



HAL
open science

Validation des capteurs passifs POCIS pour la surveillance du bassin du Ruiné (Charente)

Carole Obeidy

► **To cite this version:**

Carole Obeidy. Validation des capteurs passifs POCIS pour la surveillance du bassin du Ruiné (Charente). Sciences de l'environnement. 2007. hal-03815425

HAL Id: hal-03815425

<https://hal.inrae.fr/hal-03815425>

Submitted on 14 Oct 2022

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.



Unité de Recherche Réseaux, épurations et
qualité des eaux, laboratoire chimie des eaux
Groupement de Bordeaux



UFR Sciences

**Master recherche domaine sciences, technologies et santé mention
environnement, écologie
Spécialité Altération des systèmes biologiques**

**Validation de l'utilisation des capteurs passifs POCIS pour la
surveillance du bassin du Ruiné (Charente)**

Réalisée par Carole Obeidy

Encadrants : François Delmas, Chercheur en Hydroécologie
Nicolas Mazzella, Chercheur en chimie analytique

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur François Delmas de m'avoir donnée l'opportunité tant souhaitée d'effectuer mon stage de fin d'études au Cemagref groupement de Bordeaux sur une thématique relative à la pollution des eaux par les produits phytosanitaires. J'exprime également toute ma reconnaissance à Nicolas Mazzella pour sa disponibilité, son encadrement et ses conseils.

Je remercie aussi vivement toute l'équipe au laboratoire de chimie des eaux pour leur serviabilité, leur bonne humeur et leur gentillesse.

Je remercie aussi mes parents qui m'ont toujours soutenue avec beaucoup d'affection

Résumé

La surveillance de la qualité des eaux de surface vis-à-vis des molécules pesticides et de leurs métabolites se confronte à 2 types de difficultés : a) le coût unitaire élevé des analyses, qui en limite le nombre réalisable, et b) une très forte dynamique de ces substances dans ces cours d'eau, en liaison avec la saisonnalité des applications et l'hydrologie du moment, posant un problème de représentativité temporelle des échantillons en fonction de la stratégie d'échantillonnage adoptée. C'est dans ce contexte que se situe ce stage de fin d'études qui vise à expérimenter une nouvelle approche d'échantillonnage via des capteurs passifs du type Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) aux affinités chimiques adéquates par rapport aux molécules cibles. Ce travail a nécessité une étape au laboratoire afin de tester une série de molécules en tant que Composés de Référence et de Performance (PRC) et une étape sur le terrain pour valider l'utilisation des POCIS *in situ*. Les résultats obtenus confirment la nécessité de proposer un PRC afin de minimiser les effets environnementaux (biofilms, turbulence, etc.).

Abstract

Until now, the procedure of the water quality monitoring for determining the pesticide concentrations has considerable limitations in terms of : a) high cost of chemical analyses, and b) the strong dynamic of these substances in water rivers in relation with various factors like chemical treatment periods and hydrology, which causing a problem of representative estimates according to the sampling strategy adopted. The aim of this work was the development of a new approach based on the use of the Polar Organic Chemical Integrative Samplers (POCIS) with an appropriate potential for sampling the chemicals of interest. This study included a laboratory experiment to test a range of molecules as Performance Reference Compounds (PRC) and another *in situ* experiment to validate the POCIS use. The results confirmed the necessity of an appropriate PRC to reduce the environmental effects (turbulence, biofouling, etc.).

Sommaire

Contexte général	1
Problématique	1
Objectifs et démarche du travail de stage	2
Chapitre I : résumé bibliographique	3
I. Pesticides dans les eaux : Réglementations et propriétés	3
I.1. Réglementation européenne : Directive Cadre sur l'Eau	3
I.2. La contamination des eaux françaises par les pesticides	4
I.3. Propriétés physico-chimiques des substances actives étudiées dans le cadre du stage	5
I.3.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'atrazine	5
I.3.2. Caractéristiques des phénylurées	5
II. Les différentes techniques d'échantillonnage des pesticides	6
II.1. Introduction sur le programme de surveillance de la DCE	6
II.2. Les techniques d'échantillonnage des pesticides	8
II.2.1. Les techniques d'échantillonnage « actif »	8
II.2.1.a. L'échantillonnage ponctuel	8
II.2.1. b. L'échantillonnage automatique intégré à pas de temps fixe	9
II.2.1.c L'échantillonnage automatique intégré à volume passé fixe	9
II.2.2. Les techniques d'échantillonnage « passif »	11
II.2.2.a. Le Semipermeable Membrane Device (SPMD)	13
II.2.2.b. Le Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)	13
II.2.3. Elément de conception des POCIS et modèles cinétiques pour l'interprétation des résultats	14
III. Le site d'étude	19
III.1. Localisation géographique du site du Ruiné	19
III.2. Caractéristiques climatiques et hydrologiques	19
III.3. Activités humaines et occupation des sols	19
Chapitre II : Matériels et méthodes	21
I. Réactifs, solvants et matériaux	21
II. Présentation de l'échantillonneur automatique	21
III. Etude de la désorption en microcosme	21
III.1. Préparation des POCIS et des cartouches de référence	21
III.2. Dispositif expérimental	22
IV. Déploiement <i>in situ</i> des POCIS	23
IV.1. Préparation des POCIS et des cartouches de référence pour l'étude <i>in situ</i>	23
V. Méthodes analytiques	25
V.1. Elution des herbicides des POCIS provenant du microcosme et du terrain	25
V.2. Extraction des échantillons d'eau	25

V.3. Outils d'analyse	25
V. 3.1. Séparation des herbicides par l'HPLC	25
V.3.1.a Caractéristiques techniques, matériel et réglages utilisés	26
V.3.1.b Quantification et droites d'étalonnage interne	26
V.3.2. Détection des herbicides par spectrométrie de masse en tandem via une source electrospray	27
V.3.2.a. Principe de la spectrométrie de masse	27
V.3.2.b. Réglages du matériel	28
Chapitre III. Résultats et discussion	29
I. Ambiance chimique déterminée au moyen de techniques d'échantillonnage classiques	31
II. Etudes de la désorption des herbicides et proposition d'un composés de référence et de performance	34
III. Déploiement et étude <i>in situ</i> des POCIS	36
III.1. Aspect intégratif <i>in situ</i> des capteurs passifs durant 22 jours	38
III.2. Comparaison entre C_{pocis} (<i>in situ</i>) et $C_{intégrées}$	41
Conclusion et perspectives	42
<i>Bibliographie</i>	
<i>Annexe</i>	

Liste des tableaux

Tableau 1 : la contamination des eaux naturelles françaises par les substances prioritaires de la DCE en 2004.....	4
Tableau 2 : principales caractéristiques des phénylurées.....	5
Tableau 3: La date de prélèvement des POCIS et leur position dans l'aquarium.....	24
Tableau 4: dates de prélèvement et de remplacement des POCIS sur le site du Ruiné.....	23
Tableau 5 : composition et programmation du gradient linéaire.....	26
Tableau 6 :préparation des cinq solutions étalons externes.....	27
Tableau 7: paramètres composés dépendants utilisés pour la détection ESI-MS/MS.....	29
Tableau 8 : les principaux herbicides recherchés dans le cadre de cette étude et leurs rendements d'extraction sur phase solide.....	30
Tableau 9 : Résultats analytiques des prélèvements d'eau réalisés de janvier à avril 2007.....	33
Tableau 10 :valeurs des k_u , k_e et K_{sw} des molécules étudiées.....	37
Tableau 11 : modalités de prélèvement et quantités par POCIS pour la DEA, l'atrazine et la simazine.....	38
Tableau 12 : concentrations intégrées estimées à partir des POCIS ou mesurées au moyen d'un échantillonneur automatique.....	41

Liste des figures

Figure 1 : schéma simplifié des trois types de contrôles établis par la DCE.....	7
Figure 2 : prélèvement ponctuel hebdomadaire.....	11
Figure 3 : prélèvement hebdomadaire à pas de temps fixe.....	11
Figure 4 : prélèvements à volume passé fixe.....	12
Figure 5 : le développement de l'utilisation des capteurs passifs (PAD) dans l'environnement au cours du temps.....	12
Figure 6 : présentation et conception d'un POCIS.....	18
Figure 7 : la courbe d'échantillonnage et les deux régimes cinétiques d'accumulation des analytes à l'intérieur des capteurs passifs.....	18
Figure 8 : la localisation du site du Ruiné sur le bassin versant de la Charente.....	20
Figure 9 : Assolement sur le bassin versant du Ruiné.....	20
Figure 10 : le principe de fonctionnement du microcosme.....	24
Figure 11 : évolution temporelle des concentrations en triazines.....	32
Figure 12 : évolution temporelle des concentrations en métabolites des triazines.....	32
Figure 13 : évolution temporelle des concentrations en phénylurées.....	33
Figure 14 : désorption de la DIA et de la simazine au cours du temps.....	36
Figure 15 : désorption de l'isoproturon et du métolachlore au cours du temps.....	36
Figure 16: cinétiques d'accumulation de l'atrazine, de la DEA et de la DIA durant 21 jours.....	37
Figure 17 : accumulation de la DIA durant 22 jours.....	39
Figure 18 : accumulation de l'atrazine durant 22 jours.....	40
Figure 19 : accumulation de la simazine durant 22 jours.....	40

Abréviations

DEA : atrazine-déséthyl

DIA : atrazine désisopropyl

DCE : Directive Cadre sur l'Eau

DDASS : Direction Départementale des Affaires Sanitaires et Sociales

DIREN : Direction Régionale de l'Environnement

IFEN : Institut Français de l'Environnement

MEA: Masse d'Eau Artificielle

MEFM: Masse d'Eau Fortement Modifiée

POCIS : Polar Organic Chemical Integrative Sampler

PRC : Performance Reference Compound

REBX : Réseaux, Epuration et Qualité des Eaux (Bordeaux)

RNB : Réseau National Bassin

SEQ-eau : Système d'Évaluation de la Qualité de l'Eau

SPMD : Semipermeable Membrane Device

UIPP : Union des Industries de la Protection des Plantes

USGS : United States of Geological Survey

Introduction

Contexte général

Avec 60% de son territoire occupé par l'agriculture, la France est l'un des pays européens qui consomme le plus de pesticides avec environ 76100 t/an (UIPP, 2004). Parmi ces substances, 75% sont des produits de synthèse et 25% des fongicides naturels (cuivre et soufre). Les herbicides de synthèse sont à l'heure actuelle les pesticides les plus massivement utilisés en France sur des vastes surfaces agricoles à traiter. Sur le bassin de la Charente, les herbicides sont épandus sur l'ensemble des cultures (blé, maïs, tournesol, colza...) et représentent 75% du volume total des produits organiques utilisés (Munaron, 2004).

Compte tenu de cette utilisation importante, les pesticides sont retrouvés dans les différentes ressources en eau. Le dernier rapport de l'IFEN (IFEN, 2006) synthétise les données relatives à la contamination des eaux par les pesticides en 2003 et 2004 : 49% des points de mesure en eau de surface ont une qualité moyenne à mauvaise et 27% des points en eaux souterraines ont une qualité médiocre à mauvaise. Concernant la Charente, des études ont montré qu'elle véhicule une grande variété d'herbicides, aux teneurs parfois élevées. Les principaux sont l'atrazine, le métolachlore, la bentazone, l'isoproturon, le chlortoluron, le glyphosate, la terbuthylazine ou le diuron (Munaron, 2004).

Dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau, la stratégie de lutte contre la pollution chimique des eaux se concentre autour de 41 substances (ou groupes de substances) considérées comme prioritaires. Parmi ces substances, on dénombre dix pesticides dont six herbicides (alachlore, atrazine, diuron, simazine, isoproturon et trifluraline) et quatre insecticides (chlorfenvinphos, chlorpyrifos, endosulfan et lindane), qui sont assez fréquemment retrouvés dans les eaux françaises (tableau 1).

Problématique

Actuellement les différents réseaux de surveillance institutionnels de la qualité physico-chimique des eaux (RNB, DDASS, ...) ne représentent que des visions instantanées de la contamination des cours d'eau. Ces réseaux de surveillance ne prennent en compte ni la durée d'une contamination ni son importance. En effet, les systèmes d'évaluation actuels des cours d'eau (SEQ-eau *qualité globale*) consistent à réaliser seulement quatre prélèvements par an pour effectuer le diagnostic de la qualité des milieux aquatiques terrestres. Or, la forte dynamique des pesticides dans les cours d'eau, en liaison avec la saisonnalité des applications et l'hydrologie du moment, pose un problème de représentativité temporelle concernant les échantillons issus de prélèvements ponctuels. La pratique d'échantillonnage

« actif » via des dispositifs de prélèvements à pas de temps réguliers ou proportionnels aux volumes passés est nettement plus fiable, cependant, elle implique une logistique assez lourde et génère un plus grand nombre d'échantillons (prélèvements hebdomadaires), nécessitant ainsi des durées et des coûts d'analyse plus élevés.

Une nouvelle approche basée sur l'utilisation des capteurs passifs constitue un « bon » compromis donnant accès à une estimation quantitative de l'exposition *in situ* aux pesticides avec un coût raisonnable. Cependant, la validité des données obtenues nécessitent des étapes d'étalonnage et de mise au point au laboratoire.

Objectifs et démarche du travail de stage

Dans ce contexte, le laboratoire de qualité des eaux de l'unité REBX (Cemagref de Bordeaux) s'est investi dans le développement de l'échantillonnage à l'aide d'un capteur passif aux affinités chimiques adéquates par rapport aux molécules cibles : le POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler). De par la bibliographie préexistante, ce type de capteur est réputé échantillonner des molécules de faiblement solubles à solubles ($\log K_{ow}$ compris entre 0 et 4) et l'information délivrée est jugée plutôt qualitative. Le but de notre démarche est de répondre à la question suivante :

Est -ce que ce capteur peut constituer une stratégie d'échantillonnage *in situ* représentative de l'ambiance chimique dans les rivières ?

Ce stage a donc pour objectif de contribuer à la validation *in situ* des capteurs passifs du type POCIS afin d'estimer les concentrations de certains polluants organiques de synthèse (herbicides) dans les eaux du bassin versant du Ruiné. La démarche de ce travail consiste à :

- expérimenter dans les conditions contrôlées du laboratoire une série de molécules en tant que composés de référence et de performance (PRC) et d'étudier plus précisément le fonctionnement des POCIS.
- déployer des capteurs passifs sur des sites instrumentés afin de confirmer l'échantillonnage intégratif opéré par ces dispositifs et de juger la validité des concentrations estimées.

Chapitre I : résumé bibliographique

I. Pesticides dans les eaux : Réglementations et propriétés

La production des pesticides et l'utilisation de ceux-ci pour de nombreuses activités occasionnent des rejets vers le milieu aquatique superficiel, souterrain et littoral conduisant à une contamination généralisée des eaux mise en évidence par l'IFEN en 2004. L'ensemble de ces rejets constitue une menace pour l'équilibre ou la vie des écosystèmes aquatiques, ainsi que pour la santé humaine si l'on tient compte des eaux directement destinées à la consommation, ou des espèces pêchées ou élevées en milieu aquatique et destinées également à être consommées par l'homme. Encore assez récemment, en France, seules les eaux de boisson faisaient l'objet d'une réglementation rigoureuse vis-à-vis des teneurs en pesticides. La mise en œuvre progressive de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) a établi une politique de l'eau commune dans les pays de l'Union Européenne afin de faire l'état des lieux et d'améliorer, à moyen terme, la qualité des eaux naturelles.

