exposition pour laquelle il est envisageable de déterminer convenablement une concentration intégrée.

On peut distinguer les composés en quatre catégories, environ 40 % présentent des $t_{1/2}$ proches ou supérieurs à 14 jours, quelles que soit les conditions environnementales (milieu plus ou moins agité, etc.) employées par les différents laboratoires. Environ un tiers est accumulé de façon linéaire pendant 1 à 2 semaines, environ un cinquième est accumulé de façon linéaire sur une courte durée (< 7 j) et enfin 10 % des composés présentent un temps de latence (retard à l'accumulation) d'au moins 1 jour. Comme montré dans la Figure 2, le POCIS est *a priori* inapplicable dans les deux derniers cas (ils sont indiqués en italique dans le Tableau 5), ou du moins les concentrations intégrées estimées lors de déploiement *in situ* devront être considérées avec précaution. Les composés caractérisés par des durées de phase linéaire d'accumulation très brèves sont souvent très polaires ($\log K_{ow} < 1$) et/ou ionisables (Fauvelle et al., 2012). Ceux présentant un temps de latence significatif sont généralement assez hydrophobes ($\log K_{ow} > 4$). Ainsi, comme décrit dans la littérature, de manière empirique, le domaine d'application du POCIS semble concerner les molécules modérément polaires ($\log K_{ow}=1-4$) (Alvarez et al., 2007; Harman et al., 2012).

Tableau 5. Taux d'échantillonnage de divers pesticides, perturbateurs endocriniens, résidus pharmaceutiques et quelques produits de dégradation (Ab : antibiotique, Ae : antiépileptique, Ai : anti-inflammatoire, Aph : alkylphénol, Ax : anxiolytique, Bb : bêtabloquant, Dt : diurétique, Fd : fongicide, Hd : herbicide, Hn : hormone, Hp : hypolipémiants, Id : insecticide, M : métabolite, Ph : phénol, UV : filtre UV).

Composés	log K _{ow}	log D	Familles	Irstea (EABX)	Irstea (MALY)	BRGM
				R _s (± écart-type)		
2,4-D *	2,5	-2,29	Hd	45 (10) ^a	44 (9) ^a	
2,4-Dichlorophénol *	2,88	2,49	Ph		68 (5) ^a	
3,4-Dichloroaniline	2,35		Hd		241 (38) ^c	
4-Méthylbenzylidène camphre	5,12		UV		215 (4) ^{c,d}	
Acébutolol *	1,53	-0,44	Bb		166 (8) ^b	
Acétate de mégestrol	3,72		Hn		265 (5) ^{c,d}	
Acétochlore	4,14		Hd	241 (34) ^c	212 (6) ^c	240 (10) ^b
Alachlore	3,09		Hd	205 (4) ^c	207 (6) ^c	259 (9) ^b
Aténolol *	0,43	-1,64	Bb		25 (5) ^a	
Ametryne	3		Hd			274 (13) ^b
Atrazine	2,71		Hd	228 (41) ^c	197 (4) ^c	222 (11) ^b
Azoxystrobine	2,5		Fd	179 (21) ^c		
Bétaxolol *	2,54	0,47	Bb		217 (10) ^b	
Bézafibrate *	3,99	0,22	Hp		146 (34) ^a	
Bisoprolol *	2,2	0,13	Bb		161 (8) ^b	
Bisphénol A	4,04		Aph		245 (6) ^c	
Carbamazépine	2,77		Ae		188 (5) ^c	
Carbendazime	1,8		Fd		213 (4) ^a	
Carbofuran	2,32		Id	282 (59) ^c		
Chlortoluron	2,41		Hd	165 (35) ^b		185 (15) ^b
Cyanazine	2,2		Hd			202 (14) ^b
DCEMU	2,46		Hd M	184 (31) ^c		
DCPU	2		Hd M	199 (46) ^b		
DEA	1,51		Hd M	173 (19) ^b		104 (15) ^b
desmetryne	2,4		Hd			256 (14) ^b
DET	1,98		Hd M	213 (43) ^c		212(14) ^b
DIA	1,15		Hd M	176 (7) ^a		56 (11) ^b
Diclofénac *	4,26	0,66	Ai		225 (9) ^c	
Dimétachlore	2,17		Hd	292 (123) ^c		
Diméthoate	0,78		Id	207 (14) ^c		
Dimétomorphe	2,68		Fd	170 (24) ^c		
Diuron	2,87		Hd	199 (38) ^c	214 (6) ^c	179 (12) ^b
Estriol	2,67		Hn		185 (9) ^a	
Estrone	4,31		Hn		230 (12) ^{c,d}	
Ethinylestradiol	3,9		Hn		260 (13) ^{c,d}	
Furosémide *	1,75	-1,60	Dt		129 (7) ^a	
Hexazinone	1,85		Hd	159 (25) ^c		183 (14) ^b
Ibuprofène *	3,84	1,09	Ai		118 (6) ^a	
Imidaclopride	0,57		Id	289 (49) ^c		

