

# Quantification des contaminants organiques dissous par échantillonnage passif intégratif (SBSE *in situ*)

J-L. Gonzalez, J. Guyomarch

Février 2020

Rapport final

En partenariat avec



## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2016, dans le cadre du thème G "Méthodes et Technologies innovantes".

Auteurs :

*Jean-Louis Gonzalez*

*Ifremer, Département RBE Unité "Biogéochimie et Ecotoxicologie" Centre de Méditerranée, ZP de Brégaillon CS 20330- 83507 La Seyne/mer cedex  
jean.louis.gonzalez@ifremer.fr*

*Julien Guyomarch,*

*CEDRE, Service Recherche & Développement, 715 rue Alain Colas - CS 41836 - 29218 Brest Cedex  
julien.guyomarch@cedre.fr*

---

Vérification du document :

*Cécile Miège*

*IRSTEA*

*Cecile.miege@irstea.fr*

## Les correspondants

---

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

ONEMA-DAST, Le Nadar Hall C - 5 square Nadar - 94300 Vincennes

Ifremer : Philippe Nicolas, Philippe.Nicolas@ifremer.fr Ifremer, RBE, Unité Biogéochimie et Ecotoxicologie - Rue de l'Île d'Yeu, BP 21105, 44311 Nantes Cedex 03

Référence du document : J-L. GONZALEZ, J. GUYOMARCH (2019) Quantification des contaminants organiques dissous par échantillonnage passif intégratif (SBSE *in situ*) - Rapport AQUAREF 2019 - 25p.

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

<b>1. CONTEXTE.....</b>	<b>7</b>
<b>2. METHODOLOGIE.....</b>	<b>8</b>
2.1. Principe de l'échantillonnage passif.....	8
2.2. Principe du dosage passif.....	9
2.3. Choix des molécules étudiées.....	10
2.4. Dispositif expérimental "banc SBSE".....	11
<b>3. EXPERIMENTATIONS.....</b>	<b>12</b>
3.1. Test préalable.....	12
3.2. Test d'exposition dans le banc SBSE.....	13
3.3. Conclusions.....	15
<b>4. ESSAIS DE LA METHODE SUR LE TERRAIN.....</b>	<b>16</b>
4.1. Méthodologie et stratégie d'échantillonnage.....	16
4.2. Techniques analytiques.....	18
4.3. Résultats des essais SBSE " <i>in situ</i> " terrain et des prélèvements ponctuels.....	19
4.4. Résultats des essais SBSE TBT.....	20
<b>5. CONCLUSIONS.....</b>	<b>22</b>
<b>6. REFERENCES.....</b>	<b>22</b>

**Quantification des contaminants organiques dissous par échantillonnage passif intégratif (SBSE *in situ*).**  
**J-L. Gonzalez, J. Guyomarch**

RESUME

Différents travaux menés ont montré l'intérêt de la SBSE en tant que technique d'extraction *in situ*, notamment pour le milieu marin, du fait : de la facilité de sa mise en oeuvre, du grand nombre de composés hydrophobes (et "moyennement" polaires) qui peuvent être extraits et analysés avec cette technique ; de l'abaissement notable des limites de quantification, notamment pour de nombreux composés pour lesquels les limites fixées par la DCE sont difficiles à atteindre.

De nombreuses applications de cette technique sous sa forme "classique" (extraction d'un échantillon ponctuel) ont été réalisées, l'utilisation de la SBSE *in situ* (sous forme intégrative) permettrait de suivre en "continu" l'évolution des contaminations et d'intégrer les variations temporelles des concentrations d'une relativement large gamme de contaminants.

L'objectif de l'action proposée est de réaliser des premiers essais d'application en milieu marin de cette technique sous forme intégrative. Le but principal sera de contribuer à la détermination: du nombre de molécules mesurables grâce à cette technique; des limites de quantification; de la reproductibilité de la méthode.

Ce rapport présente aussi la suite des essais de validation de la méthode SBSE TBT (Gonzalez et Guyomarch, 2017a) sur différents sites de la rade de Toulon, soumis à des "impacts TBT" différents.

**Mots clés (thématique et géographique) :** Milieu marin, Echantillonnage passif intégratif, contaminants organiques hydrophobes, SBSE

**Quantification of dissolved organic contaminants by integrative passive sampling (SBSE in situ).**  
J-L. Gonzalez, J. Guyomarch

**Abstract**

Different have shown the advantage of the SBSE technique, in particular for the marine environment, because of the ease of its implementation, the large number of hydrophobic (and "moderately polar") compounds which can be sampled with this technique; the significant reduction in quantification limits, in particular for many compounds for which the limits set by the WFD are difficult to achieve. Numerous applications of this technique in its "classical" form (extraction of a grab water sample) have been carried out, the use of *in situ* SBSE (in integrative form) makes it possible to monitor the effect of contamination and integrate the temporal variations of the concentrations of a relatively wide range of contaminants.

The objective of the study is to carry out initial trials of application in the marine environment of this technique in an integrative form. The main objective will be to contribute to the determination of: the number of molecules that can be measured using this technique; the quantification limits; the reproducibility of the method.

**Key words (thematic and geographical area) :** Marine environment, Integrative passive sampling, hydrophobic organic contaminants, SBSE

# 1. CONTEXTE

Les composés hydrophobes, caractérisés par une faible solubilité, sont présents sous forme dissoute à l'état de "traces" mais à des concentrations qui peuvent atteindre des niveaux dangereux pour l'environnement et la santé humaine (Lohman and Muir, 2010).

La DCE impose une évaluation du niveau de contamination chimique des masses d'eaux. L'analyse de prélèvements d'eau ne permet qu'un aperçu ponctuel des niveaux de concentrations. L'échantillonnage passif intégratif représente une alternative intéressante (Mazzella *et al*, 2011; Mills *et al*, 2011; Vrana *et al*, 2014) car il permet d'abaisser les limites de quantification et de déterminer des valeurs de concentrations moyennes intégrées dans le temps.

Une collaboration IFREMER-CEDRE contribue à l'application de la DCE dans les eaux marines, notamment en ce qui concerne la mesure des contaminants organiques par la technique SBSE (Roy *et al*, 2005; Gonzalez *et al*, 2013; Guyomarch *et al*, 2013). Actuellement la technique SBSE est utilisée sur des prélèvements d'eau ponctuels (Gonzalez *et al*, 2015). Cette technique d'extraction a été développée en 1999 (Baltussen *et al*, 1999).