I.1. Réglementation européenne : Directive Cadre sur l'Eau

Depuis la loi sur l'eau de 1992, l'eau fait partie du patrimoine de la nation. Sa protection, sa mise en valeur et son utilisation sont d'intérêt général. Cette loi reconnaît l'unité physique et l'interdépendance en quantité comme en qualité de toutes les eaux superficielles et souterraines : il s'agit toujours de la même eau, sans cesse entraînée par l'énergie du soleil dans un cycle fermé qui constitue un continuum aquatique essentiel pour la survie de toutes les espèces vivantes. Le cycle de l'eau est malmené un peu partout sur la planète, avec des conséquences parfois très graves : désertification, inondations, réserves d'eau potables surexploitées ou contaminées, etc. L'Europe a donc mis en place le 22 décembre 2000 une directive ambitieuse, la directive-cadre sur l'eau, qui met le cycle de l'eau au centre de la politique de l'eau. Cette directive a pour objectifs la restauration et la préservation de la qualité des ressources en eaux superficielles, souterraines et littorales. Elle instaure une obligation de résultats : le bon état des eaux en 2015 (IFEN, 2006). Ce bon état exige :

- pour les masses d'eau de surface, hors MEFM et MEA, le bon état chimique et un bon potentiel écologique ;
- pour les masses d'eau souterraines, un bon état chimique et un bon état quantitatif.

I.2. La contamination des eaux françaises par les pesticides

En 2004, le nombre de substances différentes quantifiées au moins une fois par les réseaux de suivi de qualité des eaux est de 229 en eaux superficielles et de 166 en eaux souterraines. Dix pesticides ont été identifiés comme substances prioritaires par la DCE. Parmi celles-ci, l'atrazine, le diuron, l'isoproturon et la simazine font partie des substances les plus quantifiées en 2003-2007 dans les eaux superficielles comme dans les eaux souterraines (IFEN, 2006). Toujours en 2004, les niveaux de contamination évalués par le SEQ-Eau « qualité globale » ont été significatifs : 49% des points de mesure ont une qualité moyenne à mauvaise. Les substances les plus quantifiées dans les cours d'eau en 2003 et 2004 sont le glyphosate et son métabolite, l'acide aminométhylphosphonique, l'atrazine et deux de ses métabolites, l'atrazine-déséthyl et la 2-hydroxy-atrazine, le diuron, l'isoproturon et l'aminotriazole. Le tableau 1 montre la contamination des eaux par les substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau en 2004 (IFEN, 2006).

Tableau 1 : contamination des eaux naturelles françaises par les substances prioritaires de la DCE en 2004

La contamination par les substances prioritaires de la directive-cadre sur l'eau en 2004

Données 2004	Nombre de points de recherche		Taux de recherche*		Nombre d'analyses		Taux de quantification**	
	Eaux de surface	Nappes	Eaux de surface	Nappes	Eaux de surface	Nappes	Eaux de surface	Nappes
Alachlore	1 703	5 037	75,7 %	60,9 %	9 201	7 431	3,4 %	0,2 %
Atrazine	2 160	8 091	96,0 %	97,8 %	11 903	12 819	3,2 %	26,8 %
Chlorfenvinphos	918	1 004	40,8 %	12,1 %	5 649	1 765	0,1 %	0,0 %
Chlorpyrifos-éthyl	1 125	2 698	50,0 %	32,6 %	6 390	3 980	0,3 %	0,1 %
Diuron	1 915	7 083	85,1 %	85,6 %	10 729	10 578	34,0 %	3,4 %
Endosulfan alpha	1 206	3 719	53,6 %	44,9 %	6 941	5 451	0,8 %	0,0 %
Lindane	1 700	5 966	75,6 %	72,1 %	8 989	8 610	4,5 %	0,3 %
Isoproturon	1 810	6 948	80,5 %	84,0 %	10 101	10 332	18,5 %	1,2 %
Simazine	2 113	7 638	94,0 %	92,3 %	11 560	12 052	6,1 %	5,6 %
Trifluraline	1 364	3 719	60,6 %	44,9 %	8 098	5 788	0,8 %	0,1 %

* Taux de recherche : pourcentage de stations sur lesquelles la substance est recherchée.

** Taux de quantification : pourcentage des analyses de la substance où celle-ci est quantifiée.

Note de lecture : l'alachlore est recherchée sur 1 703 points, soit 75,7 % de l'ensemble des stations de mesure dans les eaux superficielles. 9 201 analyses ont été effectuées et 3,4 % d'entre elles ont eu des valeurs supérieures à la limite de quantification.

Source : agences de l'Eau – conseils généraux – Dren – directions régionales de l'Agriculture et de la Forêt (Draf)/Services régionaux de la protection des végétaux (SRPV) – directions départementales des Affaires sanitaires et sociales (Ddass) – Producteurs d'eau – Traitements Ifen.

20 – L'AMPA (acide aminométhylphosphonique) est le principal produit de dégradation du glyphosate mais il peut aussi provenir des rejets des stations d'épuration urbaines. Il est en effet utilisé comme additif (phosphonates) de certains détergents.

I.3. Propriétés physico-chimiques des substances actives étudiées dans le cadre du stage

Les pesticides sont caractérisés par des propriétés physico-chimiques très variées tant au niveau de leur polarité que de leurs propriétés acido-basiques. La polarité d'un composé peut être définie par le coefficient de partage octanol-eau K_{ow} . Nous donnerons juste quelques caractéristiques physico-chimiques de l'atrazine (famille des triazines) et du diuron, isoproturon et linuron (famille des phénylurées).

I.3.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'atrazine

L'atrazine a été principalement utilisée pour le désherbage des cultures de maïs. Les mesures antérieures de concentrations en produits phytosanitaires effectuées à l'exutoire du bassin versant du Ruiné (site d'étude) ont montré que les produits de dégradation, l'atrazine-déséthyl (DEA) et l'atrazine-désisopropyle (DIA), étaient présents dans les eaux (Lesclaux, 2002). En termes de flux, ils représentent des quantités souvent aussi importantes que les molécules mères. Si la DEA provient uniquement de l'atrazine, le DIA peut provenir d'un certain nombre d'autres triazines et en particulier de la simazine (Lesclaux, 2002). Les principales propriétés de l'atrazine sont les suivantes :

- Constante de Henry : $2,6 \times 10^{-4}$ Pa.m³/mole, l'atrazine peut être entraînée dans l'atmosphère au moment de son application,
- K_{oc} : 100 g/cm³, l'atrazine est relativement mobile,
- $K_d = 1$ à 8, ce qui est faible et indique que l'atrazine est peu retenue dans le sol,
- Durée de demi-vie : 50 j.

I.3.2. Caractéristiques des phénylurées

Le tableau 2 présente une synthèse des principales caractéristiques de cette famille chimique dans l'environnement.

Tableau 2 : principales caractéristiques des phénylurées

	Diuron	Isoproturon	Linuron
K_{oc}	480	80 à 230	400
Demi-vie	90 à 180 jours	12 à 45 jours	60 jours
Stabilité dans l'eau	Rapidement dégradé par photolyse dans les eaux de surface	Stable à tous pH	
Constante de Henry	$5,1 \times 10^{-5}$	$9,7 \times 10^{-7}$	$6,6 \times 10^{-3}$

II. Les différentes techniques d'échantillonnage des pesticides

II.1. Introduction sur le programme de surveillance de la DCE

La mise en œuvre de la DCE (directive 2000/60/CE) consiste à établir un programme de surveillance pour suivre l'état écologique (ou le potentiel écologique) et l'état chimique des eaux naturelles continentales. Ce programme comprend plusieurs volets :

- le contrôle de surveillance, destiné à donner l'image de l'état général des eaux. Il suit une logique « suivi des milieux aquatiques » et non pas une logique de « suivi de flux de polluants » ;
- les contrôles opérationnels, destinés à assurer le suivi de toutes les masses d'eau identifiées comme risquant de ne pas atteindre les objectifs environnementaux de la DCE ;
- Les contrôles d'enquête afin de déterminer les causes pour lesquelles une masse d'eau n'atteint pas les objectifs environnementaux.

Si le bon état d'une masse d'eau est atteint, un contrôle de surveillance permettra de maintenir ce bon état à long terme. En ce qui concerne les masses d'eau identifiées comme risquant de ne pas être en bon état à l'échéance de 2015, des techniques d'évaluation adaptées devront être introduites au programme de surveillance afin de développer une stratégie remédiable adaptée à leur situation (circulaire DCE 2006/16). La figure 1 résume les trois types de contrôles : surveillance, opérationnel et d'enquête dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau. L'utilisation des techniques émergentes sont représentées par un symbole en forme d'étoile (Allan et al., 2006).

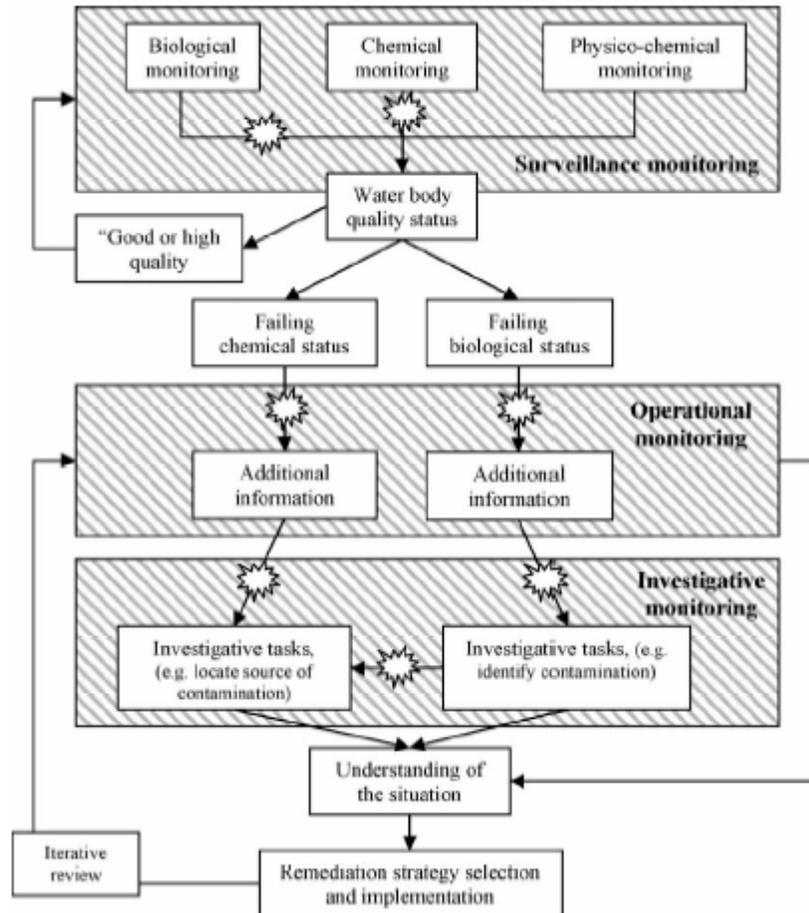


Figure 1 : schéma simplifié des trois types de contrôles (surveillance, opérationnels et d'enquête) établis par la DCE

II.2. Les techniques d'échantillonnage des pesticides

Afin d'obtenir une estimation quantitative fiable de la teneur en pesticides dans l'environnement aquatique, deux techniques d'échantillonnage sont actuellement envisageables : l'échantillonnage « actif » et l'échantillonnage « passif ». Nous tenons dans cette partie à détailler les principales caractéristiques de ces deux techniques et leurs limites d'utilisation.

II.2.1. Les techniques d'échantillonnage « actif »

Ces techniques d'échantillonnage sont validées et utilisées actuellement par les différents réseaux de suivi de la qualité (RNB, DIREN, DDASS). Il existe trois types d'échantillonnage « actif » différents :

- ponctuel,
- automatique intégré à pas de temps fixe,
- automatique intégré à volume passé fixe.

II.2.1.a. L'échantillonnage ponctuel

Le prélèvement ponctuel donne une « image » à un instant t de la qualité de l'eau, plus l'intervalle de temps entre deux prélèvements sera grand et plus l'image sera « floue ». Dans le cas de petits bassins versants agricoles tels que le bassin du Ruiné, les variations de débits peuvent être brutales, entraînant ainsi de fortes fluctuations des concentrations en pesticides (Dubernet, 2006). Plus la fréquence d'échantillonnage sera lâche et moins les concentrations mesurées reflèteront la réalité des transferts de produits phytosanitaires. Par exemple, lorsque les concentrations en produits phytosanitaires sont élevées en période de crue, alors les erreurs concernant leurs évaluations sont importantes.

La figure 2 illustre ces propos. Elle est établie à partir d'une chronique mensuelle, sur la base de la prise hebdomadaire d'un échantillon ponctuel. Durant cette période, une succession de crues a été enregistrée. Le premier échantillon a été pris en fin de pic de la première crue, le deuxième également, le troisième dans une phase de débit stabilisé dans laquelle on peut raisonnablement penser que les niveaux de concentration sont situés dans ce que l'on a coutume d'appeler le bruit de fond. Le quatrième prélèvement se situe après un événement hydrologique de moindre importance et le dernier à nouveau dans une période de débit stabilisé. Dans tous les cas aucun prélèvement n'a pu montrer des concentrations en concordance avec la réalité de la situation hydrologique. Entre deux prélèvements, un événement polluant relativement fugace peut se produire et donc passer inaperçu. Le meilleur moyen de

s'assurer qu'aucun évènement important n'est passé par à travers le pas de temps est de le réduire, autrement dit d'augmenter la fréquence de l'échantillonnage. Cependant, on se heurte vite à un problème majeur : le nombre d'échantillons à traiter peut vite devenir ingérable et le coût des analyses devenant prohibitif (Dubernet, 2006).

II.2.1. b. L'échantillonnage automatique intégré à pas de temps fixe

Cette technique va rassembler dans un même contenant une série de prélèvements indépendamment des variations de débit de la rivière. La figure 3 représente le positionnement des échantillons composites prélevés toutes les heures durant une semaine (Dubernet, 2006). Dans ce cas de figure, la représentativité de la masse d'eau échantillonnée est largement meilleure. Toutefois, les montées et les descentes de crue ont le même poids bien qu'en terme de concentration les pesticides ne se répartissent pas de façon identique. En terme de concentration, on obtiendra une pseudo valeur moyenne. Cette moyenne pourra se rapprocher d'autant plus de la réalité que le pas de temps sera faible. En terme de flux, une erreur, bien que considérablement réduite par rapport à l'échantillonnage ponctuel, est donc encore commise.

II.2.1.c L'échantillonnage automatique intégré à volume passé fixe

Cette méthode va rassembler dans un même contenant une série de prélèvements qui prendra en compte les variations de débit. La figure 4 illustre toujours pour la même période, un échantillonnage à volume passé fixé à 400 m³ (Dubernet, 2006). On remarque que la cadence d'échantillonnage variable dans le temps est plus rapprochée que précédemment au voisinage du pic de débit et plus lâche durant la phase de décrue. On obtiendra dans ce cas un échantillon véritablement représentatif de la masse d'eau écoulee puisque chaque échantillon composite du prélèvement moyen a le même poids. A l'analyse, le résultat obtenu correspond véritablement à une concentration moyenne sur la période échantillonnée.

Toutefois, l'échantillonnage automatique intégré à pas de temps fixe ou à volume fixe présente certains inconvénients :

- il est impossible d'équiper toutes les points de prélèvements d'un même site d'étude, ce qui implique généralement le choix de quelques stations jugées comme représentatives et pour lesquelles des données hydrométriques peuvent être acquises ou fournies par les réseaux de surveillance,

- en raison d'une stabilité variable (hydrolyse) et d'une perte des composés par adsorption sur les parois du contenant, l'échantillonnage intégré ne peut excéder une semaine,
- enfin, la somme des échantillons composites entraîne une dilution qui nécessite une détection performante afin d'atteindre des seuils de quantification suffisamment bas lors de l'analyse de traces.

A cause de ces limites, il est nécessaire de disposer d'une technique alternative permettant d'obtenir de façon simple et fiable un échantillonnage intégré sur des période bimensuelles, voire mensuelles. C'est pour répondre à ces besoins que nous avons envisagé l'étude et l'utilisation des capteurs « passifs ».