IPPMU	2,63		Hd M	186 (35) ^c		172 (14) ^c
IPPU	2,16		Hd M	185 (28) ^c		142 (15) ^c
Isoproturon	2,87		Hd	167 (33) ^c		177 (16) ^b
<i>Kétoprofène</i> *	3,61	-0,11	<i>Ai</i>		118 (7) ^a	
Linuron	3,2		Hd	204 (37) ^c	252 (7) ^b	113 (8) ^b
Lorazépam	3,53		Ax		205 (6) ^c	
Metazachlore	2,49		Hd	205 (33) ^c		234 (13) ^c
Métolachlor	3,13		Hd	182 (38) ^c		226 (13) ^c
<i>Méthomyl</i>	0,6		<i>Id</i>	87 (4) ^a		
<i>Métoprolol</i> *	1,76	-0,31	<i>Bb</i>		195 (12) ^b	
Metoxuron	1,6		Hd	176 (30) ^c		
<i>Nadolol</i> *	0,87	-1,29	<i>Bb</i>		114 (9) ^a	
<i>Naproxène</i> *	2,99	-0,42	<i>Ai</i>		84 (11) ^a	
Norflurazon	2,3		Hd	285 (105) ^c		
Norflurazon-desméthyl			Hd M	284 (71) ^c		
Oxazépam	2,92		Ax		226 (9) ^c	
<i>Oxprénolol</i> *	2,17	0,01	<i>Bb</i>		185 (10) ^b	
<i>Prochloraz</i>	3,62		<i>Fd</i>		208 (4) ^{c,d}	
<i>Progestérone</i>	4,15		<i>Hn</i>		346 (8) ^{c,d}	
Prometryne	3,5		Hd			287 (13) ^c
Propazine	2,9		Hd			267 (13) ^b
Propyzamide	3,4		Hd			199(13) ^b
<i>Propranolol</i> *	2,58	0,51	<i>Bb</i>		165 (9) ^b	
Pyrimicarbe	1,7		<i>Id</i>	181 (33) ^b		
Simazine	2,18		Hd	199 (38) ^c		184 (16) ^b
<i>Sotalol</i> *	-0,40	-2,24	<i>Bb</i>		36 (8) ^a	
<i>Sulfaméthoxazole</i>	0,79		<i>Ab</i>		30 (3) ^a	
t-Butylphénol	3,21		Aph		398 (44) ^b	
Sébuthylazine	2,6		Hd			262 (13) ^c
Terbuthylazine	3,4		Hd	238 (36) ^c		
Terbutryne	3,7		Hd			296 (12) ^c
Testostérone	3,37		Hn		280 (7) ^c	
<i>Timolol</i> *	1,34	-0,82	<i>Bb</i>		210 (12) ^b	
<i>t-Octylphénol</i>	4,69		<i>Aph</i>		65 (5) ^{c,d}	
<i>Triméthoprim</i> e	1,28		<i>Ab</i>		62 (14) ^a	
α-Estradiol	3,75		Hn		239 (14) ^c	
β-Estradiol	3,75		Hn		221 (13) ^c	
	1 ^{er} quartile			176	124	179
R _s	Médiane			199	205	207
	3 ^{ème} quartile			221	226	252

Source : <http://www.chemicalize.org>

* Composé ionisé à pH≈7, se référer à la valeur du log D dans ce cas.

^a t_{1/2} < 7 j

^b t_{1/2} ≈ 7-14 j

^c t_{1/2} ≥ 14 j

^d temps de latence significatif.

Les médianes, 1^{er} et 3^{ème} quartiles ont été déterminés à partir des R_s obtenus pour les molécules étalonnées par chacun des trois laboratoires. Malgré la diversité des familles et propriétés physico-chimiques des substances prises en compte, on constate que les médianes sont assez voisines et globalement proches de 200 mL.j⁻¹. D'autre part, les intervalles définis par les quartiles sont peu étendus, si on considère uniquement les pesticides étalonnés par le BRGM ($R_s=179-252$ mL.j⁻¹) et EABX ($R_s=179-221$ mL.j⁻¹). L'intervalle associé à l'étalonnage réalisé par MALY atteint une valeur plus basse pour ce qui est du 1^{er} quartile ($R_s=124-226$ mL.j⁻¹). En outre, lorsque l'on s'intéresse aux valeurs extrêmes obtenues, on constate que 8 composés sur les 43 étalonnés par ce participant ont des $R_s < 100$ mL.j⁻¹, ce qui peut être considéré comme faible par rapport à la capacité et surface spécifique d'échange du POCIS (200 cm².g⁻¹) (Alvarez et al., 2004; Morin et al., 2012). Ceci s'explique essentiellement par le fait que plusieurs composés, notamment des résidus pharmaceutiques appartenant aux familles des bêtabloquants, anti-inflammatoires et antibiotiques, sont caractérisés par un $t_{1/2} < 7$ j signe d'une faible affinité avec la phase réceptrice du POCIS, souvent en lien avec le caractère ionisable ou la forte polarité de la molécule.

Tableau 6. Dispersion des données d'étalonnage en ne considérant que les composés neutres et avec des $\log K_{ow}=1-4$.

	Irstea (EABX)	Irstea (MALY)	BRGM
R_s 1 ^{er} quartile	177	201	179
Médiane	193	213	207
3 ^{ème} quartile	211	240	252

Si on ne considère que les composés *a priori* échantillonnés convenablement par le POCIS, soit encore accumulés de façon linéaire sur plus de 7 jours et sans temps de latence significatif, cette dispersion des données d'étalonnage se restreint davantage (Tableau 6). L'étendue des R_s , dans ces conditions, semble se resserrer de façon notable autour de la valeur médiane d'environ 200 mL.j⁻¹ constatée par ailleurs dans la littérature (Harman et al., 2012). Cette observation indiquerait une certaine robustesse des R_s , quelle que soit la famille considérée, pour peu que l'on se limite à une gamme de polarité donnée ($\log K_{ow}=1-4$) et que l'on applique des conditions d'étalonnage comparables (milieu modérément agité de 2 à 15 cm.s⁻¹, température voisine de 20°C, etc.).