Des études montrent que cette technique peut être également utilisée *in situ* (Vrana *et al*, 2001; Assoumani *et al*, 2013; 2015), ce qui présente dans certaines conditions un avantage par rapport aux prélèvements ponctuels qui ne donnent qu'une image instantanée de la contamination (Vrana *et al*, 2001; 2006; 2014; Marrucci *et al*, 2013). Ainsi, en collaboration avec le CEDRE l'action présentée porte sur le développement et le test des capacités en échantillonnage passif, en milieu marin, car il semble important de permettre l'utilisation de la technique SBSE en mode intégratif *in situ*, cette technique ayant un très fort potentiel (grand nombre de composés qui peuvent être échantillonnés avec cette technique, abaissement des limites de quantification, facilité de mise en oeuvre, très faibles volumes de réactifs utilisés...).

L'objectif de l'étude est, dans un premier temps, d'évaluer les cinétiques d'accumulation par le polydiméthylsiloxane (PDMS= polymère constitutif des barreaux SBSE) de composés représentatifs de certaines familles de composés organiques persistants (POP) et de déterminer la cinétique de perte de deux d'entre eux (hécazinone et fénitrothion) pour identifier un PRC (Performance Reference Compounds) qui pourraient être utilisés. Ces PRC permettront de faire le lien entre les cinétiques mesurées expérimentalement et celles dépendantes des conditions d'exposition (hydrodynamique, salinité, température, fouling...) pour pouvoir calculer les concentrations intégrées dans le temps en tenant compte de la variabilité des conditions du milieu. Ces essais font suite à une première étude menée en 2015 (Gonzalez et Guyomarch, 2017b) mais qui avait révélé des difficultés expérimentales, principalement liées au maintien des concentrations en molécules cibles à des niveaux constants sur l'ensemble de la durée d'exposition des barreaux SBSE. Au démarrage du projet, nous ne disposons que de très peu d'éléments de connaissance sur les cinétiques d'accumulation des POPs en milieu marin par des phases de PDMS. Si les premiers essais menés en 2015 ont permis de répondre à un certain nombre de questions, des perspectives avaient été évoquées pour répondre aux difficultés rencontrées sur certains points.

Aussi, afin de répondre à ces questions, il était nécessaire d'élaborer un ensemble de protocoles expérimentaux ou techniques d'analyses permettant de lever les principales incertitudes suivantes :

- Définition d'un dispositif dit par "dosage passif", dont la majorité des exemples identifiés dans la littérature ou pratiques précédentes au Cedre concernaient surtout de "fortes concentrations". Cette technique devait donc pouvoir répondre à une nécessité de maintenir constantes des concentrations en composés organiques dissous à des niveaux de l'ordre de 10 à 100 ng/L, et donc de pouvoir compenser finement les pertes générées par le systèmes expérimentales et les phénomènes de dégradation;
- La liste des molécules cibles a été étendue de par la diversité chimique des composés étudiés. Aussi, il était attendu que des faibles taux d'échantillonnage soient observés pour les plus fortes polarités.
- Plusieurs composés de Performance et de Référence (PRC) ont été envisagés et leur comportement individuel ou collectif devait être étudié afin d'évaluer de leur pertinence pour une utilisation "terrain" future.

Cette série d'expérimentations a été menée afin de maintenir des concentrations en polluants plus stables en comparaison des tests de 2015, en se basant sur le principe du dosage passif (passive dosing). Cette technique consiste à doper une phase de type silicone à des teneurs élevées, phase qui se met alors en équilibre avec l'eau de mer à contaminer. Cette source de contamination permet donc, dans une certaine mesure, de compenser les pertes dues aux phénomènes d'évaporation, absorption sur les parois, dégradation bactérienne ou photo-oxydation...

Cette action s'inscrit dans la suite des développements menés pour améliorer des outils innovants pouvant être utilisés dans le cadre de la surveillance. Les résultats obtenus pourront contribuer à la rédaction de nouvelles fiches échantillonneurs et à alimenter les réflexions sur les utilisations potentielles des échantillonneurs passifs. Ces travaux permettront aussi d'aider aux choix et à l'adaptation des stratégies de surveillance applicables pour répondre à la DCE, notamment en ce qui concerne le choix de techniques pertinentes.

## 2. METHODOLOGIE

### 2.1. Principe de l'échantillonnage passif

L'adsorption des composés organiques dissous est due à une différence d'affinité des analytes entre la phase adsorbante (PDMS dans le cas de la SBSE) et la matrice (eau). La cinétique d'adsorption peut être décrite selon 3 phases successives qui traduisent des phénomènes d'adsorption distincts (Fig. 1).

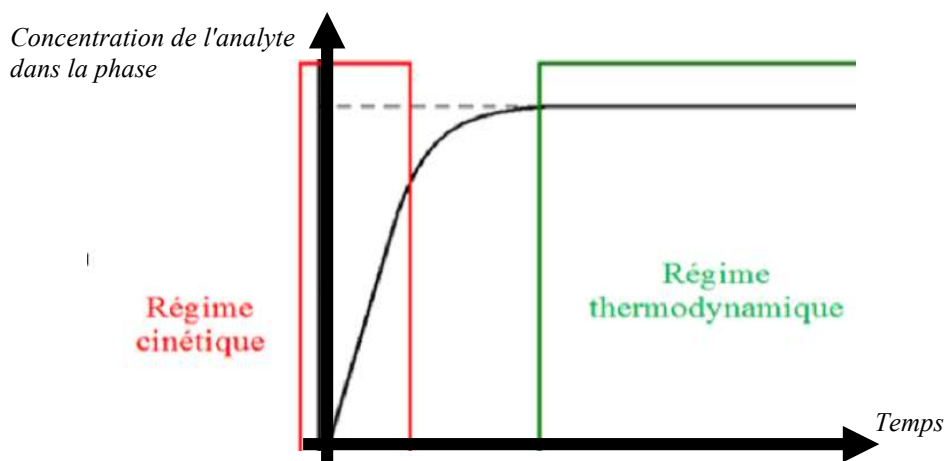


Figure 1 : Variation de la concentration dans la phase adsorbante par rapport au temps d'exposition du dispositif d'échantillonnage passif dans le milieu.

La phase initiale (régime cinétique) se caractérise par une accumulation linéaire des composés en fonction du temps, et qui est également directement proportionnelle aux concentrations dans le milieu. Cette première phase est suivie d'un régime transitoire plus complexe qui implique toujours une adsorption des composés mais qui est en partie contrôlée par des phénomènes d'équilibre. Enfin, le régime thermodynamique correspond à un équilibre des concentrations entre l'eau et la phase adsorbante. La phase adsorbante ne peut alors plus s'enrichir par rapport à la solution matrice.