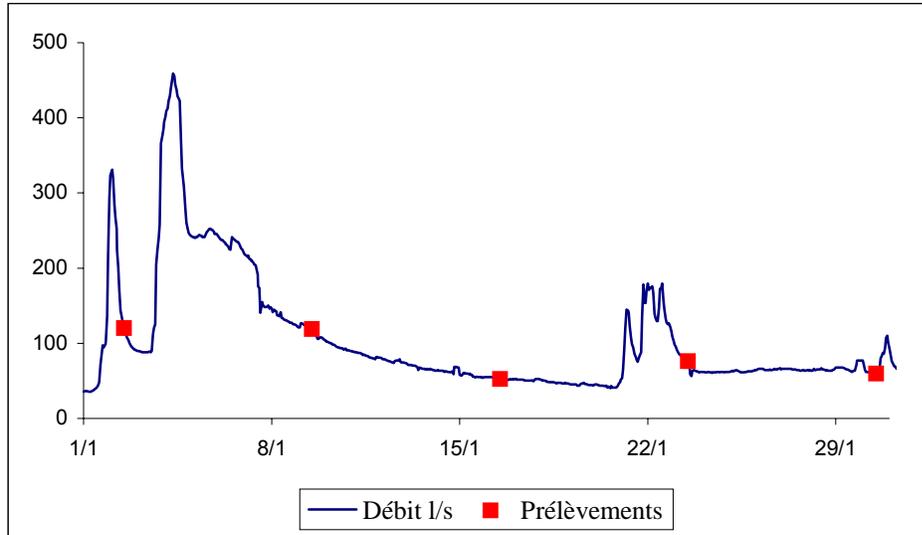


Figure 2 : prélèvements ponctuels hebdomadaires

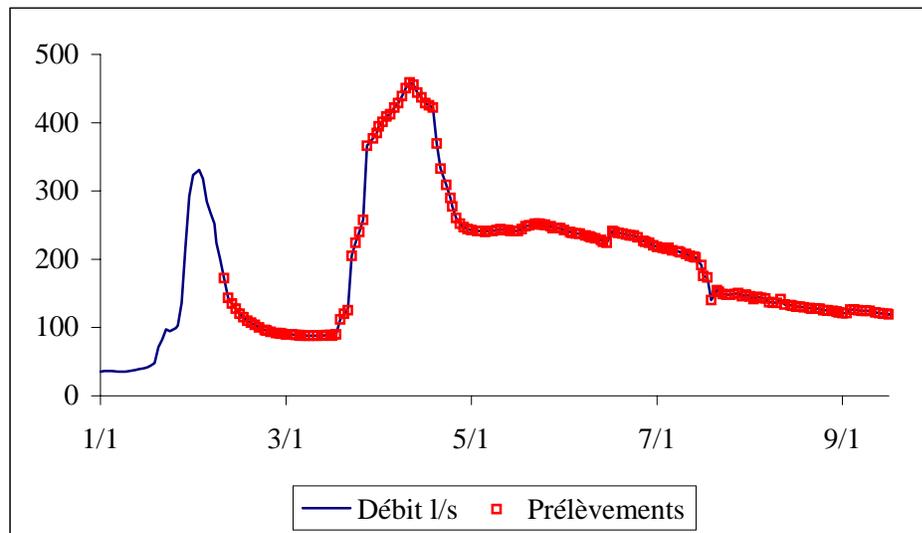


Figure 3 : prélèvements à pas de temps fixe

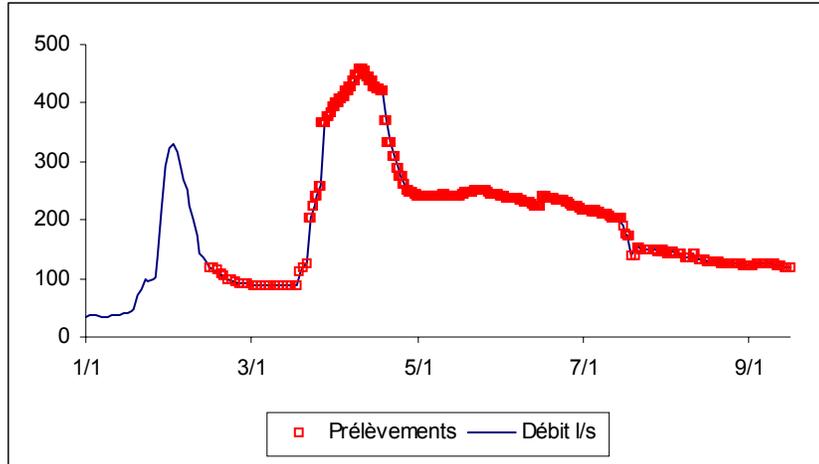


Figure 4 : prélèvements à volume passé fixe

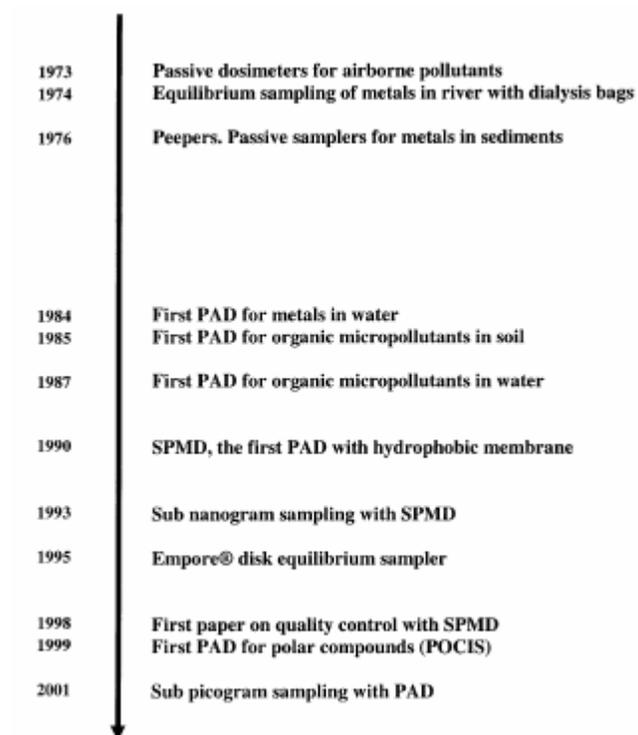


Figure 5 : développement de l'utilisation des capteurs passifs (PAD) dans l'environnement au cours du temps d'après Stuer-Lauridsen et al., 2005

II.2.2. Les techniques d'échantillonnage « passif »

L'utilisation des capteurs passifs s'est développée durant les quinze dernières années. Ils permettent d'accumuler des micropolluants organiques et de les détecter à l'état de trace (de l'ordre du ng/l). La figure 5 montre le développement des capteurs passifs au cours du temps (Stuer-Lauridsen et al., 2005). En environnement aquatique, différents types de dispositifs passifs ont été utilisés afin de caractériser l'ambiance toxique. Il s'agit des techniques basées sur les Semi- Permeable Membrane Devices (SPMD) mises en œuvre depuis les années 90 par l'USGS (Prest et al., 1992) et d'autres dispositifs récemment développés pour étudier des composés polaires, il s'agit des Polar Organic Chemical Integrative Sampler POCIS.

II.2.2.a. Le Semipermeable Membrane Device (SPMD)

Il s'agit d'un tube plat de polyéthylène renfermant une fine couche lipidique constituée exclusivement de la trioléine (95-99 %) (Huckins et al., 1990) . Les dispositifs SPMD sont placés dans le milieu à analyser et sont exposés selon des durées variables allant de quelques heures à plusieurs mois. La capacité de ces dispositifs à concentrer les micropolluants organiques apolaires offre de grands avantages par rapport aux prélèvements classiques d'échantillons d'eau in situ. En effet, cette technique permet de réaliser une mesure intégrative ainsi qu'une diminution des limites de détection des contaminants présents dans un environnement donné (Wang et al., 1999).

II.2.2.b. Le Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)

L'étude des substances plus polaires ($\log K_{ow} < 3$) a amené le développement de nouveaux dispositifs tels que les POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) (Alvarez et al., 2004). En effet, certains herbicides, ainsi que leur produits de dégradation sont particulièrement hydrophiles, ce qui rend leur isolement délicat au moyen de technique d'extraction classiques par des solvants organiques ou sur phase solide du type C_{18} (Mazzella, 2006). Il existe donc de réelles difficultés au niveau des étapes d'extraction et de pré-concentration de composés très polaires ($\log K_{ow} < 1$) tels que le glyphosate, les tricétones, les métabolites des triazines (composés désalkylés) ou encore les sulfonilurées. Des études récentes ont montré l'intérêt de l'utilisation des POCIS par rapport aux prélèvements classiques (Alvarez et al., 2004) et leur capacité à détecter des herbicides tels que l'atrazine, le diazinon, le diuron ou encore l'isoproturon (Alvarez et al., 2005). Les POCIS sont des dispositifs renfermant un certain type d'adsorbant. Celui-ci est piégé entre deux membranes de polyéthersulfone, elles mêmes étant maintenues par deux anneaux plats en inox (figure 6) (Alvarez et al., 2004a). Il existe deux conditionnements selon la nature de l'adsorbant : les « pharmaceutiques » (Oasis

HLB) qui sont plutôt dédiés à l'échantillonnage de médicament ou d'hormones et les « pesticides » (Isolute ENV+ et ambersorb 1500 dispersé sur des SX3 BioBeads) qui ont été initialement développés pour l'échantillonnage des composés éponymes. Les travaux de Mazzella et al. (2007) ont montré que les POCIS « pharmaceutiques » étaient plus efficaces que les POCIS « pesticides » afin d'échantillonner certains herbicides (diuron et linuron par exemple). Nous avons donc utilisé exclusivement le conditionnement du type « pharmaceutique » au cours de cette étude.

II.2.3. Elément de conception des POCIS et modèles cinétiques pour l'interprétation des résultats

L'échantillonnage « passif » est une technique basée sur le mécanisme de diffusion passive des polluants du milieu aquatique vers la phase réceptrice du dispositif d'échantillonnage. La phase réceptrice est soit un liquide soit un adsorbant microporeux (Vrana et al., 2005 ; Namieśnik et al., 2002).

Les dispositifs du type POCIS renferment environ 200 mg d'un adsorbant (polymères purs ou en mélanges). L'accumulation des contaminants organiques au niveau de la phase solide du POCIS peut être décrite par une cinétique du premier ordre à condition d'avoir des échanges isotropes. Dans ce modèle on associe le système à deux compartiments (la phase aqueuse et la phase solide) avec un phénomène de diffusion entre les deux compartiments (interface eau-membrane et transfert dans l'adsorbant) (Miège et al., 2004). L'accumulation des analytes à l'intérieur du capteur passif est supposé proportionnelle à la concentration dans l'eau C_w ($\mu\text{g/l}$) alors que la désorption des mêmes composés est supposée proportionnelle à la concentration dans la phase solide C_{POCIS} ($\mu\text{g/g}$) :

$$(1) \quad \frac{dC_{POCIS}}{dt} = k_u C_w - k_e C_{POCIS}$$

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

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

La constante cinétique de désorption est définie par :

$$(3) \quad k_e = \frac{\alpha_g}{K_{sw}} \times \frac{A}{M_{POCIS}}$$

Avec K_{SW} , A et M_{POCIS} correspondent respectivement au coefficient de partage eau-adsorbant, à l'aire de la membrane (cm^2) et à la masse de l'adsorbant (g). Le terme de α_g représente le coefficient global de diffusion. Il peut être assimilé au coefficient de transfert à travers la couche limite de l'eau (α_w) ou bien à une combinaison entre le coefficient transfert de masse à travers la membrane (α_m) et le coefficient de partage eau-membrane (K_{MW}) (Huckins et al., 1999). Ainsi la désorption, comme l'accumulation, est dépendante de l'hydrodynamisme (α_g tend vers α_w) et/ou des conditions environnementales affectant l'interface eau-membrane (α_g tend vers $\alpha_m K_{MW}$). Parmi ces facteurs contrôlant la diffusion à travers la membrane, on note l'influence de la température (variation du diamètre des pores) et la formation de biofilms (résistance au passage des polluants).

On distingue deux régimes d'accumulation durant l'exposition des capteurs passifs. Le premier régime est considéré comme intégratif puisque la cinétique d'accumulation des analytes est linéaire. Le second régime est curvilinéaire, puis stationnaire, ce qui correspond à un équilibre thermodynamique (figure 7) (Vrana et al., 2005). Ce régime d'équilibre intervient après une durée d'exposition suffisamment longue ($k_e t > -\ln 0,5$) et l'équation 1 se réduit à l'expression suivante :

$$(4) \quad \frac{dC_{POCIS}}{dt} = 0$$

La solution évidente de l'équation 4 permet d'estimer le coefficient de partage K_{SW} de chaque analyte entre l'adsorbant et l'eau :

$$(5) \quad K_{sw} = \frac{C_{POCIS}}{C_w} = \frac{k_u}{k_e}$$

Lors du régime intégratif, qui a lieu pendant les premiers jours ou premières semaines d'exposition, la constante cinétique de désorption k_e est négligeable vis-à-vis de la constante cinétique d'accumulation k_u . Dans ce cas, le POCIS est assimilé à un échantillonneur intégratif et l'équation 1 peut se simplifier ainsi :

$$(6) \quad \frac{dC_{POCIS}}{dt} = k_u C_w$$

L'accumulation des analytes suit une cinétique d'ordre 0 et nous pouvons utiliser la relation suivante :

$$(7) \quad C_{POCIS} = C_w k_u t$$

Si on introduit la masse de l'adsorbant M_{POCIS} , nous pouvons réarranger l'équation 7 afin d'obtenir une relation simple dans laquelle on fait intervenir le taux d'échantillonnage R_s (L/j ou mL/j) au lieu de la constante cinétique d'accumulation k_u :

$$(8) \quad C_{POCIS} = \frac{C_w R_s t}{M_{POCIS}}$$

$$(9) \quad R_s = \alpha_g A$$

Le taux d'échantillonnage R_s établit un lien direct entre la quantité de composés retenue par les POCIS et leur concentration dans le milieu aqueux. Cependant, R_s dépend de α_g (équation 9), ainsi ce terme est soumis à l'influence de la température, de l'hydrodynamisme ou de la formation d'un biofilm à la surface de la membrane. Par conséquent, lors de l'étalonnage des POCIS en laboratoire (détermination des R_s et du domaine de linéarité de la cinétique d'accumulation), l'ensemble de ces paramètres doivent être contrôlés.

L'étalonnage des POCIS selon les conditions maîtrisées du laboratoire fournit des informations sur le fonctionnement et le domaine d'application de ces dispositifs. Toutefois, les taux d'échantillonnage R_s qui en découlent ne peuvent être directement appliqués lors d'étude *in situ*. En effet, les conditions environnementales rencontrées sur le terrain peuvent fortement différer des paramètres fixés lors de l'étalonnage. Il en résulte souvent une surestimation ou une sous-estimation des concentrations intégrées réelles. Afin de corriger les variations induites par les conditions environnementales, on utilise un composé de référence et de performance (PRC) que l'on introduit à l'intérieur du capteur passif, puis on étudie la désorption de ce composé au cours du temps. Dans le cas d'échanges isotropes, que nous vérifierons au cours de ces travaux, la désorption du PRC suit une loi cinétique d'ordre 1 (équations 11 et 12). Les approches basées sur l'utilisation de PRC ont été appliquées avec succès en ce qui concerne les SPMD. Les PRC sont des composés non-interférents dont la désorption durant la période d'exposition permet d'estimer la constante k_e correspondante :

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

$$(12) \quad \frac{C_{POCIS}}{C_{POCIS_0}} = e^{-k_e t}$$

C_{POCIS0} étant la concentration initiale du PRC et C_{POCIS} la concentration restante après une exposition de durée t . Selon Petty et al. (2004), après avoir déterminé pour un PRC donné la désorption en laboratoire ($k_{e(cal)}$) et celle sur le terrain ($k_{e(insitu)}$), nous pouvons apporter pour chaque analyte un terme correctif aux taux d'échantillonnage estimés en laboratoire ($R_{s(cal)}$). Les taux d'échantillonnage réels ($R_{s(insitu)}$) sont obtenus à partir de la relation suivante :

$$(13) \quad R_{s(insitu)} = \left(\frac{k_{e(insitu)}}{k_{e(cal)}} \right) \times R_{s(cal)}$$

En conclusion, lorsque la durée d'exposition est connue et que le $R_{s(insitu)}$ ainsi que la concentration d'un composé donné dans l'adsorbant (C_{POCIS}) sont déterminés, alors on peut estimer assez précisément une concentration intégrée au moyen de l'équation 8.