5. Recommandations pour la conduite d'étalonnage de POCIS en laboratoire

Suite à l'ensemble de ces travaux, il est proposé un protocole-type fixant plus précisément les conditions et paramètres à suivre au cours d'un étalonnage de POCIS. Cet étalonnage est à réaliser sur 14 jours minimum (durée recommandée pour l'exposition *in situ* des POCIS ensuite) avec des réplicats d'échantillonneurs ($n \geq 3$) relevés sur un minimum de 4 dates (par exemple après 3, 5, 10 puis 21 jours d'exposition).

5.1. Système d'étalonnage et exposition des POCIS

Il ressort de cette étude et des éléments les plus récents de la littérature la meilleure fiabilité, répétabilité et polyvalence des systèmes ouverts alimentés en continu (Figure 7). Les recommandations qui vont suivre ne concerneront donc que ce type de système pour l'étalonnage des POCIS.

Les systèmes en flux continu avec agitation frontale sont généralement préférés car ils permettent de mesurer les vitesses de courant et de vérifier l'homogénéité de l'exposition de chaque dispositif par rapport à ce paramètre. Exposer les POCIS à la verticale, en face de chaque buse de diffusion et à une distance constante (par ex. 5 cm). A noter que l'adsorbant à l'intérieur des POCIS a tendance à sédimenter lors d'une exposition verticale (préférable cependant car elle permet les échanges via les 2 membranes et évite par ailleurs le dépôt de débris et matières en suspension lors de déploiements *in situ*). Ceci a pour conséquence de réduire la surface réelle d'échange (environ 1/3 de la surface totale de 45,8 cm²), il est donc essentiel de ne pas changer cette configuration car, par exemple, une exposition horizontale augmente les taux d'échantillonnage de façon assez erratique (facteur 2 à 4 fois plus élevé).

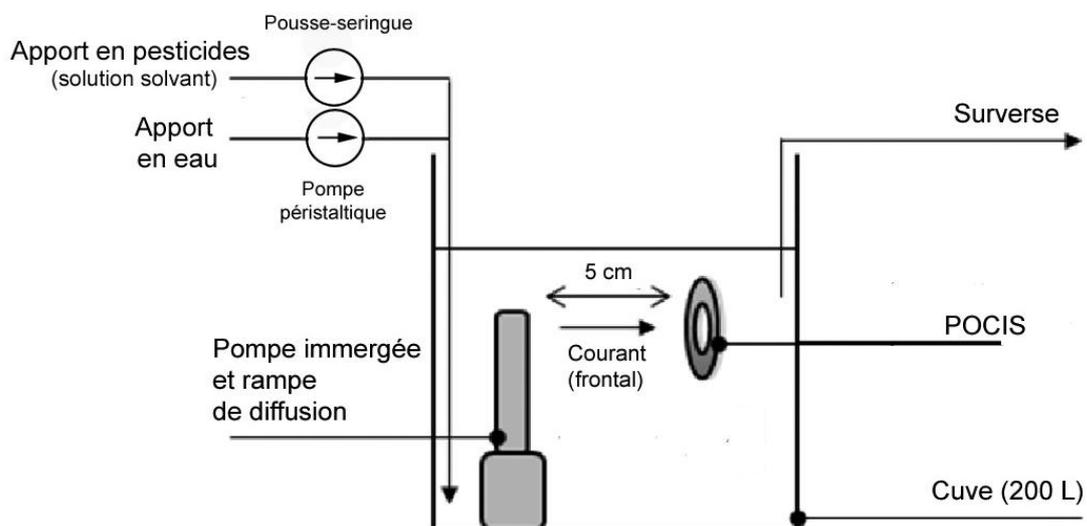


Figure 7. Schéma d'un exemple de système ouvert avec une agitation assurée au moyen d'une rampe de diffusion et d'une pompe immergée.

Le système complet (de la solution mère jusqu'à l'aquarium) doit être protégé de la lumière et la température doit être assez constante ($\pm 10\%$) au cours de l'étalonnage.

En somme, tous les paramètres physiques (agitation du milieu, température, obscurité) et physico-chimiques (pH, COD, conductivité,...) connus, dont certains ayant une forte influence

comme indiqué dans l'étude précédente (agitation du milieu/vitesse du courant) doivent être mesurés et maintenus constants.

5.2. Dopages et concentrations des analytes

Le volume à renouveler est fonction du nombre de POCIS et des taux d'échantillonnage des analytes. Il faut vérifier pour chaque molécule étudiée $R_s \times$ nombre de POCIS \leq volume renouvelé chaque jour. Par exemple, si on étalonne un total de 15 POCIS (5 dates avec 3 réplicats par date) ayant un taux d'échantillonnage de 200 mL.j^{-1} (valeur moyenne standard pour un grand nombre molécules en conditions agitées), il faudra renouveler quotidiennement le milieu avec 3 L d'eau dopée afin de compenser l'abattement.

Par des expérimentations préliminaires, il faut estimer les éventuelles vitesses de dégradation, de perte par adsorption/volatilisation des molécules et prévoir de compenser cette baisse de concentration par un volume de renouvellement adapté. On considère généralement la molécule ayant la vitesse d'élimination quotidienne la plus élevée (par ex. ajuster un taux de renouvellement de 50 % du volume total si on perd la moitié d'un des composés sur la même durée).