Pour déterminer la concentration moyenne des contaminants dans le milieu pendant la période d'exposition, il faut être en régime cinétique. Pour calculer cette concentration, il est possible d'utiliser les taux d'échantillonnage  $R_s$  issus de la littérature (quand ces données existent) ou déterminés expérimentalement, mais ces valeurs peuvent être très différentes de celles *in situ* conditionnées par les variables du milieu (agitation, température...). Une alternative pour intégrer cette variabilité dans le calcul de la concentration consiste à relier les cinétiques d'accumulation aux cinétiques de pertes de composés dont la quantité initiale au sein de la phase adsorbante est connue. Ces composés dits de "performance et de référence" (PRC) ont des comportements

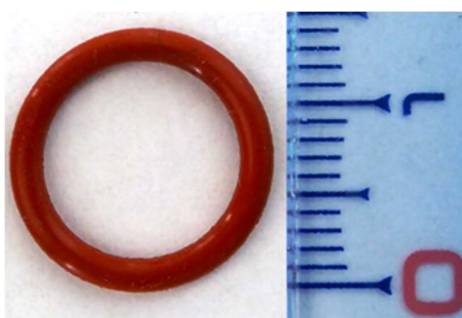
inverses aux composés étudiés et ne doivent pas être naturellement présents dans l'environnement.

L'étude des cinétiques de perte de ces PRC et d'adsorption des molécules à analyser s'effectue dans des conditions expérimentales identiques. On utilise généralement des composés deutérés ou des isotopes ( $^{13}\text{C}$ ).

## 2.2. Principe du dosage passif

La mise au point de méthodes par échantillonnage passif implique de mener des calibrations en laboratoire en exposant des phases réceptrices à des concentrations à peu près constantes en composés organiques dissous ciblées par la technique.

Au-delà des phénomènes d'absorption ou dégradation, les composés peu solubles dans l'eau peuvent être difficiles à maintenir à des concentrations constantes avec les méthodes traditionnelles d'exposition (dopages ponctuels). Diverses études menées dans le domaine de la recherche environnementale ou toxicologique ont fait appel à la technique dite du *passive dosing*, en utilisant des anneaux en silicone (Fig. 2) pour constituer des sources de polluants (Smith *et al.*, 2010 ; Gilbert *et al.*, 2014, Vergauwen *et al.*, 2015).



**Figure 2** : Anneaux de silicones utilisés en dosage passif.

La technique du dosage passif consiste à "doper" une phase (ici les anneaux en silicone) à des teneurs élevées en molécules d'intérêt. Plongés dans l'eau de mer, ces anneaux se mettent en équilibre avec la phase aqueuse, et constituent donc une source continue de contamination ou de compensation.

Le dopage de ces anneaux permet donc d'exposer les barreaux SBSE à des niveaux de polluants relativement constants malgré les processus de pertes potentielles qui se produisent dans le système d'essai (Smith *et al.*, 2010). En plus d'améliorer le contrôle des concentrations durant l'exposition d'essai, cette technique diminue l'utilisation de produits chimiques et les coûts associés à la conception d'essai (Bulter *et al.*, 2013).

Comme pour la phase PDMS des barreaux SBSE, le chargement des anneaux en composés cibles réside dans la différence d'affinité de ces composés entre deux phases, l'une étant le méthanol qui sert à solubiliser les molécules d'intérêt. Selon les phénomènes gouvernés par des constantes d'équilibre, ils vont s'accumuler sur les anneaux en silicone. Sur ce même principe, et dans un deuxième temps, les anneaux siliconés "dopés" en molécules d'intérêt vont être mis dans l'eau qui va, à son tour, se mettre en équilibre (Gilbert *et al.*, 2010 ; Bulter *et al.*, 2013). La relation qui permet de décrire l'ensemble de ces équilibres est la suivante :

$$C_{meth} = \left( K_{meth/sil} + \frac{V_{sil}}{V_{met}} \right) \times \left( K_{sil/w} + \frac{V_w}{V_{sil}} \right) \times C_{water}$$

Où  $K_{meth/sil}$  représente le coefficient de partition entre le méthanol et le silicone ;  $K_{sil/w}$  représente le coefficient de partition entre le silicone et l'eau ;  $V_w$  le volume d'eau ;  $V_{sil}$  le volume de silicone ;  $V_{meth}$  le volume de méthanol ;  $C_{meth}$  la concentration en composé dans le méthanol et  $C_{water}$  la concentration en composé dans l'eau.

Cette équation permet, grâce aux coefficients de partition entre les trois milieux, d'obtenir ou de prédire les concentrations en composés dans les différentes phases.



### 2.3. Choix des molécules étudiées

Une première étape de sélection des molécules cibles devait permettre de couvrir une large gamme de poids moléculaires et de propriétés chimiques au sein des familles des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), polychlorobiphényles (PCBs) et pesticides (de l'atrazine aux organochlorés les moins polaires).

Des molécules représentatives de plusieurs familles de polluants ont été sélectionnées. Les critères de sélection étaient : leur appartenance à une famille de contaminants organiques persistants; leur coefficient de partage; leur poids moléculaire par rapport à leur famille et leur accessibilité.

Par rapport à l'étude de 2015, trois composés ont été ajoutés (Tab. 1):

- Pour les molécules cibles, un composé représentatif des alkylphénols (4-nonylphénol);
- 3 PRC supplémentaires potentiels : Naphtalène d8, Biphényle d10 et Fluorène d10.