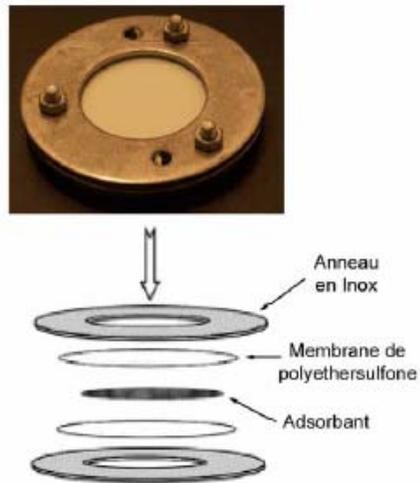


Figure 6 : présentation et conception d'un POCIS

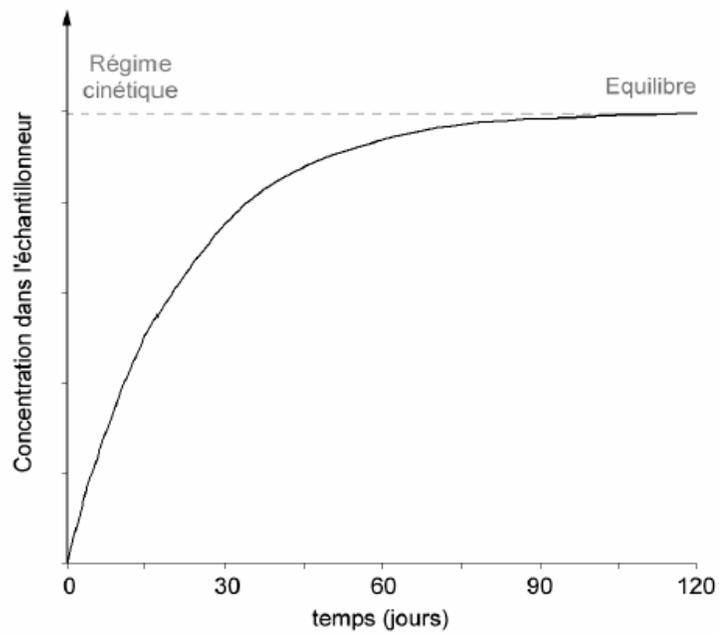


Figure 7 : courbe d'échantillonnage et régimes d'accumulation (intégratif et équilibre) des analytes à l'intérieur des capteurs passifs d'après Vrana et al., 2005

III. Le site d'étude

III.1. Localisation géographique du site du Ruiné

Le bassin versant du Ruiné d'une superficie de 5,5 km² pour une surface agricole utile de 4,8 km², est situé en Charente entre, au sud Barbezieux, au nord Angoulême et à l'est Cognac. Si le bassin du Ruiné se situe administrativement sur les territoires des communes d'Aubeville et de Blanzac, seules 24 fermes isolées du bourg d'Aubeville y sont localisées et regroupent 150 habitants (Dubernet, 2006). La figure 8 montre la situation géographique du bassin versant du Ruiné. Il s'agit d'un petit cours d'eau de 6,5 km de long. C'est un affluent rive droite du Né, lui-même affluent rive gauche du fleuve Charente en aval de Cognac à la frontière entre les départements de Charente et Charente – Maritime.

III.2. Caractéristiques climatiques et hydrologiques

Le Ruiné se situe à proximité de la station pluviométrique de la Météorologie Nationale de Blanzac. La pluviométrie moyenne annuelle pour la période 1970-1991 est de 796 mm. La pluie décennale pendant une heure est de 33 mm, la pluie quinquennale de 26 mm. Depuis que le suivi du bassin a débuté, la moyenne annuelle pour la période 1991-2002 est de 899 mm. Un net déficit hydrique s'observe généralement des mois d'avril à septembre. L'écoulement est permanent, il peut néanmoins se produire des à-secs de mi-juillet à septembre lors d'années particulièrement sèches (2002 à 2006). Enfin, les crues sont assez brutales. Le débit du cours d'eau peut prendre des valeurs très diverses selon la saison. Des périodes d'étiage peuvent être observées en été (août 93, 97, 98 et 2001 ; juillet et août 96 ; septembre 99 et 2000) alors que des débits dépassant 500 litres par seconde peuvent être atteints en février 95 et 96, décembre 99 et novembre 2000. Les mois de février et avril 94 avaient atteint des records avec des valeurs de débit de pointe supérieures à 600 l/s.

III.3. Activités humaines et occupation des sols

L'activité exercée sur le bassin versant du Ruiné est exclusivement agricole, et il n'y a pas d'élevage, ni d'industrie. Le bassin totalise 460 hectares de terres agricoles. Le maïs et la vigne, avec respectivement 34 % et 26 % de la surface agricole utile (SAU), sont les cultures dominantes sur le bassin. Elles devancent le blé (20 %) et le tournesol (18 %). A elles seules, ces quatre cultures représentent 98 % de la SAU (figure 9) (Peyrey, 2006). L'évolution sur les cinq dernières années montre que le maïs, le blé et le tournesol sont en progression alors que la part des prairies continue à régresser et que les surfaces en vigne se maintiennent (Peyrey, 2006). La culture de la vigne occupe

principalement la tête du bassin et les hauts coteaux avec les bois, les autres cultures se situent sur les bas coteaux et le fond de vallée, les quelques prairies existantes sont en fond de vallée.

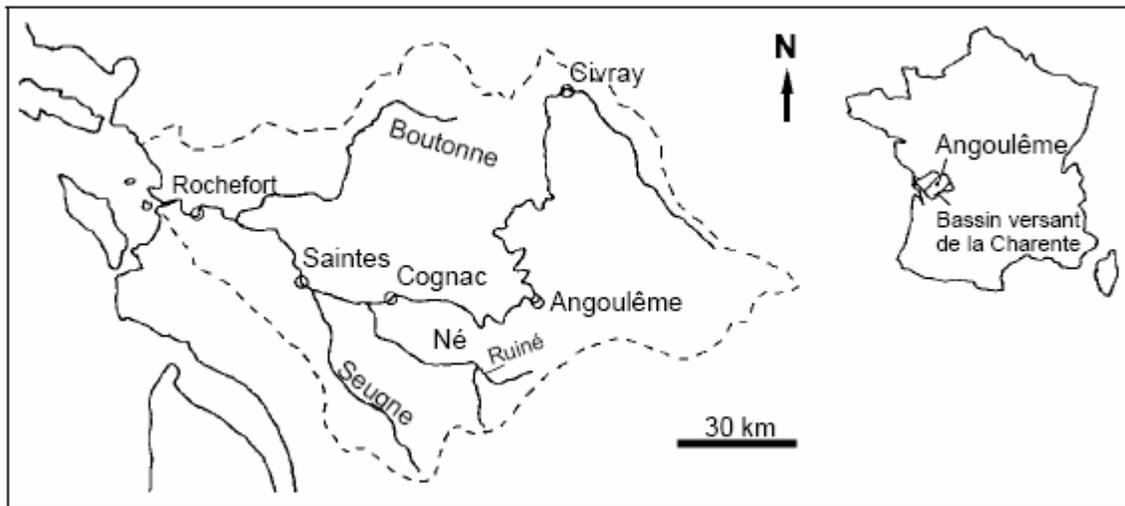
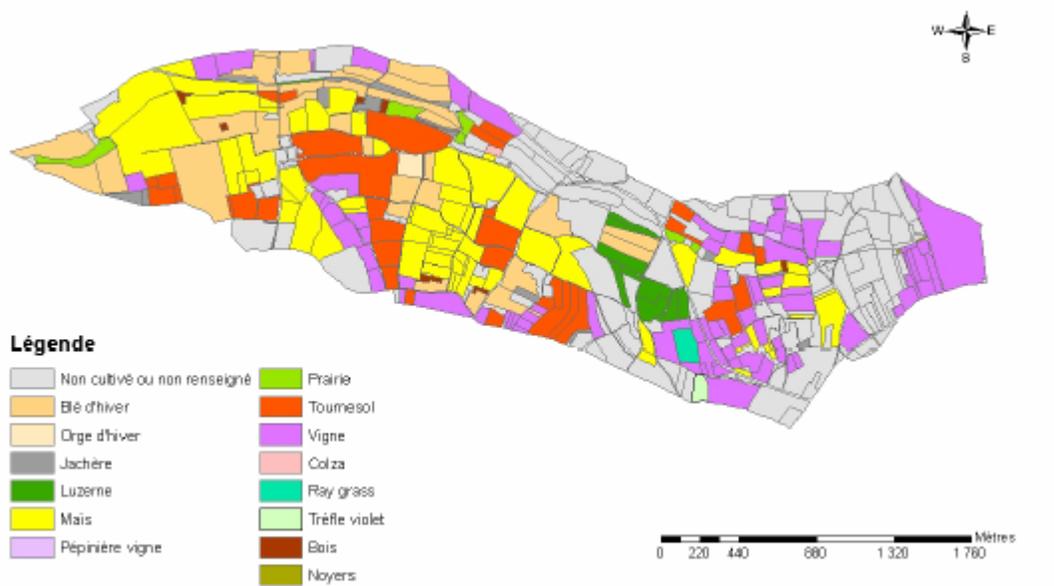


Figure 8 : localisation du site du Ruiné sur le bassin versant de la Charente



Source : Unité ADER

Figure 9 : assolement du bassin versant du Ruiné d'après Peyrey (2006)

Chapitre II : Matériels et méthodes

I. Réactifs, solvants et matériaux

- Echantillonneur 6712, TELEDYNE ISCO (Etats-Unis),
- Les POCIS « pharmaceutiques » et les anneaux en inox sont fournis par Exposmeter (Suède),
- L'adsorbant Oasis HLB, les cartouches Oasis HLB (6 ml, 500 mg, 60 μm) pour extraction sur phase solide (SPE) proviennent de chez Waters (France),
- Les tubes vides de 1 ml pour SPE et les frittés en polyéthylène sont fournis par Supelco (France),
- Les membranes de Polyéthersulfone (PES) SUPOR 100 (porosité de 0,1 μm et diamètre de 90 mm) sont fournis par Pall (France),
- Les filtres en fibre de verre GF/F (porosité de 0,7 μm et diamètre de 90 mm) sont fournis par Whatman (France),
- L'acétonitrile, le méthanol et l'eau ultrapure (grade HPLC) ont été fournis par ICS-SCIENCE Groupe (France),
- Les étalons d'herbicides (purs à 98-99 %) ont été achetés auprès de Dr. Ehrenstorfer (Allemagne) : amétryne, atrazine, cyanazine, DEA, terbuthylazine-déséthyl (DET), DIA, irgarol 1051, prométryne, propazine, simazine, terbuthylazine, terbutryne, chlortoluron, diuron, 1-(3,4-dichlorophényl)-3-(méthyl)-urée (DCPMU), 1-(3,4-dichlorophényl)-urée (DCPU), fénuron, isoproturon, 1-(4-isopropylphényl)-3-(méthyl)-urée (IPPMU), 1-(4-isopropylphényl)-urée (IPPU), linuron, métobromuron, métoxuron, monolinuron, monuron, néburon, acétochlore, alachlore, métalochlore, métazachlore, atrazine D5, DEA D6, DIA D5, diuron D6, métalochlore D6.

II. Présentation de l'échantillonneur automatique

Les principaux paramètres qui définissent la séquence du programme de l'échantillonneur automatique 6712 sont les suivants : l'intervalle de temps entre deux échantillonnages est d'une heure ; le volume de l'échantillonnage est de 50 ml ; les heures pour le début et l'arrêt des prélèvements sont réglées de sorte à assurer 200 échantillons composites au maximum par semaine.

III. Etude de la désorption en microcosme

III.1. Préparation des POCIS et des cartouches de référence

- Peser 5 g d'adsorbant (Oasis HLB) dans un ballon de 250 mL.

- Ajouter 25-30 ml du méthanol dopé avec 5 µg de DIA, simazine, isoproturon et métalochlore (50 µl de la solution mère à 100 mg/L) dans le ballon.
- Agiter le mélange aux ultrasons pendant 5 minutes puis éliminer le méthanol au moyen d'un évaporateur rotatif. La vitesse de rotation est de 120 t/min et la température ≤ 50°C.
- Sécher à l'étuve (60°C) pendant une heure l'adsorbant dopé.

On obtient ainsi un dopage homogène d'environ 1 µg/g d'adsorbant sec.

- Peser ensuite 200 mg d'adsorbant dopé et le placer entre deux membranes de polyéthersulfone. L'ensemble est maintenu par deux anneaux plats en inox que l'on serre au moyen d'écrous et de boulons en inox.
- Trois cartouches SPE de référence de 1 ml sont préparées avec la même quantité d'adsorbant.
- Après exposition des POCIS, transférer l'adsorbant dans des tube SPE de 1 mL munis de frittés en polyéthylène. Pour cela, on rince l'adsorbant disposé sur les membranes avec 25 mL d'eau ultrapure que l'on récupère dans un bûcher de 100 mL. Verser la suspension dans les tubes SPE (élimination de l'eau au moyen d'une aspiration sous vide) puis rincer de nouveau le bûcher avec 25 mL d'eau ultrapure afin de récupérer l'adsorbant résiduel. Placer un fritté au dessus de l'adsorbant et sécher les cartouches ainsi préparées durant 30 minutes sous un courant d'azote.

Conserver les cartouches de référence ainsi que celles contenant l'adsorbant des POCIS au réfrigérateur (4 °C) jusqu'à l'élution et l'analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (HPLC-ESI-MS/MS). L'analyse des cartouches de référence permet de déterminer la concentration initiale (C_0) ainsi que l'homogénéité du dopage.

III.2. Dispositif expérimental

La figure 10 schématise le fonctionnement du microcosme utilisé afin de suivre la désorption des molécules ajoutées à l'adsorbant. 2 x 4 POCIS sont immergés pendant 7, 14, 21 et 28 jours dans un aquarium de 80 L rempli avec de l'eau du robinet. Afin d'éviter la prolifération des microalgues et la formation de biofilms sur la surface des membranes, 2 µmol/L de sulfate de cuivre $CuSO_4$ ont été ajoutés dans le milieu et l'expérimentation a été réalisée dans l'obscurité. Chaque POCIS est soumis à un courant d'eau continu et constant de 2 à 3 cm/s au moyen d'une pompe péristaltique et d'une rampe de diffusion (milieu turbulent). La distance entre les POCIS et la rampe étant de 6 cm.

Tous les 7, 14, 21 et 28 jours, 2 POCIS ont été prélevés puis les adsorbants ont été récupérés comme décrit auparavant. La figure 10 et le tableau 3 montrent la position des POCIS prélevés, la date du prélèvement, la durée d'exposition et la température de l'eau.

IV. Déploiement *in situ* des POCIS

IV.1. Préparation des POCIS et des cartouches de référence pour l'étude *in situ*

Les étapes concernant la préparation des POCIS ainsi que la récupération des adsorbants sont identiques. Seul le dopage diffère puisque l'adsorbant destiné aux POCIS déployés sur le terrain (et les cartouches de référence correspondantes) est enrichi uniquement avec de la DIA D5 (~1 µg/g d'adsorbant sec).

Six POCIS dopés avec de la DIA D5 sont disposés par paire dans des cages en polyéthylène perforées. Les cages ont été ensuite immergées dans les eaux du Ruiné. Les POCIS des cages ont été prélevés et renouvelés tous les 7 jours environ (P6, P7 et P9), d'autres au bout de 13 jours (P13) et 22 jours (P22). Le tableau 4 montre les dates correspondant aux prélèvements des POCIS sur le terrain.

Tableau 4: dates de prélèvement et de remplacement des POCIS sur le site du Ruiné.