La solution mère servant au dopage est généralement préparée dans des solvants organiques. Favoriser des solutions mères concentrées (par exemple $10 \text{ ng.}\mu\text{L}^{-1}$) afin d'avoir un débit d'introduction assez faible, soit encore une proportion négligeable de solvant dans le milieu (moins de 0,005 % de solvant). L'introduction se fait généralement au moyen d'un pousse-seringue avec un débit de l'ordre de 5 à $10 \mu\text{L.min}^{-1}$, ce qui permet par exemple d'introduire 50 à 100 ng.min^{-1} d'analytes pour une solution à $10 \text{ ng.}\mu\text{L}^{-1}$. L'apport conjoint d'eau au moyen d'une pompe péristaltique (10 à 100 mL.min^{-1}) permet d'ajuster à la concentration souhaitée, en prenant en considération le volume total à renouveler quotidiennement (Tableau 7).

Tableau 7. Exemple de dopage en continu pour une cuve de 200 L avec un renouvellement quotidien de 25 % du volume total et une concentration finale d'environ $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$.

<i>Concentration solution mère</i>	<i>Débit pousse-seringue (apport solution mère)</i>	<i>Débit pompe péristaltique (apport en eau et dilution)</i>	<i>Taux de renouvellement ^a (%)</i>	<i>Concentration constante attendue dans la cuve</i>
$10 \text{ ng.}\mu\text{L}^{-1}$	$7 \mu\text{L.min}^{-1}$	35 mL.min^{-1}	25 %	$0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$

^a ajusté en fonction de la molécule ayant l'abattement quotidien le plus élevé.

Il est fréquent d'employer des concentrations comprises entre $0,1$ et $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, d'une part pour rester comparable aux concentrations environnementales et, d'autre part, pour réduire les étapes de préparation d'échantillon lors de l'analyse de l'eau dopée (injection directe en fonction des performances de l'équipement analytique ensuite). En effet, il est recommandé d'analyser les eaux de façon régulière (par exemple toutes les 48 h) afin de s'assurer de la stabilité du dopage au cours du temps.

Préférer de l'eau du robinet ou de forage à de l'eau ultrapure pour le remplissage de la cuve, puis le renouvellement du milieu, ce type de matrices étant nettement plus représentatif d'une eau douce. Il convient cependant de documenter les caractéristiques intrinsèques de l'eau choisie pour l'étalonnage, afin qu'elles puissent être comparées aux conditions de déploiement visées.

Récupérer les eaux contaminées (surverse) dans une cuve pour un traitement ultérieur avec du charbon actif, par ex., avant de rejeter à l'évier.

Enfin, il est recommandé de réaliser un blanc d'étalonnage (réplicat de POCIS exposé parallèlement dans de l'eau non dopée) afin de détecter d'éventuelles contaminations.

5.3. Traitement des échantillonneurs passifs et analyse

Après exposition des POCIS, ouvrir chaque dispositif puis transférer les adsorbants dans autant de tubes SPE vides (1 à 3 mL) munis de frittés en polyéthylène par ex. Pour ce faire, récupérer dans des béchers de 100 mL les adsorbants adhérant sur les membranes avec 25 mL d'eau ultrapure. Verser chacune des suspensions dans les tubes SPE (élimination de l'eau au moyen d'une aspiration sous vide) puis rincer de nouveau les béchers avec 10 à 20 mL d'eau ultrapure afin de récupérer les résidus d'adsorbant. Placer un fritté au dessus de l'adsorbant et sécher les cartouches ainsi préparées durant 30 minutes sous un courant d'azote.

Il est important de vérifier la quantité d'adsorbant récupérée (proche de 200 mg si aucune perte) en tarant préalablement les tubes SPE vides (avec frittés), puis en pesant les cartouches après récupération et transfert de l'adsorbant sec.

Conserver les cartouches contenant l'adsorbant des POCIS au réfrigérateur (4 °C et pendant la durée renseignée par une étude de stabilité préalable) jusqu'à l'élution et l'analyse avec la technique adéquate (HPLC-ESI-MS/MS ou GC-MS/MS). Il est indispensable de déterminer les rendements d'élution auparavant, notamment afin d'ajuster le volume et le type de solvants à employer afin d'avoir des taux de récupération optimaux.

Détermination des $t_{1/2}$ et des R_s

Exprimer les résultats C_{POCIS} en ng.g^{-1} (d'où l'importance de peser l'adsorbant sec) et C_{eau} en $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou ng.L^{-1} puis calculer le facteur de concentration $C_f = C_{\text{POCIS}}/C_{\text{eau}}$ (L.g^{-1}). Il est également recommandé de tracer l'évolution de la concentration dans l'eau afin de juger de l'évolution et stabilité au cours du temps (Figure 8). Tracer $C_f = f(t)$ et déterminer la période de pseudo-linéarité en estimant graphiquement le $t_{1/2}$ ou bien de façon numérique en utilisant l'équation 1 (permet d'estimer la constante k_e), puis $t_{1/2} = (\ln 2)/k_e$.