**Tableau 1** : Caractéristiques des molécules étudiées (les PRC étudiés apparaissent en gras)  
NQE : Norme de Qualité Environnementale

Famille chimique	Composé	LogK <sub>o/w</sub>	NQE (ng/L)
Triazine	Atrazine	2,61	600
	<b>Hexazinone</b>	1,05	-
PCB	PCB77	6,63	-
alkylphénols	4-nonylphénol	5,76	300
Amide	Métolachlore	5,48	-
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	Naphtalène <b>Naphtalène d<sub>8</sub></b>	3,29	2000
	<b>Biphényl d<sub>10</sub></b>	4,01	
	<b>Fluorène d<sub>10</sub></b>	4,18	
	Benzo(a)pyrène	5,97	170
	Pyrène	4,88	-
Organophosphorés	<b>Fénitrothion</b>	3,32	-

## 2.4. Dispositif expérimental "banc SBSE"

Un des premiers problèmes était lié au manque de données sur les cinétiques d'accumulation des composés organiques hydrophobes en milieu marin par des phases de PDMS. Outre une forte salinité, ce milieu est aussi caractérisé par une forte variabilité des conditions hydrodynamiques se traduisant par une gamme de courants allant de quasi-nuls à très forts. Il a donc fallu développer un dispositif expérimental d'exposition spécifique et un protocole permettant notamment :

- de simuler des vitesses de courant relativement élevées, de l'ordre de 5 nœuds maximum (2,5 m/s) et pouvant fonctionner avec de l'eau de mer ;
- d'assurer le maintien des concentrations à un niveau constant (contrôle des flux auxquels les échantillonneurs sont exposés) ;
- de limiter les problèmes d'absorption des composés organiques dissous et ne pas être une source potentielle de contamination pour certains composés, ce qui a impliqué une conception avec un minimum de matières plastiques ;
- de déterminer des taux d'échantillonnage de barreaux SBSE (Twisters®) d'une longueur de 2 cm et d'une épaisseur de film de 0,5 mm pour des molécules de polarités variables.
- Un dispositif expérimental "banc SBSE" a été développé par le CEDRE pour pouvoir mener les expérimentations requises.

Le contrôle des concentrations d'exposition a aussi impliqué le développement de méthodes analytiques adaptées en terme de limite de quantification, mais autorisant aussi un grand nombre d'analyses en un minimum de temps. En particulier, les critères de performances devaient également être en accord avec les normes de qualité environnementales (NQE), les expositions étant généralement réalisées au tiers de cette valeur.

Le banc SBSE (Fig. 3) ainsi que le système de circulation a été réalisé en quasi-totalité en inox, minimisant la présence de tuyaux et de pompes en plastique. Il a été conçu pour déterminer les cinétiques d'adsorption des barreaux SBSE en vue d'une future application en milieu marin. Il permet de contrôler les flux afin de déterminer les constantes d'échantillonnage dans différentes conditions.

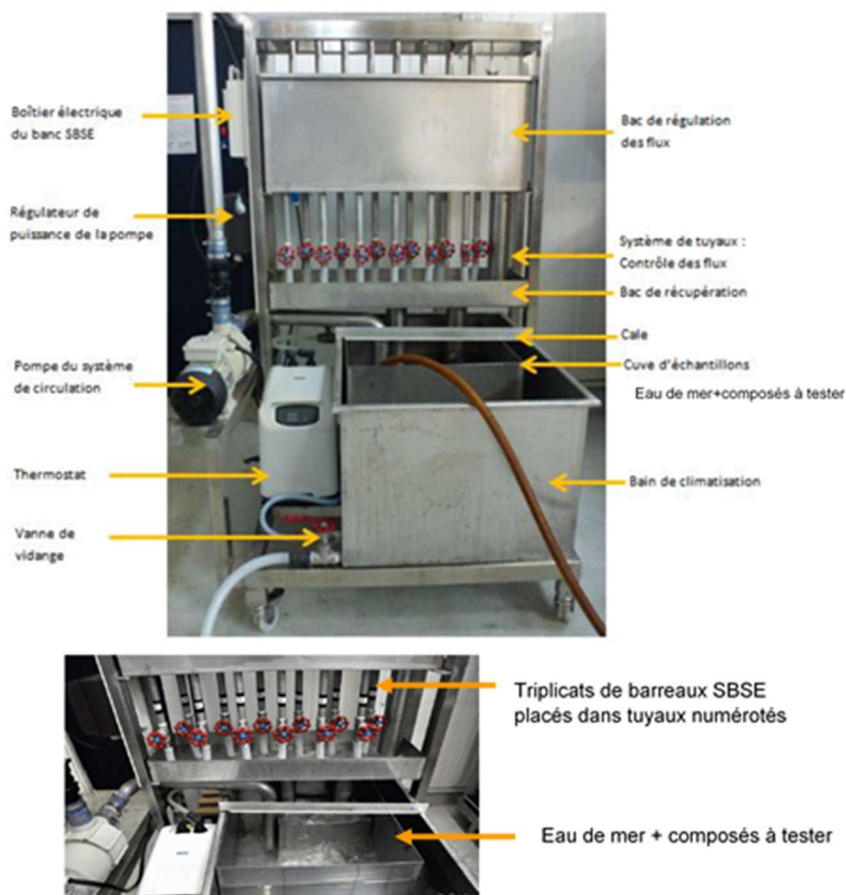


Figure 3 : Banc SBSE développé par le CEDRE.

Le système fonctionne en circuit fermé. Il est constitué d'une cuve de 142 L contenant la solution d'eau de mer "contaminée" avec les composés choisis (bas de la [figure 3](#)). Cette eau est ensuite pompée vers la partie supérieure du système de circulation pour atteindre le bac de régulation des flux. Son passage à travers 12 tuyaux, au sein desquels seront disposés les barreaux SBSE, est contrôlé, les écoulements pouvant être réglés de 0,25 à 0,5 m/s. L'eau est ensuite recueillie par un bac de récupération qui la ramène dans la cuve de 142 L.

Un système de régulation permet de contrôler la température de l'eau. La cuve de 142 L est placée dans ce bain "thermostaté" connecté à une pompe transportant l'eau vers le système de régulation de la température.

Pendant toute la durée de cette étude, les vitesses d'écoulement ont été réglées arbitrairement à 0,5 m/s, ce qui correspond à des courants moyens (environ 1 nœud).

### 3. EXPERIMENTATIONS

#### 3.1. Test préalable

Avant de réaliser une exposition complète de barreaux SBSE utilisés en accumulation dans des conditions dynamiques créées par le banc SBSE, un essai de contamination d'eau de mer à partir des anneaux en silicone a été réalisé en conditions statiques. Les calculs ont été réalisés à partir des coefficients connus pour le phénanthrène à 20°C, et appliqués en une première approximation à l'ensemble des molécules. Ces essais ont pour but d'estimer les concentrations à l'équilibre, et d'ensuite adapter les conditions expérimentales, notamment le nombre d'anneaux en silicone et leur niveau de contamination, pour mener les essais dynamiques.

Par ailleurs, ces tests doivent permettre d'évaluer les cinétiques, et donc le temps nécessaire à l'atteinte des équilibres, et par conséquent, la période précédant le début d'exposition des barreaux SBSE.