Dates	P6-P7-P9	P13	P22
10-avr	Mise en place des POCIS		
16-avr	X		
23-avr	X	X	
02-mai	X		X

Tableau 3: dates de prélèvement des POCIS et leur position dans l'aquarium

Prélèvements	Date du prélèvement	Durée d'exposition	Positionnement des POCIS	T (°C)
P1	16/03/2007	7 jours	A1	16
			B3	
P2	23/03/2007	14 jours	A3	17
			B1	
P3	30/03/2007	21 jours	A2	18
			B4	
P4	06/04/2007	28 jours	A4	18
			B2	

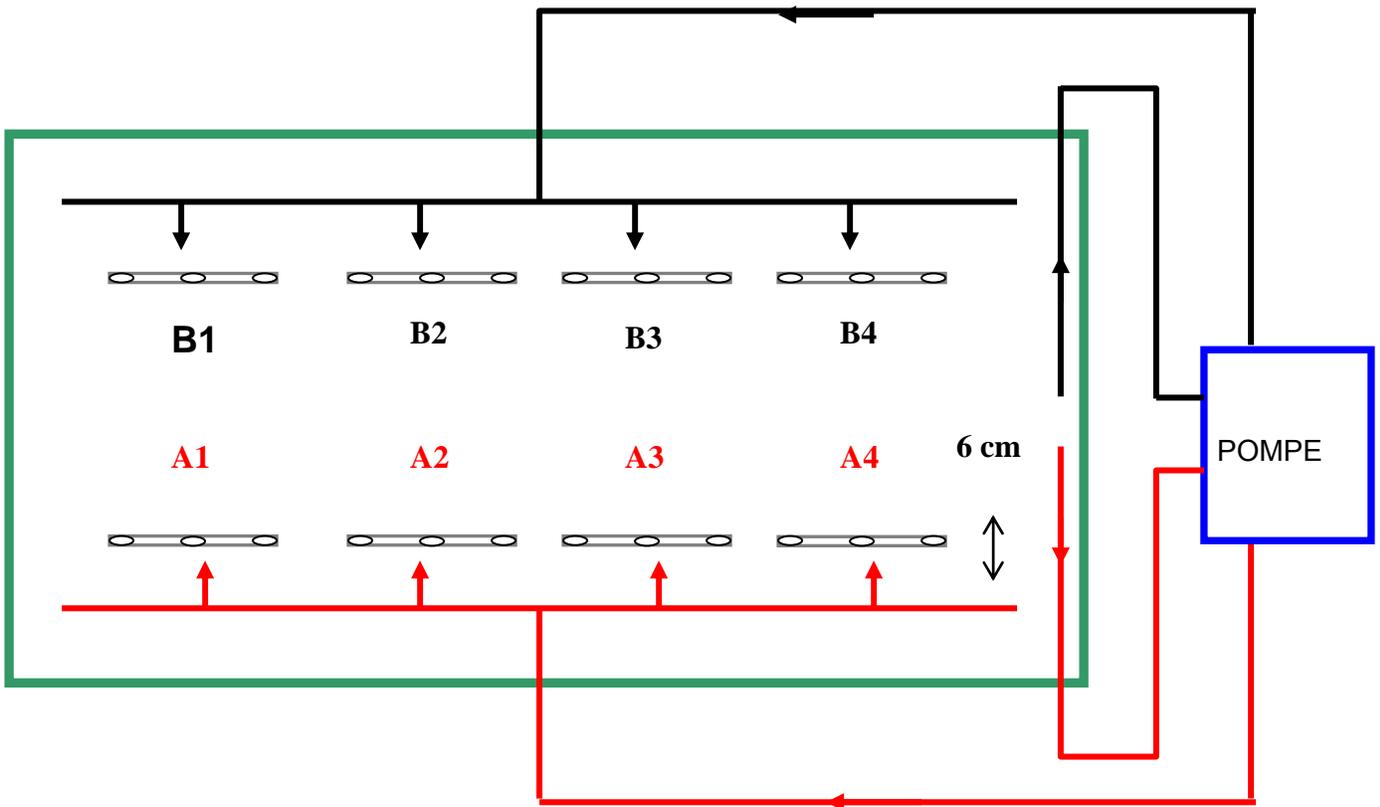


Figure 10 : principe de fonctionnement du microcosme

V. Méthodes analytiques

V.1. Elution des herbicides des POCIS provenant du microcosme et du terrain

Les cartouches SPE de 1 mL contenant l'adsorbant issu des POCIS sont éluées à l'aide de 5 mL de méthanol. L'éluat est évaporé à sec sous un flux d'azote puis le résidu sec est remis en solution et récupéré au moyen de 2x500 µl d'une solution eau/acétonitrile (80:20, v/v) dans un pilulier de 1,5 mL. Afin d'améliorer la précision du dosage par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse, 4 étalons internes deutériés (atrazine D5, DEA D6, diuron D6 et métalochlore D6) ont été ajoutés à chaque échantillon (10 µL d'une solution de 10 mg/L). La concentration finale des étalons internes est de 100 µg/L.

V.2. Extraction des échantillons d'eau

Environ 500 mL d'eau de rivière (échantillons intégrés et ponctuels) a été filtré sous vide sur des filtres en fibre de verre GF/F. Le pH du filtrat est ajusté à 7 puis on prélève 200 mL d'échantillon auquel on ajoute 10 µL d'une solution de 10 mg/L contenant 4 étalons deutériés (atrazine D5, DEA D6, diuron D6 et métalochlore D6). L'ajout des étalons internes doit se faire avant l'extraction. L'extraction sous vide des échantillons a été réalisée sur des cartouches SPE Oasis HLB (6 ml, 500 mg, 60 µm). Les cartouches sont initialement rincées avec 10 mL de méthanol suivi de 10 mL d'eau ultrapure, après cette étape de rinçage et en évitant que l'adsorbant soit sec, on fait percoler 200 mL d'échantillon. Après extraction, on rince de nouveau l'adsorbant avec 20 mL d'eau ultrapure puis on le sèche sous un courant d'azote pendant 30 minutes. Les cartouches peuvent être conservées au réfrigérateur (4 °C) jusqu'à l'étape d'éluion. L'éluion des cartouches SPE de 6 mL est obtenue à l'aide de 5 mL de méthanol. L'éluat est évaporé à sec sous un flux d'azote puis le résidu sec est remis en solution et récupéré au moyen de 2x500 µl d'une solution eau/acétonitrile (80:20, v/v) dans un pilulier de 1,5 mL.

V.3. Outils d'analyse

V. 3.1. Séparation des herbicides par chromatographie liquide haute performance

La chromatographie liquide haute performance (HPLC) est une technique de choix, facile et pratique à mettre en oeuvre pour la recherche de nombreux herbicides dans des échantillons d'eau naturelle. En effet, elle permet lors d'analyses multirésidus, la séparation de nombreux composés sans réactions préalables de dérivation (en chromatographie gazeuse par exemple, les phénylurées se dégradent facilement en anilines à la température d'analyse, si bien que pour pouvoir les séparer avant

leur dégradation, il est nécessaire d'effectuer une dérivation pour rendre les composés moins thermolabiles).

V.3.1.a Caractéristiques techniques, matériel et réglages utilisés

La séparation chromatographique des herbicides et des produits de dégradation a été réalisée sur un chromatographe liquide « Finnigan SpectraSYSTEM » équipé d'un dégazeur (« SCM1000 », Finnigan SpectraSYSTEM), d'une pompe quatre solvants (« P4000 », Finnigan SpectraSYSTEM), d'un passeur/préparateur/injecteur automatique d'échantillons (« AS3000 », Finnigan SpectraSYSTEM). Le pilotage du système et l'enregistrement des résultats s'effectuent sur un ordinateur équipé du logiciel de traitement Chromquest 4.0 (Thermo). La séparation des triazines, des phénylurées et des chloroacétanilides a été réalisée par chromatographie de partage à polarité inversée avec pour phase stationnaire une colonne Spheribond ODS2 (150 x 4 mm, 3 µm) munie d'une pré-colonne C₁₈ (10 x 4 mm, 6 µm) (Bischoff Chromatography, Allemagne). La phase mobile est composée initialement d'un mélange binaire d'eau ultrapure et d'acétonitrile (90/10 en volume). L'élution est réalisée grâce à un gradient analytique linéaire comme indiqué dans le tableau 5. Le volume d'échantillon injecté est de 50 µL.

Tableau 5 : composition et programmation du gradient linéaire

Temps (min.)	% ACN	% Eau	Débit (mL/min)
0	10	90	0.5
2	10	90	0.5
18	45	55	0.5
30	80	20	0.6
33	80	20	0.6
36	10	90	0.5
40	10	90	0.5

V.3.1.b Quantification et étalonnage interne

La quantification de chaque herbicide a été réalisée au moyen de droites d'étalonnages internes.

Préparation de la solution fille (10 µg/mL) contenant les 4 étalons internes deutériés : prélever 100 µL de chaque solution mère de DEA D6, d'atrazine D5, de diuron D6 et de métolachlor D6 (100 µg/mL) que l'on ajoute dans un pilulier de 1,5 mL. Compléter avec 600 µL d'acétonitrile afin d'avoir un volume total de 1 mL. Conserver cette solution au congélateur (-18 °C).

Préparation de la solution fille (1 µg/mL) contenant les 30 étalons d'herbicides : prélever 250 µL de chaque solution mère (100 µg/mL) que l'on ajoute dans une fiole de 25 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'acétonitrile. Conserver cette solution au congélateur (-18 °C).

Préparer 5 solutions étalons (10, 50, 100, 200 et 500 µg/L) avec les mélanges des 30 étalons d'herbicides (1 mg/L) et des 4 étalons internes deutériés (10 µg/mL) que l'on complète avec les volumes d'acétonitrile et d'eau ultrapure (volume total de 1 mL) indiqués dans le tableau 6.

Tableau 6 : préparation des cinq solutions étalons

Etalons (µg/L)	Solution fille des 30 étalons d'herbicides	Solution fille des 4 étalons deutériés	ACN	Eau
10	10 µL	10 µL	180 µL	800 µL
50	50 µL	10 µL	140 µL	800 µL
100	100 µL	10 µL	90 µL	800 µL
200	200 µL	10 µL	-	790 µL
500	500 µL*	10 µL*	200 µL	800 µL

* Evaporer l'étalon 500 µg/L à sec puis reprendre dans 1 mL de mélange eau/ACN (80:20, v/v).

V.3.2. Détection des herbicides par spectrométrie de masse en tandem via une source electrospray

V.3.2.a. Principe de la spectrométrie de masse

Cette technique d'analyse sépare les constituants d'un mélange et en mesure les abondances relatives et les masses atomiques ou moléculaires. La matière à analyser est injectée dans le vide poussé de l'appareil où la source d'ions la transforme en particules électriquement chargées : les ions. Ces derniers, soumis à une combinaison de champs électromagnétiques, sont ensuite détectés, comptés et identifiés. Les performances d'un spectromètre de masse se caractérisent par sa limite en masse, son pouvoir de résolution (aptitude à séparer des ions de masses voisines) et sa sensibilité (plus petite quantité de matière détectable jusqu'aux traces) (CNRS, 2000).

Les sources du type electrospray (ESI) autorisent le couplage et l'interfaçage entre la chromatographie liquide et la détection par spectrométrie de masse. À l'intérieur d'une source ESI, l'intense champ électrique (3-4 kV) appliqué entre le capillaire et la contre-électrode induit la formation d'un nuage de gouttelettes chargées qui traversent simultanément un gradient de champ électrique (tension du capillaire) et un gradient de pression (gaz séchant). La taille des gouttelettes est réduite progressivement jusqu'à libérer des ions totalement désolvatés. Ces derniers peuvent être multichargés en ionisation positive (formation d'adduits avec des protons ou des cations comme le sodium par

exemple) ou monochargés en ionisation négative. Le mode d'ionisation dépendant du signe de la différence de potentiel appliquée entre le capillaire et la contre-électrode. L'obtention d'ions désolvatés résulte de l'évaporation du solvant ainsi que de la compétition entre les forces de répulsion coulombiennes et la tension surfacique.

Les analyseurs du type triple quadripôle permettent de réaliser de la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS). Ces analyseurs sont constitués de 3 quadripôles montés en série et nommés successivement Q1, Q2 et Q3. Il existe différents modes d'acquisition autorisant des analyses structurales ou quantitatives. Nous détaillerons uniquement le mode « suivi de réaction » qui a été utilisé dans le cadre de ces travaux pour la quantification des herbicides. Après formation des ions désolvatés au sein de la source ESI, ceux-ci sont séparés selon leur rapport masse sur charge (m/z) dans le premier quadripôle, ce qui permet d'isoler un ion précurseur ou « ion parent ». Cet ion parent est fragmenté dans le second quadripôle, également appelé « chambre de collision », au moyen d'un gaz et d'une énergie de collision. L'ion parent génère un ou plusieurs fragments, ou « ion fils », qui sont balayés par le troisième quadripôle. La sélection simultanée d'un ion parent dans Q1 ainsi que d'un ion fils caractéristique dans Q3 correspond à une transition (généralement notée $Q1>Q3$) autorisant une détection spécifique ainsi qu'un rapport signal sur bruit particulièrement élevé. La détection simultanée de plusieurs herbicides au moyen d'une ou deux transitions par molécule permet l'analyse quantitative et multirésidus de mélanges complexes.

V.3.2.b. Réglages du matériel

Le système de chromatographie liquide est couplé à un spectromètre de masse API 2000 (Applied Biosystems/MDS SCIEX, France) équipé d'une source turboionspray et d'un analyseur du type triple quadripôle (ESI-MS/MS). Le pilotage ainsi que l'acquisition et le traitement des données sont réalisés au moyen du logiciel Analyst 1.4.2. Le mode d'ionisation est positif et les ions désolvatés sont analysés sous la forme monochargée $[M+H]^+$. La tension de capillaire est de +5500 V. Les paramètres composés dépendants, dont les transitions et les énergies de collision, figurent dans le tableau 7. Le multiplicateur d'électrons est maintenu à une tension de 2600 V. Les pressions du gaz rideau, de nébulisation (CG1) et séchant (CG2) sont respectivement fixés à 30 psi, 40 psi et 75 psi. La température du gaz séchant est de 500°C. La pression du gaz de collision (CAD) est de 3 psi. Les positions horizontale et verticale de la source sont toutes deux de 8 mm.

Tableau 7: paramètres composés dépendants utilisés pour la détection ESI-MS/MS

	Herbicides	Transitions de quantification	Transitions de confirmation	Etalon interne	DP (V)	Energie de collision (V)	CXP (V)
1	Amétryne	228>186	228>96	Atrazine D5	30	30	4
2	Atrazine	216>174 (D5 221>179)*	216>104	Atrazine D5	25	25	4
3	Cyanazine	241>214	241>104	Atrazine D5	20-30	25-30	5
4	DEA	188>146 (D6 194>147)*	188>104	DEA D6	30	25	3
5	DET	202>146	202>104	Atrazine D5	30	25	4
6	DIA	174>104 (D5 179>101)*	174>132	DEA D6	30	35	3
7	Irgarol 1051	254>198	254>91	Atrazine D5	30	30	3
8	Prometryn	242>158	242>200	Atrazine D5	20-30	35	4
9	Propazine	230>146	230>188	Atrazine D5	20-40	30	4
10	Simazine	202>132	202>124	Atrazine D5	30	30	4
11	Terbuthylazine	230>174	230>146	Atrazine D5	30	25	4
12	Terbutryn	242>186	242>91	Atrazine D5	20-40	30	4
13	Chlortoluron	213>72	213>46	Diuron D6	20-30	35	4
14	Diuron	233>72 (D6 239>78)*	233>46	Diuron D6	20-30	40	3
15	DCPMU	219>127	218>162	Diuron D6	30-40	40	4
16	DCPU	205>127	205>162	Diuron D6	30	40	4
17	Fénuron	165>72	165>46	Diuron D6	20-30	30	4
18	Isoproturon	207>72	207>165	Diuron D6	20-30	35	4
19	IPPMU	193>94	193>151	Diuron D6	30	30	4
20	IPPU	179>137	179>94	Diuron D6	30	30	4
21	Linuron	249>160	249>182	Diuron D6	30	30	4
22	Métobromuron	259>170	259>148	Diuron D6	30	30	4
23	Métoxuron	229>72	229>46	Diuron D6	30	40	3
24	Monolinuron	215>126	215>148	Diuron D6	30	30	4
25	Monuron	199>72	199>46	Diuron D6	30	30	4
26	Néburon	275>88	275>114	Diuron D6	20-40	25	4
27	Acétochlor	270>224	270>148	Métolachlore D6	20-30	20	5
28	Alachlor	270>238	270>162	Métolachlore D6	20-30	30	10
29	Métolachlor	284>252 D6 (290>258)*	270>176	Métolachlore D6	20-30	30	4
30	Métazachlor	278>134	278>210	Métolachlore D6	20-30	30	4

* Transition de quantification de l'étalon deutérié.