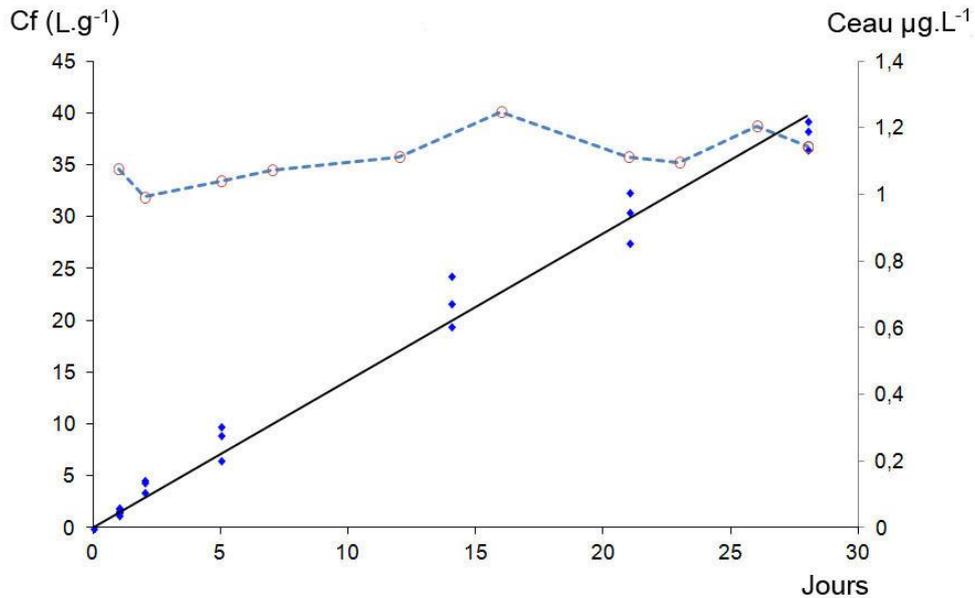


Figure 8. Exemple d'évolution du facteur de concentration Cf et de la concentration dans l'eau d'un même analyte au cours du temps.

Une fois le $t_{1/2}$ estimé, il est possible que sa valeur soit très nettement supérieure à la durée de l'étalonnage (observation généralement valable pour les composés avec un $\log K_{ow} > 2$). Dans ce cas, il suffit d'appliquer une régression linéaire (en forçant par l'origine si le blanc d'exposition ne révèle aucune contamination), d'estimer la constante k_u ($L.g^{-1}.j^{-1}$), puis le taux d'échantillonnage R_s ($L.j^{-1}$) en considérant la masse théorique de 200 mg pour l'adsorbant (quantité attendue dans le dispositif disponible dans le commerce). Le taux d'échantillonnage étant un paramètre normalisé, il est généralement préféré afin de comparer des données issues de différents étalonnages ou de la littérature. Dans le cas contraire (équilibre atteint lors de l'étalonnage ou $t_{1/2}$ inférieur à la durée totale de l'étalonnage), il est nécessaire d'appliquer la régression linéaire et d'estimer les valeurs de k_u et de R_s uniquement durant la phase pseudo-linéaire, soit encore en excluant les données acquises au delà du $t_{1/2}$.

6. Conclusion

L'essai d'intercomparaison sur la base des 5 molécules (acétochlore, alachlore, atrazine, diuron et linuron) communes a permis de mettre en évidence une influence prépondérante de paramètres tels que les conditions hydrodynamiques sur la durée de la phase pseudo-linéaire. Il semble ainsi préférable d'appliquer des conditions modérées (température d'environ $20 \pm 5^\circ\text{C}$ et vitesse du courant ≤ 10 cm/s) lors de l'étalonnage, même si une correction (utilisation de PRC ou étalonnage complémentaire sur site par exemple) paraît ensuite indispensable lors du déploiement dans les milieux naturels. Il ressort également une préférence pour les systèmes ouverts et dopés en continu puisqu'ils permettent d'avoir des concentrations sensiblement plus stables, ce qui peut faciliter d'une part la mise en œuvre (fréquence d'échantillonnage plus faible pour suivre le niveau de dopage) et probablement réduire la dispersion des données d'étalonnage d'autre part.

La suite des travaux a porté sur la mise en commun des données d'étalonnage pour une large gamme de composés polaires appartenant à différentes familles/classes de molécules. Il en a résulté une certaine robustesse des valeurs de taux d'échantillonnage, à condition de considérer des composés neutres et modérément polaires. Le POCIS semble ainsi inapproprié pour l'échantillonnage des composés assez hydrophobes ou au contraire très hydrophiles et parfois ionisables. Alors que l'échantillonnage des substances hydrophobes est assuré par d'autres outils (SPMD, membranes LPDE et silicone,...), il n'existe pas actuellement de dispositif dédié aux composés très hydrophiles et/ou ionisables. Il est toutefois à noter que des travaux sont en cours au sein d'Aquaref afin de proposer des approches alternatives basées sur l'utilisation de phases réceptrice échangeuses d'ions (Fiche ME-12) ou encore de la technique DGT.

Au rang des travaux complémentaires, il serait également intéressant de varier davantage certaines conditions avec par exemple des étalonnages dans un milieu très peu agité, voire statique. A ce propos, des données d'étalonnage en milieu très faiblement agité sont en cours d'acquisition par le BRGM (projet ANR ORIGAMI).

Enfin, les incertitudes associées à l'étalonnage des échantillonneurs passifs, dont les POCIS, se limitent actuellement à des données de répétabilité. Il conviendrait donc par la suite d'établir un bilan des incertitudes portant sur les constantes cinétiques ou taux d'échantillonnage estimés, prenant en compte l'influence des conditions d'étalonnage et d'exposition, la stabilité des analytes, en plus de la variabilité analytique.