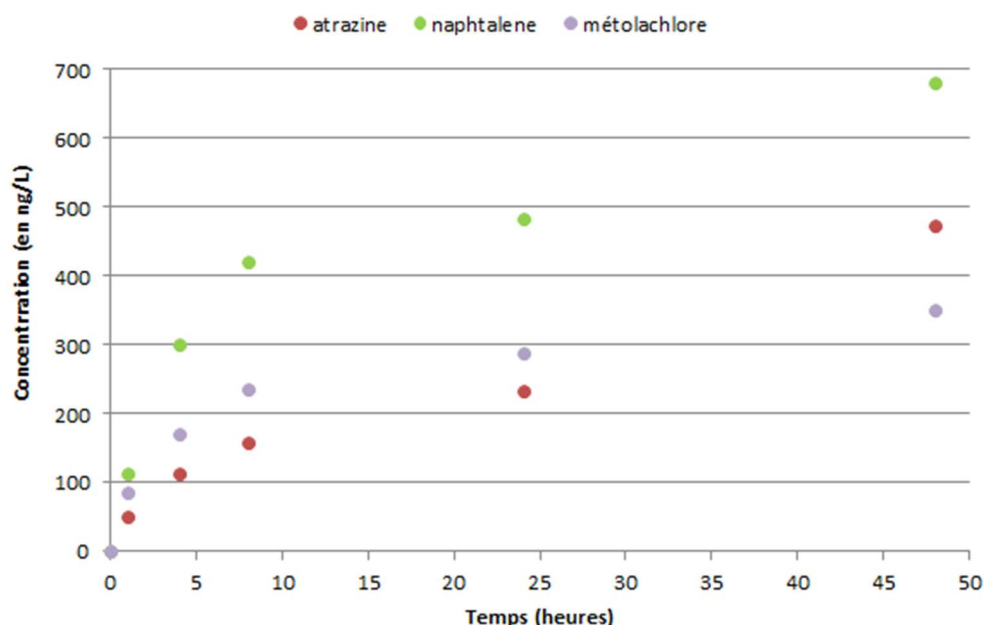


Figure 4 : Cinétiques de solubilisation des molécules à partir des anneaux de silicone.

La [figure 4](#) illustre les molécules se solubilisant progressivement à des teneurs satisfaisantes, notamment l'atrazine, le naphtalène et le métolachlore.

La [figure 5](#) présente divers comportements :

- les molécules "peu" hydrophobes (telles que le nonylphénol) sont rapidement relarguées par le silicone;
- les molécules très hydrophobes (benzo[a]pyrène) qui sont très peu relarguées;
- des molécules progressivement solubilisées à de faibles niveaux (exemple du pyrène), certainement en raison d'un dopage insuffisant du silicone.

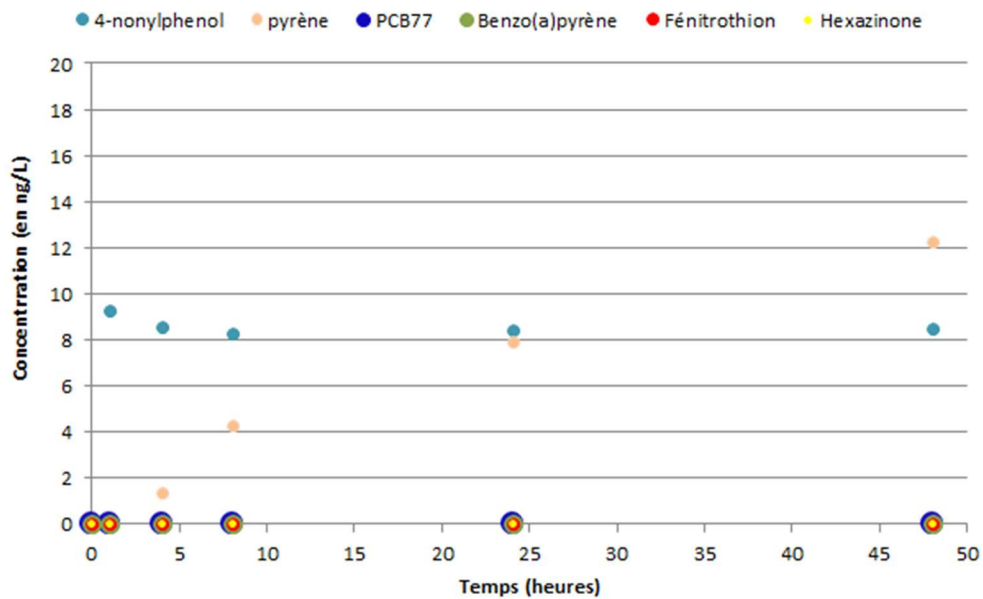


Figure 5 : Cinétiques de solubilisation des molécules à partir des anneaux de silicone.

### 3.2. Test d'exposition dans le banc SBSE

Deux tests d'exposition ont été successivement menés dans le banc SBSE en conditions dynamiques (vitesse du flux de 0,2 m/s). Seuls les résultats de la seconde expérimentation sont présentés. Pour ce deuxième essai, plusieurs types de dopages en PRC ont été réalisés: hexazinone/fénirothion; naphtalène d8/biphényle d10; sur l'ensemble des points de prélèvements, ainsi qu'un point final avec les 4 PRC. Il est à noter que le fluorène d10, testé dans la première série d'essais, s'est révélé trop hydrophobes pour présenter une perte significative sur la durée du test.

#### 3.2.1. Présentation du dispositif

La figure 6 montre les anneaux de silicones disposés dans une cage en inox, ainsi que les supports qui permettent de maintenir les barreaux SBSE dans le flux d'eau de mer contaminée généré par le dispositif.