Tableau 8 : principaux herbicides recherchés dans le cadre de cette étude et leurs rendements d'extraction sur phase solide

Herbicides	Familles	Log K _{ow}	Rendements d'extraction* (C.V. %)
Amétryne	Triazine	2,98	104 (6)
Atrazine	Triazine	2,61	97 (8)
Cyanazine	Triazine	2,22	106 (10)
DEA	Triazine	1,5	103 (21)
DET	Triazine métabolite	1,98	98 (6)
DIA	Triazine métabolite	1,2	94 (25)
Irgarol 1051	Triazine	2,8	104 (10)
Prométryne	Triazine	3,51	106 (13)
Propazine	Triazine	2,93	88 (16)
Simazine	Triazine	2,18	106 (4)
Terbutylazine	Triazine	3,21	89 (13)
Terbutryne	Triazine	3,74	103 (11)
Chlortoluron	Phénylurée	2,41	109 (7)
Diuron	Phénylurée	2,68	100 (8)
DCEMU	Phénylurée métabolite		102 (7)
DCPU	Phénylurée métabolite		108 (7)
Fénuron	Phénylurée	0,98	119 (28)
Isoproturon	Phénylurée	2,5	111 (8)
IPPMU	Phénylurée métabolite		103 (10)
IPPU	Phénylurée métabolite		116 (8)
Linuron	Phénylurée	3,2	93 (15)
Métobromuron	Phénylurée	2,38	95 (11)
Métoxuron	Phénylurée	1,64	126 (9)
Monolinuron	Phénylurée	2,3	93 (6)
Monuron	Phénylurée	1,94	120 (7)
Néburon	Phénylurée		90 (11)
Acétochlore	Chloroacétanilide	3,03	95 (10)
Alachlore	Chloroacétanilide	3,52	93 (14)
Métolachlore	Chloroacétanilide	3,13	98 (11)
Métazachlore	Chloroacétanilide		115 (12)

* Rendements (exprimés en pourcentages) d'extractions sur phase solide (n=5) obtenus à partir d'eau du robinet dopée avec 0,5 µg/L de chaque étalon d'herbicides.

Chapitre III. Résultats et discussion

I. Ambiance chimique déterminée au moyen de techniques d'échantillonnage classiques

Plusieurs molécules d'herbicides ont été suivies dans le cadre de cette étude. Elles ont été choisies en raison de leur mobilité (risques de transfert élevés) mais aussi de par leur abondance dans les eaux du Ruiné, même si les triazines sont interdites dans le cadre d'usages agricoles depuis 2003. Parmi ces molécules, l'atrazine, la simazine, le diuron et l'isoproturon figurent dans la liste des substances prioritaires visées par la DCE (annexe 1), rendant ainsi leur recherche indispensable. Le tableau 8 présente les principaux herbicides analysés en routine ainsi que leurs rendements d'extraction. Le tableau 9 montre le type d'échantillonnage, la date de récupération des différents échantillons (du 3 janvier au 23 avril 2007) et les concentrations des principaux herbicides détectés.

Le tableau 9 révèle surtout la présence de :

- l'atrazine et la simazine,
- la DEA, la DIA et la DET,
- l'isoproturon.

Les concentrations les plus fortes sont situées entre fin mars et début d'avril pour les triazines (figure 11) et leurs métabolites (figure 12). Pour l'isoproturon, des valeurs élevées sont détectées vers mi janvier et fin mars (figure 13).

A partir de ces résultats, nous observons, malgré l'évolution de la réglementation vis-à-vis des triazines, que l'atrazine et la simazine sont toujours présentes dans les eaux du Ruiné avec des concentrations relativement importantes, surtout en début de printemps. Cependant des études antérieures ont montré un recul de la fréquence de détection de l'atrazine, de la simazine et de la terbuthylazine sur l'ensemble du bassin versant de la Charente en 2003, puis en 2004 (Bernard, 2005). La présence de ces désherbants dans le Ruiné est probablement liée à la part des résidus encore non dégradée des années précédentes, d'usages illicites, voire des deux phénomènes conjugués. Les mesures ont également montré que les concentrations des produits de dégradation de l'atrazine et de la simazine (la DEA et la DIA) sont aussi importantes, voire supérieures à celles des molécules mères. La présence de la DEA et la DIA s'explique par le fait que les durées de demi-vie de l'atrazine et la simazine sont relativement courtes (50 et 59 jours respectivement), ce qui explique la présence conjointe de ces deux métabolites.

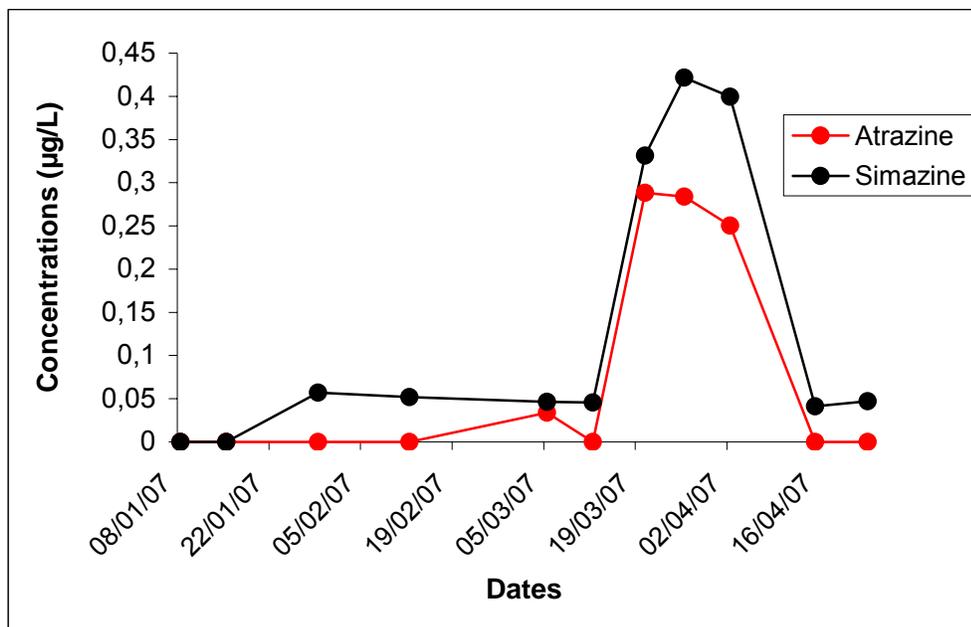


Figure 11 : évolution temporelle des concentrations en triazines

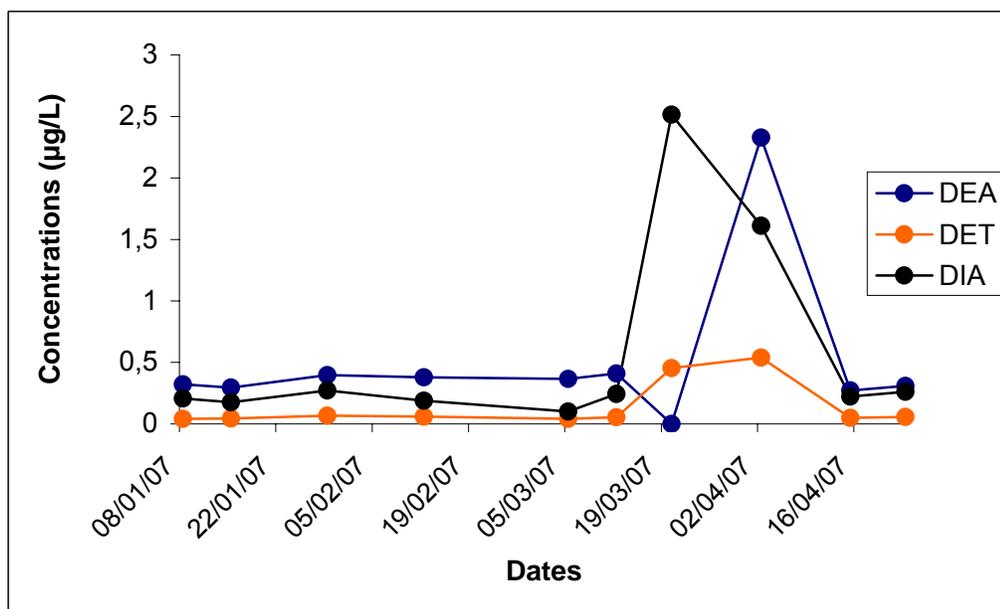


Figure 12 : évolution temporelle des concentrations en métabolites des triazines

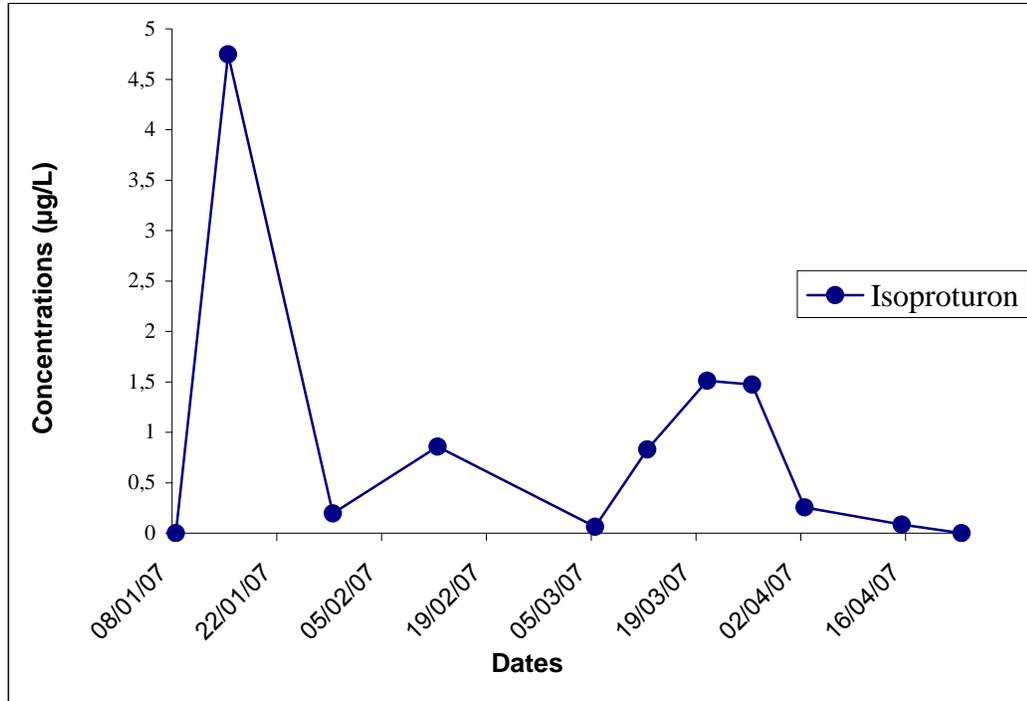


Figure 13 : évolution temporelle des concentrations en phénylurées.

Tableau 9 : Résultats analytiques des prélèvements d'eau réalisés de janvier à avril 2007.

Techniques d'échantillonnage	Dates	Familles chimiques					Phénylurées (µg/L)
		Triazines (µg/L)		Triazines métabolites (µg/L)			
		Atrazine	Simazine	DET	DEA	DIA	
							Isoproturon
Intégré	08/01/2007	N.Q.	N.Q.	0,04	0,32	0,21	N.Q.
Intégré	15/01/2007	N.Q.	N.Q.	0,05	0,30	0,18	4,75
Intégré	29/01/2007	N.Q.	0,06	0,07	0,40	0,27	0,20
Intégré	12/02/2007	N.Q.	0,05	0,06	0,38	0,19	0,86
Ponctuel*	05/03/2007	0,03	0,05	0,04	0,37	0,10	0,06
Ponctuel*	12/03/2007	N.Q.	0,05	0,06	0,41	0,24	0,83
Ponctuel*	20/03/2007	0,29	0,33	0,45	N.Q.	2,52	1,51
Ponctuel*	26/03/2007	0,28	0,42	0,57	N.Q.	N.Q.	1,47
Intégré	02/04/2007	0,25	0,40	0,54	2,33	1,61	0,25
Intégré	16/04/2007	N.Q.	0,04	0,05	0,27	0,22	0,09
Intégré	23/04/2007	N.Q.	0,05	0,06	0,31	0,26	N.Q.

N.Q. : Composés non quantifiés (limites de quantification : 0,02 µg/L pour les triazines et leurs métabolites, 0,05 µg/L pour les phénylurées, leurs métabolites et les chloroacétanilides).

* Des imprévus ayant eu lieu au mois de mars, nous ne disposons que de prélèvements DIA ponctuels pour cette période.

D'autre part, on constate la présence de la DET dans les eaux du Ruiné (Tableau 9) qui provient très certainement de l'accumulation et de la dégradation de la terbuthylazine dans les sols et les sédiments. Ce produit phytosanitaire était encore largement utilisé en association avec le diuron pour le désherbage des surfaces viticoles jusqu'en 2004, puis il a été substitué par le diuron seul ou certaines sulfonilurées par la suite (Index Phytosanitaire Acta, 2004).

Concernant l'isoproturon, le pic de concentration observé en janvier (figure 13) s'explique par le fait que ce composé est utilisé pour le désherbage du blé et de l'orge d'hiver (Index Phytosanitaire Acta, 2004). De plus, cette substance possède la caractéristique d'être relativement mobile ($K_{oc}=80-230$). Elle est donc facilement entraînée vers les cours d'eau par ruissellement ou par lessivage des sols lors de fortes précipitations.

II. Etudes de la désorption des herbicides et proposition d'un composés de référence et de performance

L'étude de la désorption de différentes substances permet de vérifier d'une part l'hypothèse d'échanges isotropes (condition permettant l'utilisation de cinétiques du premier ordre afin de décrire l'accumulation et l'élimination des herbicides au niveau du capteur passif) et de proposer également un ou plusieurs composés de référence et de performance (PRC). La proposition d'un PRC convenable permettrait de corriger les valeurs des taux d'échantillonnage (R_s) obtenus en laboratoire afin d'estimer au mieux les ambiances chimiques lors d'utilisations ultérieures des POCIS sur le terrain. Les travaux antérieurs sur les cinétiques de désorption de la DIA et la simazine ont montré une forte désorption de la DIA au bout de 10 jours seulement alors que celle de la simazine était quasi-nulle durant la même période (Mazzella et al., 2007). Pour cette raison, nous avons envisagé dans le cadre de cette étude d'appliquer la même démarche mais pour une durée prolongée de 28 jours. Les composés testés sont les suivants : la DIA, l'atrazine, la simazine, l'isoproturon et le métolachlore.

Les figures 14 et 15 montrent l'évolution du rapport entre les concentrations des molécules à un instant « t » (C_{pocis}) et leurs concentrations initiales (C_{pocis0}). En supposant qu'il existe des échanges isotropes entre le milieu aqueux et les adsorbants contenus dans les capteurs passifs, la désorption d'une molécule donnée suit alors une cinétique d'ordre 1. On peut dans ce cas déduire la constante cinétique de désorption k_e au moyen de l'équation 12.

Nous observons une forte désorption de la DIA au bout de 28 jours (perte > 80 %) alors que celles de la simazine, de l'isoproturon et du métolachlore sont nettement moindres (pertes d'environ 35 à 55 %).