Bibliographie

- Fiche ME 12 - Application du POCIS pour l'échantillonnage des pesticides acides dans les eaux de surface : proposition d'une résine échangeuse d'anions comme phase réceptrice (2013). 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.
- Allan, I.J., Mills, G.A., Vrana, B., Knutsson, J., Holmberg, A., Guigues, N., Laschi, S., Fouillac, A.-M., Greenwood, R., 2006. Strategic monitoring for the European Water Framework Directive. *Trends in Analytical Chemistry*, 25, 704-715.
- Alvarez, D.A., 1999. Development of an integrative sampling device for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. University of Missouri-Columbia, p. 160.
- Alvarez, D.A., Huckins, J.N., Petty, J.D., Jones-Lepp, T., Stuer-Lauridsen, F., Getting, D.T., Goddard, J.P., Gravell, A., R. Greenwood, G.M.a.B.V., 2007. Chapter 8 Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS). *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, pp. 171-197.
- 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, 1640-1648.
- 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., Sleiderink, H.M., Smedes, F., 1998. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 1236-1245.
- Camilleri, J., Morin, N., Miège, C., Coquery, M., Cren-Olivé, C., 2012. Determination of the uptake and release rates of multifamilies of endocrine disruptor compounds on the polar C18 Chemcatcher. Three potential performance reference compounds to monitor polar pollutants in surface water by integrative sampling. *Journal of Chromatography A* 1237, 37- 45.
- 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.
- Coquery, M., Morin, A., Bécue, A., Lepot, B., 2005. Priority substances of the European Water Framework Directive: analytical challenges in monitoring water quality. *TrAC-Trend Anal. Chem.* 24, 117-127.
- Fauvelle, V., Mazzella, N., Belles, A., Moreira, A., Allan, I., Budzinski, H., 2014. Optimization of the polar organic chemical integrative sampler for the sampling of acidic and polar herbicides. *Anal Bioanal Chem* 406, 3191-3199.
- Fauvelle, V., Mazzella, N., Delmas, F., Madarassou, K., Eon, M., Budzinski, H., 2012. Use of Mixed-Mode Ion Exchange Sorbent for the Passive Sampling of Organic Acids by Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS). *Environmental Science & Technology* 46, 13344-13353.
- Gunold, R., Schäfer, R.B., Paschke, A., Schüürmann, G., Liess, M., 2008. Calibration of the Chemcatcher passive sampler for monitoring selected polar and semi-polar pesticides in surface water. *Environ. Pollut.* 155, 52-60.
- Harman, C., Allan, I.J., Bäuerlein, P.S., 2011a. The Challenge of Exposure Correction for Polar Passive Samplers—The PRC and the POCIS. *Environmental Science & Technology* 45, 9120-9121.
- Harman, C., Allan, I.J., Vermeirssen, E.L.M., 2012. Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler—a critical review. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31, 2724-2738.
- Harman, C., Bøyum, O., Thomas, K.V., Grung, M., 2009. Small but different effect of fouling on the uptake rates of semipermeable membrane devices and polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28, 2324-2332.
- Harman, C., Reid, M., Thomas, K.V., 2011b. In Situ Calibration of a Passive Sampling Device for Selected Illicit Drugs and Their Metabolites in Wastewater, And Subsequent Year-Long Assessment of Community Drug Usage. *Environmental Science & Technology* 45, 5676-5682.
- Hernando, M.D., Martínez-Bueno, M.J., Fernández-Alba, A.R., 2005. Seawater quality control of microcontaminants in fish farm cage systems: Application of passive sampling devices. *Bol. Inst. Esp. Oceanogr.* 21, 37-46.
- Huckins, J.N., Petty, J.D., Booij, K., 2006. *Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices*. Springer Science+Business Media, 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, 85-91.

Ibrahim, I., Togola, A., Gonzalez, C., 2013a. In-situ calibration of POCIS for the sampling of polar pesticides and metabolites in surface water. *Talanta* 116, 495-500.

Ibrahim, I., Togola, A., Gonzalez, C., 2013b. Polar organic chemical integrative sampler (POCIS) uptake rates for 17 polar pesticides and degradation products: laboratory calibration. *Environ Sci Pollut Res* 20, 3679-3687.

Kramer, K.J.M., 1994. What about quality assurance before the laboratory analysis? *Mar. Pollut. Bull.* 29, 222-227.

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. *J. Chromatogr. A* 1218, 1492-1502.

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

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

Martinez Bueno, M.J., Hernando, M.D., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., 2009. Application of passive sampling devices for screening of micro-pollutants in marine aquaculture using LC-MS/MS. *Talanta* 77, 1518-1527.

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

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., 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, 42-51.

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

Mills, G.A., Allan, I., Guigues, N., Knutsson, J., Holmberg, A., Greenwood, R., 2009. Monitoring Heavy Metals Using Passive Sampling Devices. In *Rapid Chemical and Biological Techniques for Water Monitoring, Water Quality Measurements*, p. 243.

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

Morin, N., Miège, C., Coquery, M., 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.

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.

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

Vermeirssen, E.L.M., Asmin, J., Escher, B.I., Kwon, J.-H., Steimen, I., Hollender, J., 2008. The role of hydrodynamics, matrix and sampling duration in passive sampling of polar compounds with Empore SDB-RPS disks. *J. Environ. Monit.* 10, 119-128.

Vermeirssen, E.L.M., Dietschweiler, C., Escher, B.I., van der Voet, J., Hollender, J., 2012. Transfer Kinetics of Polar Organic Compounds over Polyethersulfone Membranes in the Passive Samplers POCIS and Chemcatcher. *Environ. Sci. Technol.* 46 6759-6766.

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

- Vrana, B., Gerrit Schüürmann, G., 2002. Calibrating the Uptake Kinetics of Semipermeable Membrane Devices in Water: Impact of Hydrodynamics. *Environ. Sci. Technol.* 36, 290-296.
- 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.
- Vrana, B., Mills, G.A., Kotterman, M., Leonards, P., Booij, K., Greenwood, R., 2007. Modelling and field application of the Chemcatcher passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environ. Pollut.* 145, 895-904.
- Zabiegała, B., Kot-Wasik, A., Urbanowicz, M., Namieśnik, J., 2010. Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring. *Anal Bioanal Chem* 396, 273-296.
- Zhang, H., Davison, W., 1995. Performance characteristics of the technique of diffusion gradients in thin-films (DGT) for the measurement of trace metals in aqueous solution. *Anal. Chem.* 67, 3391-3400.