Figure 6 : banc SBSE avec les anneaux de silicone, et support pour barreaux SBSE

### 3.2.2. Suivi des concentrations

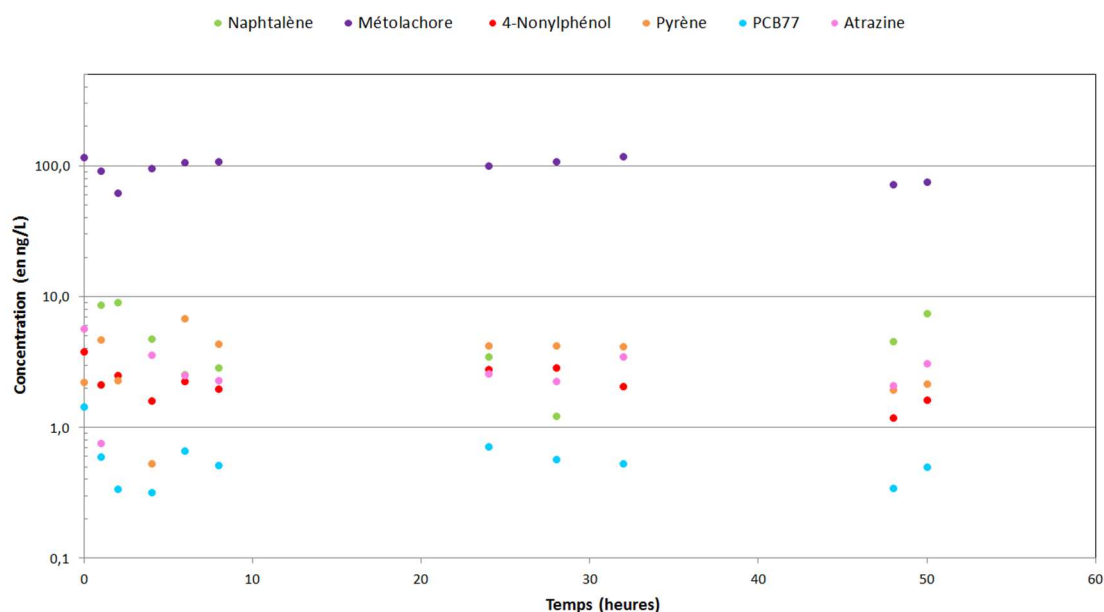


Figure 7 : Suivi des concentrations au cours du temps dans le banc SBSE.

La figure 7 présente le suivi des concentrations générées au sein du banc SBSE. Les concentrations sont affichées en échelle logarithmique, pour présenter simultanément les évolutions observées pour l'ensemble des composés. Même si une certaine variabilité caractérise encore les contaminations, les valeurs sont globalement stables, et surtout, semblent distribuées aléatoirement autour d'une valeur moyenne.

Il est à noter que le volume de silicone a été limité pour des raisons matérielles, et qu'une augmentation du nombre d'anneaux utilisé devrait permettre de stabiliser encore plus les concentrations des divers composés.

### 3.2.3. Cinétiques d'accumulation

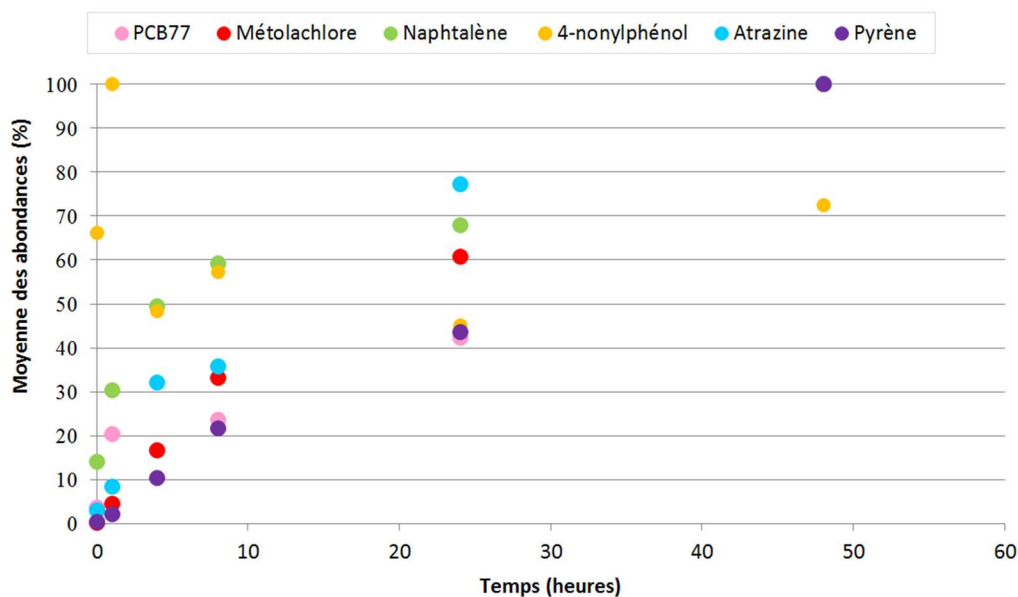


Figure 8 : Cinétiques d'accumulation sur barreaux SBSE.

Les cinétiques d'accumulation illustrées sur la [figure 8](#) présentent les abondances des différents composés mesurées pour les différents barreaux SBSE en fonction du temps d'exposition. Les valeurs sont normalisées par rapport au maximum, atteint après 48 heures.

Il apparaît que, à l'exception du nonylphénol (ce composé ne semble pas durablement accumulé par la phase), les autres sont accumulés de façon linéaire. Le naphtalène ne suit pas une cinétique d'accumulation linéaire: il pourrait diffuser plus rapidement, ou ce résultat serait en lien avec des concentrations moins stables et sensiblement décroissantes au cours du temps (épuisement potentiellement plus rapide de la source de contamination).

Il est à noter qu'un effet "PRC" a été observé également uniquement dans le cas du naphtalène, les accumulations étant sensiblement différentes selon le type de dopage des barreaux réalisé. Il est cependant difficile d'en certifier l'origine, une étude de variabilité plus détaillée semble nécessaire.

#### 3.2.4. Cinétiques de perte des PRC (Performance and Reference Compounds)

La [figure 9](#) présente les abondances relatives (en pourcentage de la valeur initiale) des différents PRC qui ont été utilisés pour doper les barreaux. Il apparaît une diminution constante au cours du temps, avec des niveaux de pertes variables : 30% pour le biphényl d10, 65% pour le fénitrothion, 75% pour l'hexazinone, jusqu'à être pratiquement totale pour le naphtalène d8 (95%).

Ces résultats montrent que différents PRC pourront être utilisés en fonction de durées d'expositions envisagées, et donc du type de molécules à accumuler.