La constante de désorption k_e estimée à partir de courbe d'élimination est de $0,074 \pm 0,02$ /j pour la DIA (figure 14 et tableau 10). Dans le cadre des travaux de Mazzella et al. (2007), cette même constante k_e avait été déterminée à partir de la cinétique d'accumulation. En effet, l'accumulation sur 21 jours de la DIA révélait un échantillonnage curvilinéaire, puis un plateau au delà de 10 jours (figure 16). Un tel plateau peut être dû à une saturation de l'adsorbant ou bien, autre hypothèse, à un équilibre thermodynamique (constante de partage K_{sw}) impliquant des échanges isotropes (Huckins et al., 2002). La constante de partage K_{sw} ayant été déterminée graphiquement (figure 16) et la constante cinétique k_u de la DIA étant connue, on peut déduire à partir de ces constantes et de l'équation 5, la valeur de k_e . Les auteurs ont ainsi estimé un k_e d'environ $0,08 \pm 0,02$ /j qui est très proche de la valeur obtenue au cours notre étude. Cette comparaison favorable entre les estimations de la constante cinétique k_e à partir des deux méthodes (accumulation et désorption) tend à prouver l'existence d'échanges isotropes pour la DIA.

Par ailleurs, les résultats (figure 14) suggèrent l'utilisation de la DIA en tant que PRC, c'est-à-dire en tant que composé dont la désorption permettrait de corriger les effets des facteurs environnementaux (la turbulence, la formation de biofilms, la température, etc.) sur les taux d'échantillonnage R_s (equation 13) lors d'utilisations *in situ* des POCIS.

Enfin, nous avons pu déterminer les constantes de partage K_{sw} de l'atrazine, de la simazine, de la DIA et de l'isoproturon (tableau 10). On constate que la DIA possède une valeur de $\text{Log } K_{sw}$ assez basse, ce qui justifie une affinité faible vis-à-vis de l'adsorbant contenu dans les POCIS et explique, par conséquent, l'échantillonnage fortement curvilinéaire observé au cours de travaux antérieurs (figure 16). En outre, le $\text{Log } K_{sw}$ semble varier avec le $\text{Log } K_{ow}$, c'est-à-dire avec la polarité des molécules.

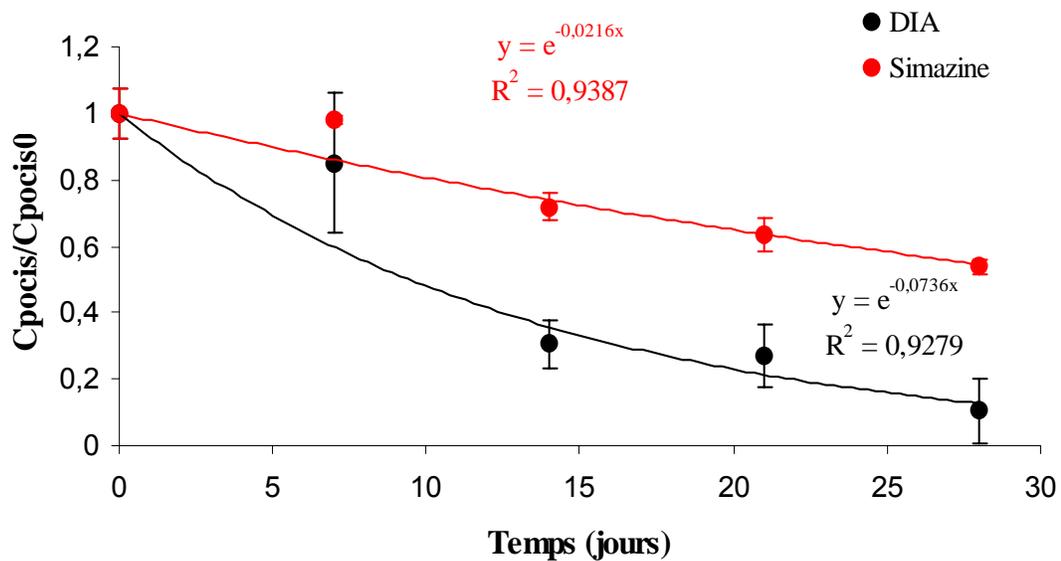


Figure 14 : désorption de la DIA et de la simazine au cours du temps

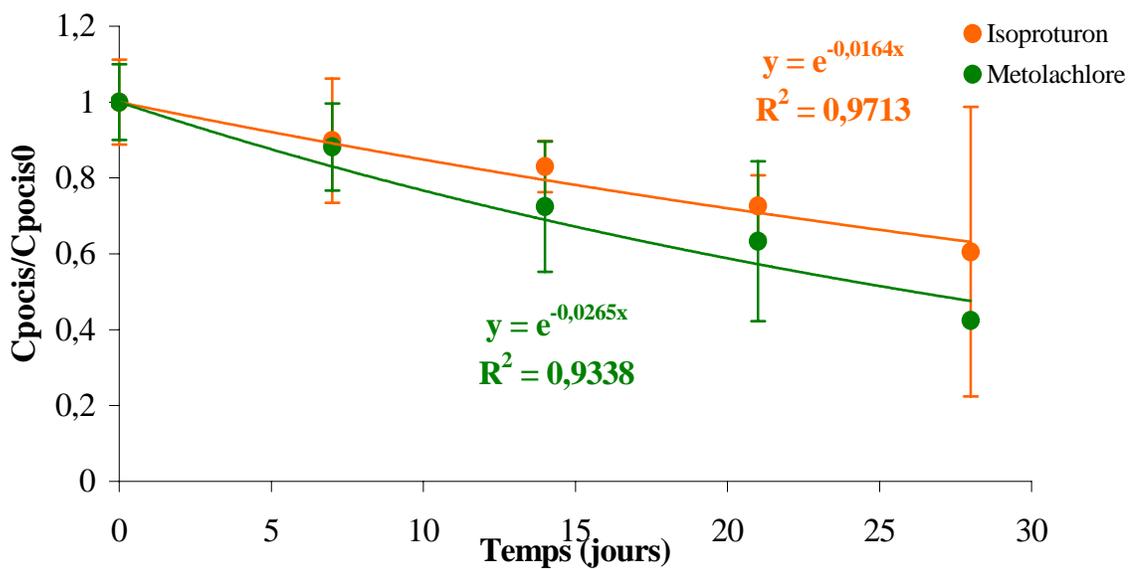


Figure 15 : désorption de l'isoproturon et du métolachlore au cours du temps

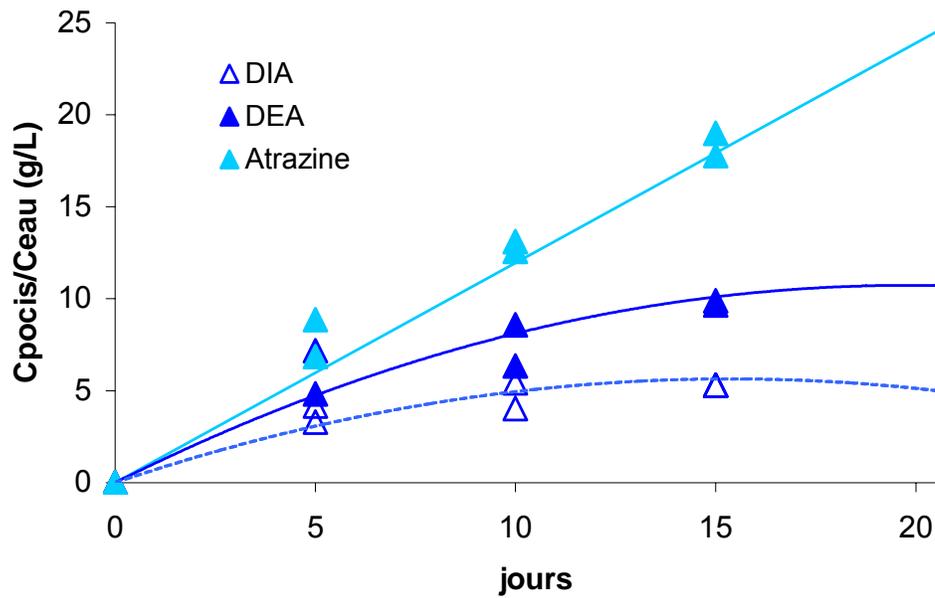


Figure 16: cinétiques d'accumulation de l'atrazine, de la DEA et de la DIA durant 21 jours d'après Mazzella et al. (2007)

Tableau 10: valeurs des k_u , k_e et K_{sw} des molécules étudiées

Familles	Molécules	k_u (l/g/j)*	k_e (/j)	K_{sw}	Log K_{sw}	Log K_{ow}
Triazines	Atrazine	1,195	0,020	60	1,78	2,61
	Simazine	1,051	0,022	49	1,69	2,18
	DIA	0,528	0,074	5	0,66	1,15
Phénylurées	Isoproturon	1,088	0,016	68	1,83	2,87

* Valeurs de k_u déterminées au cours de travaux antérieurs (Mazzella et al., 2007).

III. Déploiement et étude *in situ* des POCIS

III.1. Aspect intégratif *in situ* des capteurs passifs durant 22 jours

Cette étude consiste à vérifier la linéarité des cinétiques d'accumulation des analytes à l'intérieur des POCIS et de mettre en évidence l'aspect intégratif de ces capteurs passifs pour une durée de 13, voire 22 jours. Le tableau 11 montre les deux modalités de prélèvement opérées. En effet, les prélèvements ont été réalisés soit après des expositions de 6, 13 et 22 jours (respectivement P6, P13 et P22, modalité 1), soit de façon quasi-hebdomadaire durant 22 jours : 6, 7 puis 9 jours (respectivement P6, P7 et P9, modalité 2). Nous nous sommes ici limités à l'échantillonnage de la DEA, de l'atrazine et de la simazine. La comparaison entre les quantités par POCIS (QPP) issues de P13 et de P22 avec les QPP cumulées respectives de P6+P7 et de P6+P7+P9 permet d'estimer la linéarité de l'accumulation et, par la même, le caractère intégratif de l'échantillonnage réalisé par ces capteurs passifs.

Tableau 11 : modalités de prélèvement et quantités par POCIS pour la DEA, l'atrazine et la simazine.

Molécules	Date	Modalité 1			Modalité 2			Somme des QPP hebdomadaires (ng/POCIS)
		Prélèvements	QPP (ng/POCIS)	E-type	Prélèvements hebdomadaires	QPP (ng/POCIS)	E-type	
DEA	10-avr	-	0	0	-	0	0	0
	16-avr	P6	61,1	25,1	P6	61,1	25,1	P6= 61,1
	23-avr	P13	89,55	11,73	P7	55,6	3,53	P6+P7= 116,7
	02-mai	P22	99,3	3,18	P9	101,6	32,31	P6+P7+P9=218,3
Atrazine	10-avr	-	0	0	-	0	0	0
	16-avr	P6	4,7	0,41	P6	4,7	0,41	P6= 4,7
	23-avr	P13	8,875	0,94	P7	4	0,07	P6+P7= 8,7
	02-mai	P22	10,645	1,209	P9	9,69	0,14	P6+P7+P9= 18,39
Simazine	10-avr	-	0	0	-	0	0	0
	16-avr	P6	15,5	1,55	P6	15,5	1,55	P6= 15,5
	23-avr	P13	24,5	2,12	P7	12,7	0,42	P6+P7= 28,2
	02-mai	P2é	30,1	4,1	P9	27,15	0,07	P6+P7+P9= 55,35

Nous avons tracé les courbes de variation des QPP des prélèvements P6, P13 et P23 en fonction de la somme des QPP des prélèvements hebdomadaires : P6, P6+P7 et P6+P7+P9. Les figures 17, 18 et 19 montrent l'évolution des accumulations durant l'exposition *in situ* des capteurs passifs. Nous constatons que le régime intégratif des POCIS semble avoir lieu pendant les deux premières semaines d'exposition pour l'ensemble des trois molécules. Effectivement, les accumulations paraissent linéaires jusqu'au 23 avril, soit après seulement 13 jours d'exposition. Au delà, les trois courbes révèlent un

échantillonnage curvilinéaire. Deux hypothèses sont envisagées afin d'interpréter ces résultats. Premièrement, nous pouvons supposer qu'après 13 jours un équilibre thermodynamique est progressivement atteint, ce qui, en d'autres termes, signifie que nous ne pouvons plus quantifier correctement l'ambiance chimique du milieu après 2 semaines environ. Deuxièmement, le taux d'échantillonnage R_s est affecté par les conditions environnementales et varie par conséquent durant la période d'exposition. Dans ce cas-là, il est nécessaire d'utiliser un PRC afin de minimiser de tels effets.