Annexes. Conditions expérimentales employées

Tableau 8. Evolution temporelle des concentrations dans les eaux lors des étalonnages.

Analytes	EABX		MALY		BRGM	
	Concentrations moyennes ¹ (µg/L)	C.V.	Concentrations moyennes ² (µg/L)	C.V.	Concentrations moyennes ³ (µg/L)	C.V.
Acétochlore	0,7	28,6 %	4,4	15,9 %	0,8	7,5 %
Alachlore	0,8	25,0 %	3,6	16,7 %	0,8	6,3 %
Atrazine	0,9	11,1 %	3,6	8,3 %	0,9	3,3 %
Diuron	0,9	11,1 %	3,5	8,6 %	0,9	11,1 %
Linuron	0,9	22,2 %	3,3	12,1 %	1,0	9,0 %

¹ Moyennes et écart-types des concentrations suivies tous les 2 jours pendant 24 jours (n=13)

² Moyennes et écart-types des concentrations suivies tous les 7 jours avant et après dopage pendant 28 jours (n=48).

³ Moyennes et écart-types des concentrations suivies au cours des 14 jours (mesures réalisées en triplicat à t₀, 5, 9, 14 jours, soit n=12)

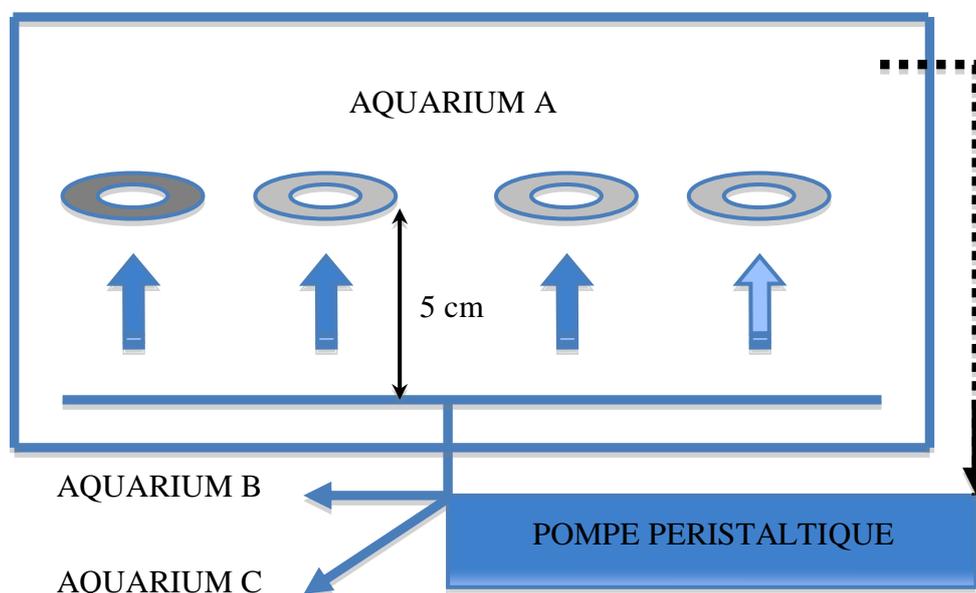


Figure 9. Schéma de fonctionnement du pilote utilisé par le participant EABX. Systèmes fermés constitués de 3 aquariums dopés initialement et après 6 jours afin de maintenir une concentration d'environ 1 µg/L, 4 POCIS par aquarium prélevés en triplicats tous les 6 jours, agitation assurée au moyen d'une pompe péristaltique avec une vitesse de courant constante d'environ 2-3 cm/s (Lissalde et al., 2011).