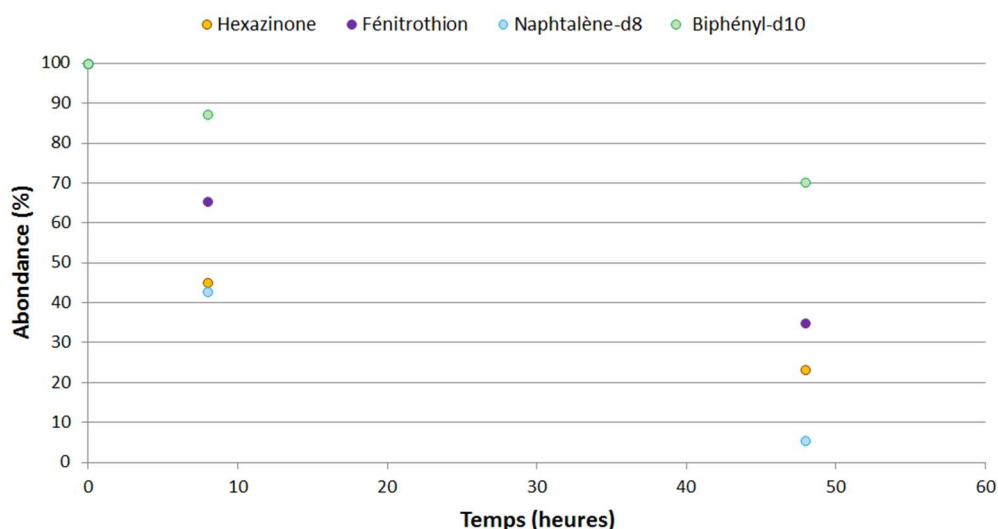


Figure 9 : Cinétiques de pertes des PRC initialement dopés sur barreaux SBSE.

### 3.3. Conclusions

Cette série d'essais a permis de résoudre un certain nombre de difficultés identifiées dans la première phase de l'étude. Si les feuilles de PDMS ont paru dans un premier temps intéressantes pour leur pureté, leur coût est élevé dès que l'on envisage des essais à l'échelle "pilote". La solution des anneaux de silicone, par ailleurs expérimentée au Cedre dans le cadre d'une étude faisant intervenir des essais d'écotoxicité, s'est rapidement imposée.

Les concentrations générées au sein du banc SBSE se sont révélées stables, et des cinétiques d'accumulation de molécules cibles et de perte de PRC ont été caractérisées (à l'exception du cas de certaines molécules moins apolaires pour ce qui concerne l'accumulation sur barreaux).

Ces données devront désormais être traitées dans la perspective d'essais terrain, en étendant la liste des molécules cibles et en associant à chaque molécule un PRC donné.

Il conviendra par ailleurs de mieux appréhender les niveaux de dopage en PRC sur les cinétiques d'accumulation, en identifiant notamment des phénomènes de compétition.



Des essais terrain seront être menés afin de comparer les conditions hydrodynamiques simulées au Cedre à des environnements réels. En particulier, il conviendra de bien étudier les cinétiques de perte des PRC, éléments critiques dans la définition de temps d'exposition compatible avec la technique.

Dans cet objectif, il sera intéressant de faire varier les niveaux de dopage en PRC, ainsi que les volumes de phase des barreaux SBSE disponibles en plusieurs modèles.

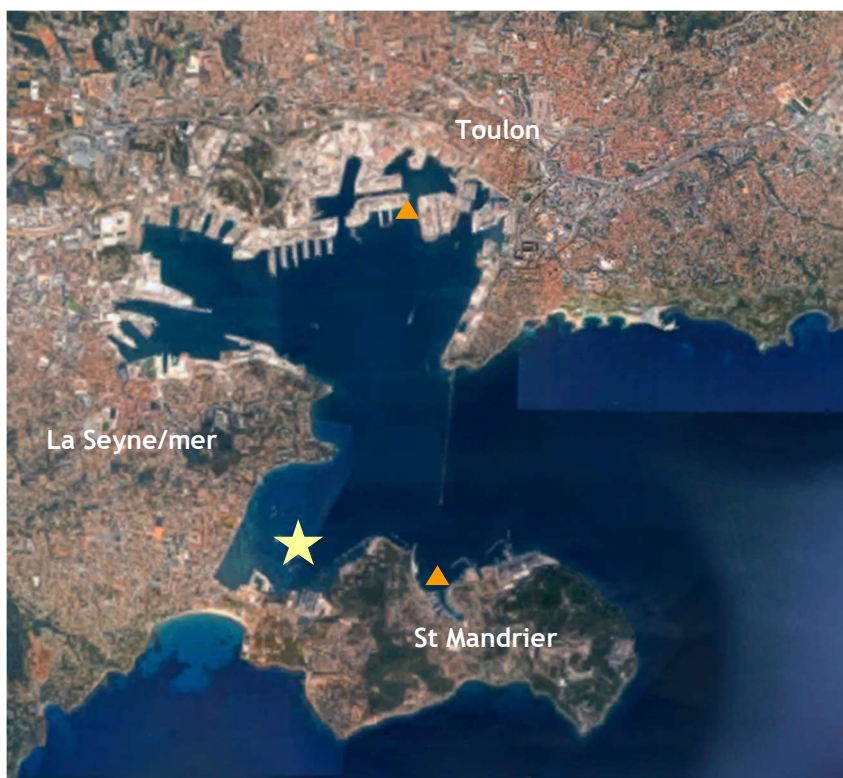
## 4. ESSAIS DE LA METHODE SUR LE TERRAIN

Suite à ces expérimentations de mise au point de la méthode grâce au "banc SBSE", des tests de la technique sur le terrain ont été menés, l'objectif majeur de cette étude étant de tester la méthode SBSE en mode intégratif.

### 4.1. Méthodologie et stratégie d'échantillonnage

Les essais ont été menés dans la rade de Toulon, dans la baie du Lazaret (Fig. 10), au sein du site mytilicole. Différents temps d'immersion ont été testés (Fig. 11), en parallèle des prélèvements d'eau ont été réalisés pour réaliser des extractions SBSE "classiques" pour mesurer les concentrations des mêmes composés dans la colonne d'eau. Le système d'immersion des barreaux SBSE est présenté par la figure 12.

Nous avons profité de ces essais pour poursuivre la validation de la méthode SBSE TBT (Gonzalez et Guyomarch, 2017a) sur différents sites de la rade, soumis à des "impacts TBT" différents (Fig 10 et 11).



**Figure 10** : Localisation des sites (étoile: baie du Lazaret SBSE "*in situ*" et "TBT"; Triangles: Port de Toulon et Port de St Mandrier, uniquement SBSE "TBT"). La stratégie d'échantillonnage est présentée par la figure 11.