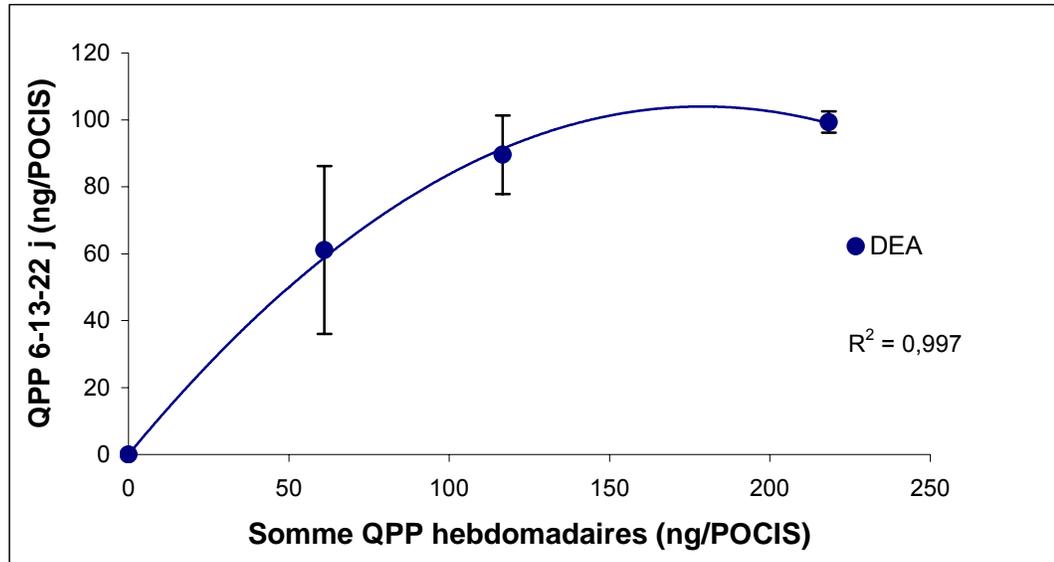


Figure 17 : accumulation de la DIA durant 22 jours

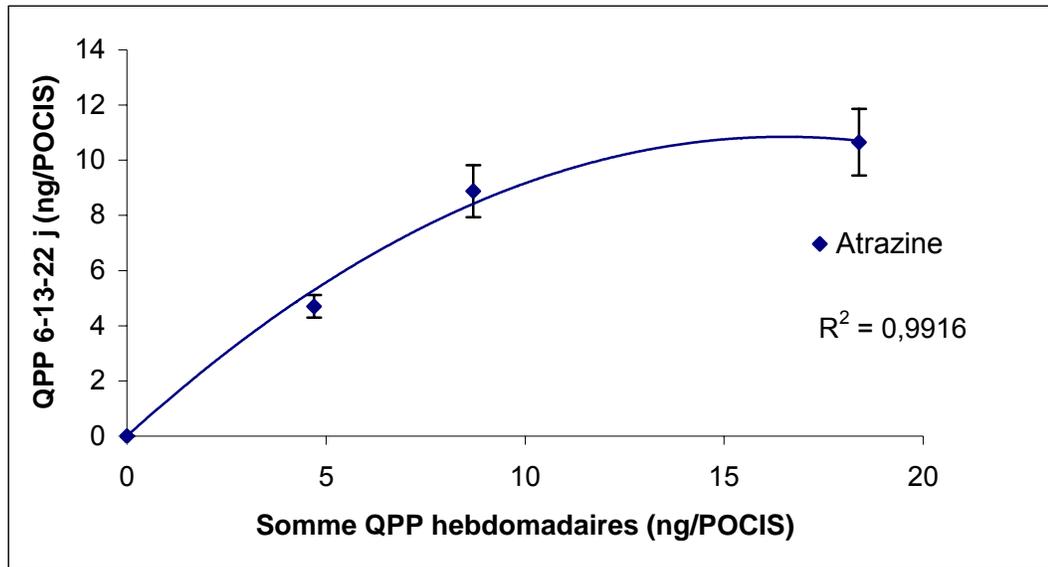


Figure 18 : accumulation de l'atrazine durant 22 jours

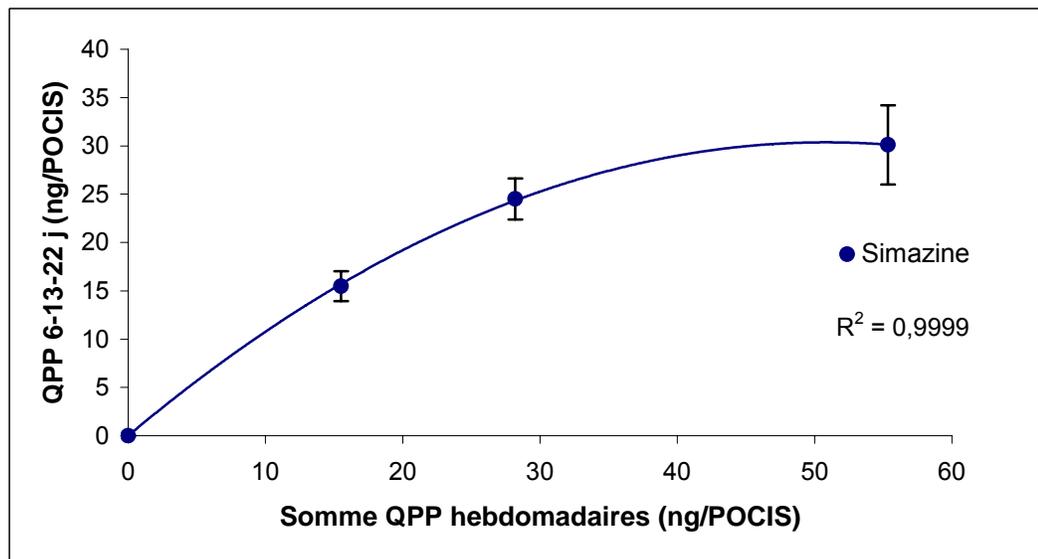


Figure 19 : accumulation de la simazine durant 22 jours

III.2. Comparaison entre C_{pocis} (*in situ*) et $C_{\text{intégrées}}$

Afin de valider l'utilisation *in situ* des capteurs passifs, nous avons comparé les données issues de l'échantillonneur automatique avec celles estimées par le biais des POCIS durant 7 jours uniquement (P6 et P7). Les concentrations dans l'eau estimées au moyen des POCIS ont été calculées par l'intermédiaire de la relation 7 que l'on peut réarranger ainsi :

$$(14) \quad C_w = \frac{C_{\text{POCIS}}}{k_u t}$$

Le tableau 12 montre pour quatre substances (l'atrazine, la simazine, la DEA et la DIA) les concentrations dans l'eau estimées via les POCIS ainsi que les concentrations de référence (échantillonnage automatisé à pas de temps fixe). Pour l'ensemble des résultats, nous constatons une sous-estimation des concentrations puisque les valeurs réelles sont 2 à 3 fois plus élevées que les concentrations estimées au moyen des POCIS. Là encore, la constante cinétique k_u est probablement influencée par les conditions environnementales (vitesse de courant très faibles et formation visible de biofilms sur la surface des membranes), ce qui expliquerait cette sous-estimation assez importante des concentrations réelles. La proposition d'un PRC convenable devrait permettre de corriger l'influence des conditions environnementales et d'avoir des estimations plus fiables des concentrations.

Tableau 12 : concentrations intégrées estimées à partir des POCIS ou mesurées au moyen d'un échantillonneur automatique.

Molécules	POCIS				Echantillonneur automatique	
	Dates					
	16-avril		23-avril		16-avril	23-avril
	[] eau*	E-type	[] eau*	E-type	[] eau*	[] eau*
Atrazine	0,006	0,0003	0,004	0,003	N.Q.	N.Q.
Simazine	0,025	0,001	0,017	0,0008	0,04	0,04
DEA	0,125	0,004	0,097	0,001	0,27	0,30
DIA	0,09	0,008	0,076	0,003	0,22	0,26

* [] eau : concentrations intégrées dans l'eau ($\mu\text{g/L}$).

N.Q. : Composés non quantifiés (limites de quantification : 0,02 $\mu\text{g/L}$ pour les triazines et leurs métabolites, 0,05 $\mu\text{g/L}$ pour les phénylurées, leurs métabolites et les chloroacétanilides). Les limites quantification associées aux POCIS sont nettement inférieures (de l'ordre du ng/L).

Conclusion et perspectives

L'étude de la désorption en microcosme de différents composés a montré qu'il existait très probablement des échanges isotropes entre le milieu aqueux et l'adsorbant contenu dans les POCIS. Il est donc envisageable de modéliser l'accumulation et l'élimination des herbicides considérés au moyen de cinétiques du premier ordre et d'obtenir un échantillonnage intégratif.

L'expérimentation concernant le déploiement *in situ* des POCIS a révélé une sous-estimation systématique des concentrations réelles. Ces résultats ont souligné l'intérêt d'utiliser un composé de référence et de performance afin de minimiser les effets environnementaux (hydrodynamique, formation de biofilms, etc.) sur les constantes cinétiques d'accumulation k_u ou les taux d'échantillonnage R_s . En outre, la forte désorption de la DIA a permis d'envisager l'utilisation de cette molécule en tant que composé de référence et de performance. Nous pourrions ainsi utiliser des POCIS dopés avec de la DIA (marquée au deutérium) afin d'améliorer l'estimation quantitative de l'ambiance chimique *in situ*. Par la suite, nous appliquerons les POCIS à échantillonnage d'une gamme accrue de molécules (carbamates et composés organophosphorés).

Bibliographie

- Allan I.J., Vrana B., Greenwood R., Mills G.A., Roig B., Gonzalez C., 2006. A "toolbox" for biological and chemical monitoring requirements for the European Union's Water Framework Directive. *Talanta*, 69, 302-322.
- Alvarez D.A., Petty J.D., Huckins J.N., Jones-Lepp T.L., Getting D.T., Godard G.P., Manahan S. E., 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, 1640-1648.
- Alvarez D.A., Jones-Lepp T.L., Stackelberg P.E., Petty J.D., Huckins J.N., Furlong E.T., Zaugg S.D., Meyer M.T., 2004. Water quality monitoring of pharmaceuticals and personal care products using passive samplers. *Environmental aspects of pharmaceuticals and personal care products; Symposia Papers Presented Before the Division of Environmental Chemistry American Chemical Society*, 1307-1310.
- 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 with water contaminants associated with waste water effluents entering a New Jersey stream. *Chemosphere*, 61, 610-622.
- Anonyme, 2000. La spectrométrie de masse : Introduction. *CNRS Info n°386*, 2 p.
- Anonyme, 2003. Le bassin versant de la Charente, EPTB Charente Institution Interdépartementale pour l'aménagement du fleuve Charente et de ses affluents, 30-34.
- Bry C., Holfack P., 2004. Le bassin versant de la Charente: une illustration des problèmes posés par la gestion quantitative de l'eau. *Le Courrier de l'environnement de l'INRA*, 52, 81-96.
- Circulaire DCE 2006/16 : document de cadrage pour la constitution et la mise en œuvre du programme de surveillance (contrôle de surveillance, contrôles opérationnels, contrôles d'enquête et contrôles additionnels) pour les eaux douces de surface (cours d'eau, canaux et plans d'eau), 39 p.
- Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif à l'ensemble des eaux destinées à la consommation humaine à l'exception des eaux minérales naturelles.
- Directive 2000/60/CE du parlement européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, 72 p.
- Dubernet J-F., Delmas F., Hennion M-C., Mazella N., Scribe P., Vernier F., 2006. *Transpest 16 Recherche sur le déterminisme du transfert des pesticides et leur devenir dans les eaux de surface : Incidence sur l'évaluation des risques*, 213 p.
- Granjou C., Garin P., 2006. Organiser la proximité entre usagers de l'eau : le cas de la gestion volumétrique dans le bassin de la Charente. *Revue Développement Durable et Territoires*, 7 p.
- Huckins J.N., Tubergen M.W., Manuweera G.K., 1990. Semipermeable Membrane Devices containing model lipid : A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere*, 20, 533-552.
- 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 uptakes kinetics (Sampling Rates) by Lipid containing Semipermeable Membranes Devices (SMPDs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in water. *Environmental Science and Technology*, 33, 3918-3923.
- Huckins J.N., Petty J.D., Lebo J.A., F.V. Almeida, Booij K., Granor W.L., Clark R.C., Mogensen B.B., 2002. Development of the Permeability/ Performance Reference Compound Approach for in Situ Calibration of Semipermeable Membrane Device. *Environmental Science and Technology*, 36, 85-91.

Index Phytosanitaire ACTA 2004, 350-379.

IFEN, 2006. L'environnement en France les synthèses, 193-234.

Lesclaux S., 2002. Modélisation hydrologique d'un bassin versant en vue de l'étude des transferts de pesticides Cas du bassin versant du Ruiné (Charente). Rapport de stage de fin d'études réalisé au Cemagref-Groupement de Bordeaux, 35 p.

Mazzella N., 2006. Intérêt de dispositifs d'échantillonnage passif utilisables in situ pour rendre compte de l'exposition des milieux aquatiques aux pesticides et à leurs métabolites. Rapport post-doctoral Cemagref (09/2005-02/2007), 25 p.

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

Miège C., Durant S., Garric J., Gourlay J., Wang D., Mouchel J-M., Tuisseu-Vuillemin M-H., 2004. Semipermeable Membrane Device-Availability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in river waters and wastewater treatment plant effluents. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 24, 805-825.

Munaron D., 2004. Etude des apports en herbicides et en nutriments par la Charente : Modélisation de la dispersion de l'Atrazine dans le bassin de Marennes-Oleron. Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 342 p.

Namieśnik J., 2002. Passive sampling. *Trends in Analytical Chemistry*, 21, 276-291p.

Namieśnik J., Zabiegala B., Kot-Wasik A., Partyka M., Wasik A., 2005. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Anal. Bioanal. Chem.*, 381, 279-301.

Peyrey C., 2006. Calcul de quatre indicateurs phytosanitaires pour une contribution à leur validation *Application aux pratiques agricoles du bassin versant du Ruiné (Charente, France)*. Rapport de stage de fin d'études réalisé au Cemagref-Groupement de Bordeaux, 194 p.

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.

Petty J.D., Huckins J.N., Alvarez D.A., Brumbaugh W.G., Granor 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 sampler approach for assessing the presence and potential impacts of waterborne environmental contaminants. *Chemosphere*, 54, 695-705.

Stuer-Lauridsen F., 2005. Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. *Environmental Pollution*, 136, 503-524.

UIPP, 2004. Rapport d'activité 2004, 16 p.

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

Wang Y., Wang Z., Liu J., Ma M., Belzile N., 1999. Monitoring priority pollutants in the Yangh river by dichloromethane extraction and Semipermeable membrane device (SPMD). *Chemosphere*, 39, 113-131

Annexe I

Liste nationale des substances pertinentes à suivre dans le cadre du contrôle de surveillance.

Tableau 1 : substances prioritaires à suivre sur tous les sites du contrôle de surveillance.
(les 33 substances de l'annexe X et les 8 substances de l'annexe IX de la DCE).

N° UE directive 76/464/CE	N° UE directive 2000/60/CE annexe X	Substance	Famille	N° CAS	Code SANDRE	Support le plus pertinent
	1	Alachlore	Pesticides	15972-60-8	1101	E
I-3	2	Anthracène	HAP	120-12-7	1458	ES
	3	Atrazine	Pesticides	1912-24-9	1107	E
I-7	4	Benzène		71-43-2	1114	E
	5	Pentabromodiphényléther		32534-81-9	1921	S
		Octa-bromodiphényléther		32536-52-0	2609	
		Déca-bromodiphényléther		1163-19-5	1815	
I-12	6	Cadmium	Métaux	7440-43-9	1388	ES
	7	C10-13 Chloroalcanes		85535-84-8	1955	S
	8	Chlorfenvinphos	Pesticides	470-90-6	1464	ES
	9	Chlorpyrifos	Pesticides	2921-86-2	1083	S
I-59	10	1,2 Dichloroéthane		107-06-2	1161	E
	11	Dichlorométhane		75-09-2	1168	E
	12	Di (2-éthylhexyl)phthalate (DEHP)		117-81-7	1461	S
	13	Diuron	Pesticides	330-54-1	1177	E
	14	Endosulfan	Pesticides	115-29-7	1743	S
	15	Fluoranthène	HAP	206-44-0	1191	S
I-83	16	Hexachlorobenzène		118-74-1	1199	S
I-84	17	Hexachlorobutadiène		87-68-3	1652	ES
I-85	18	Hexachlorocyclohexane alpha, beta, delta (chaque isomère) Lindane	Pesticides	608-73-1 58-89-9	1200/1201/ 1202 1203	ES
	19	Isoproturon	Pesticides	34123-59-6	1208	E
	20	Plomb	Métaux	7439-92-1	1382	ES
I-92	21	Mercuré	Métaux	7439-97-6	1387	ES
I-96	22	Naphtalène		91-20-3	1517	ES
	23	Nickel	Métaux	7440-02-0	1386	ES
	24	Nonylphénols 4-n-nonylphénol (nonyl. linéaire) para-nonylphénols (isomères ramifiés)		25154-52-3 104-40-5 84852-15-3	1957 1958 2971	S S S
	25	Octylphénol para-ter-octylphénol		1806-26-4 140-66-9	1920 1959	S S
	26	Pentachlorobenzène		608-93-5	1888	S
I-102	27	Pentachlorophénol		87-86-5	1235	ES
	28	Benzo (a)Pyrène	HAP	50-32-8	1115	S
I-99		Benzo (b)Fluoranthène	HAP	205-99-2	1116	S
		Benzo(g, h, i)Pérylène	HAP	191-24-2	1118	S
		Benzo(k)Fluoranthène	HAP	207-08-9	1117	S
		Indéno(1,2,3-cd)Pyrène	HAP	193-39-5	1204	S
	29	Simazine	Pesticides	122-34-9	1263	E
	30	tributylétain tributylétain-cation		688-73-3 36643-28-4	1820 2879	ES
I-117	31	Trichlorobenzène		12002-48-1	1630	ES

I-118		1,2,4-trichlorobenzène		120-82-1	1283	
I-23	32	Trichlorométhane (chloroforme)		67-66-3	1135	E
	33	Trifluraline	Pesticides	1582-09-8	1289	S
I-1		Aldrine	Pesticides	309-00-2	1103	S
I-13		Tétrachlorure de carbone		56-23-5	1276	E
I-46		Total DDT				S
		Para-para DDT		50-29-3	1144	S
I-71		Dieldrine	Pesticides	60-57-1	1173	S
I-77		Endrine	Pesticides	72-20-8	1181	S
I-111		Perchloroéthylène (tétrachloroéthylène)		127-18-4	1272	E
I-121		Trichloroéthylène		79-01-6	1286	E
I-130		Isodrine	Pesticides	465-73-6	1207	S

N° CAS : Chemical Abstract Services.

Support analytique le plus pertinent pour effectuer les analyses :

- Eau et sédiments (ES), si $3 \leq \log Kow < 5$.
- Sédiments (S : case grisée), si $\log Kow \geq 5$.

- Eau (E) si $\log Kow < 3$.

Pour les analyses sur support « eau », analyse sur la totalité de l'échantillon (matières en suspension totales comprises). Pour les substances organiques non volatiles et les échantillons chargés en MEST (≥ 250 mg/l), analyse de la phase dissoute et de la phase particulaire.

Pour les métaux :

- sur eau : concentration dissoute après filtration à $0,45\mu$;
- sur sédiments : analyse après minéralisation à l'eau régale (Cf NF EN 13346).