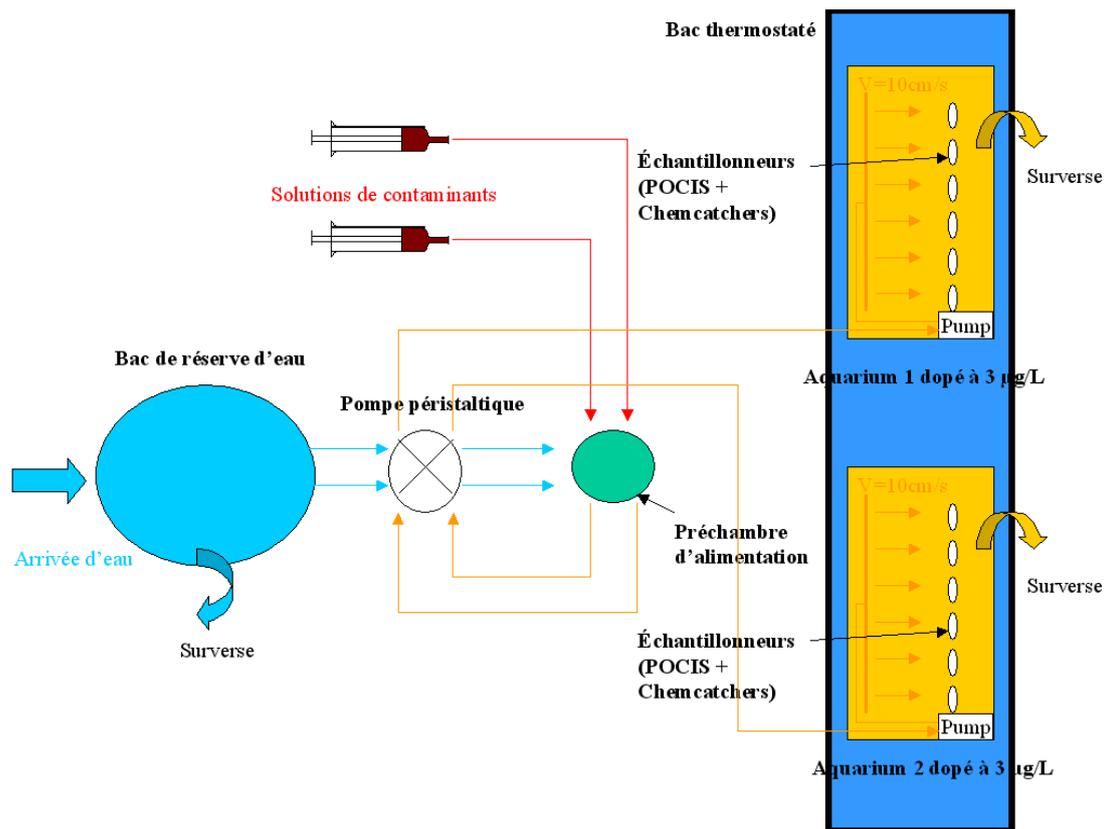


Figure 10. Schéma de fonctionnement du pilote utilisé par le participant MALY. Système ouvert avec un débit fixe pour chacun des 2 aquariums de 12,15 mL/min d'eau fraîchement dopée à environ 3 µg/L à l'aide des solutions de contaminants (préparées dans des solvants organiques). Le COD atteint environ 10 mg/L dans les aquariums (contre initialement < 1 mg/L dans l'eau de ville), ceci étant lié à l'introduction continue de solvants organiques (acétone, acétonitrile et méthanol) en même temps que les analytes d'intérêt. Les vitesses de courant dans les aquariums sont d'environ 10 cm/s au niveau de chaque POCIS) (Camilleri et al., 2012; Morin et al., 2013).

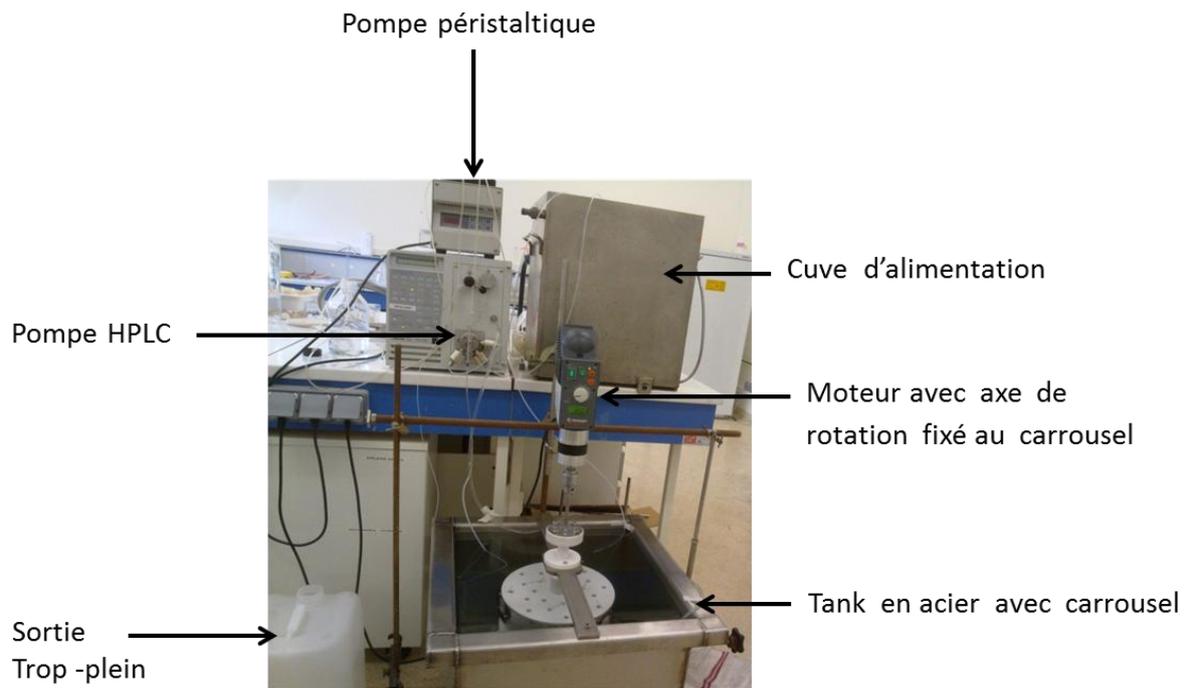


Figure 11. Photo du pilote de calibration : une pompe HPLC permet d'alimenter le tank qui contient les 12 POCIS par une eau dopée à $1,1 \mu\text{g/L}$ par composé contenue dans la cuve d'alimentation. L'apport est fixée à un volume de 7 ml/min . Une purge de l'eau du tank est réalisée à l'aide d'une pompe péristaltique à un débit identique de celui de l'apport. Un triplicat de POCIS est retiré à 5, 9, 14 et 21 jours (Ibrahim et al., 2013b).

Onema

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

01 45 14 36 00

www.onema.fr

IRSTEA

1 Rue Pierre Gilles de
Gennes.
92761 Antony Cedex

01 40 96 61 21

<http://www.irstea.fr>

BRGM

3 avenue Claude Guillemin
45060 ORLEANS CEDEX 02

02 38 64 34 34

www.brgm.fr