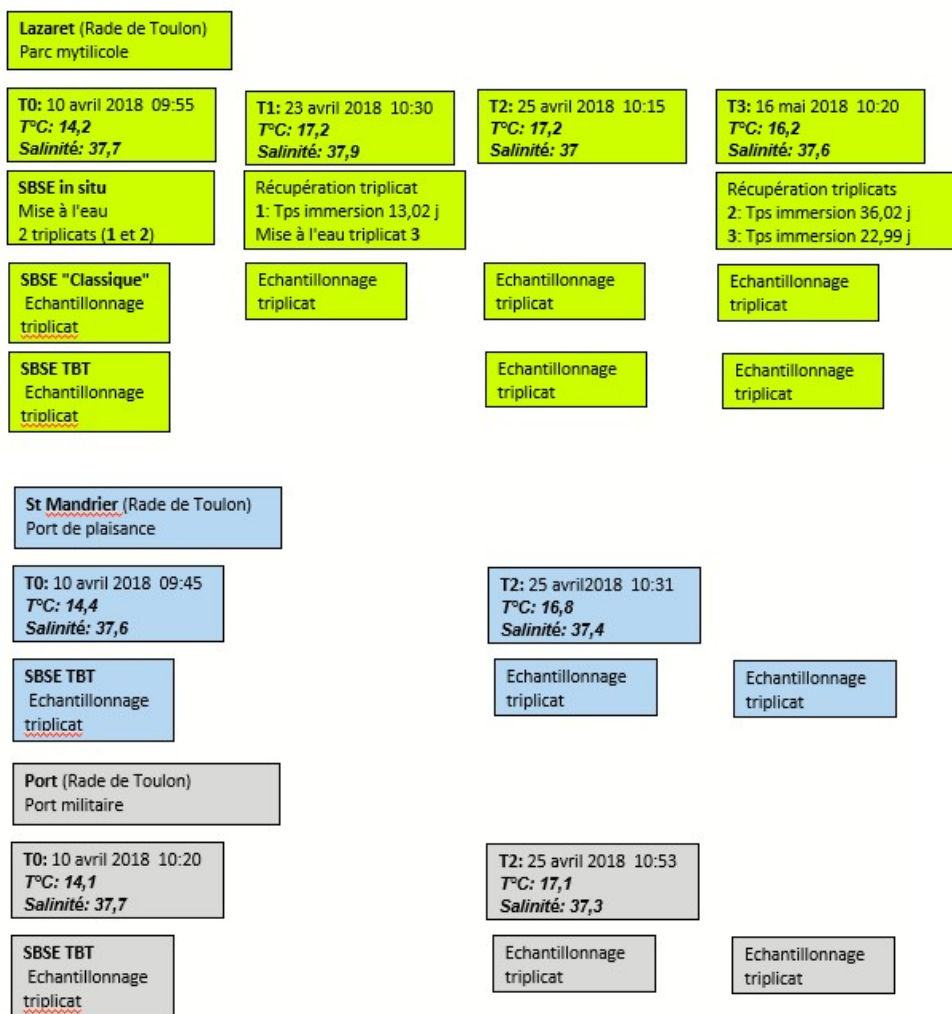


Figure 11 : Stratégie d'échantillonnage des essais terrain de la méthode SBSE "in situ" et SBSE "TBT".

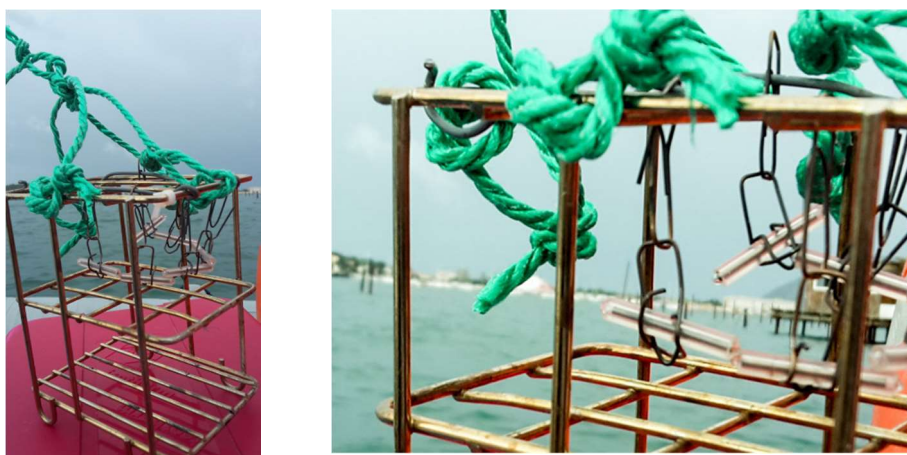


Figure 12 : Système de support d'immersion des barreaux SBSE (petite cage en inox lestée).



## 4.2. Techniques analytiques

### 4.2.1. SBSE "in situ" et SBSE "ponctuel"

L'analyse (HAPs, PCBs et pesticides) des barreaux issus de l'exposition *in situ* ou après extraction des prélèvements ponctuels est réalisée par la même méthode (analyse GC-MS/MS).

La différence est notamment liée au fait que les barreaux exposés *in situ* ont été préalablement dopés par des molécules marquées (composés deutérés, 10 ng sur barreau). Une fois récupérés, ils ne subissent pas de traitement supplémentaire.

#### - Calibration

Des barreaux identiques à ceux utilisés *in situ* sont directement dopés par les étalons internes et par les molécules cibles à des concentrations comprises entre 0 et 10 ng/barreaux (0, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5 et 10 ng/L), la concentration en étalons internes étant maintenue à 1 ng/barreaux.

#### - Conditions d'analyse par GC-MS/MS

Les conditions d'analyse par GC-MS/MS sont identiques pour les deux approches, échantillonnage passif et échantillonnage ponctuel.

L'analyse est effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par spectrométrie de masse (GC/MS). Le chromatographe en phase gazeuse est un HP 7890N équipé d'un système d'injection multifonctions Combipal MPS2 (Gerstel, Suisse). La température de l'interface est de 300°C. L'injection est réalisée par une unité de désorption thermique (Thermal Desorption Unit, Gerstel : 50°C (1 min) à 280°C (6 min) à 15°C/min) couplée à un injecteur à programmation de température (Cooling Injection Device, Gerstel : 50°C (1 min) à 300°C (10 min) à 12°C/s). Le programme de température du four est : de 70°C (0.5 min) à 150°C à 15°C/min puis 315°C (5 min) à 7°C/min. Le gaz vecteur est de l'hélium à débit constant (1 mL/min). La colonne capillaire est une HP 5-ms (Agilent, Middelburg, Pays-Bas): 30m x 0,25mm ID x 0,25µm (épaisseur de film). Le chromatographe est couplé à un détecteur par spectrométrie de masse en tandem (Agilent 7000 Triple Quad).

L'analyse quantitative des HAPs, PCBs et pesticides est effectuée par étalonnage interne en mode MRM avec deux transitions pour chaque composé, l'une servant à la quantification (*Quantif*), l'autre (*Qualif*) à la confirmation de la nature de la molécule par le calcul du rapport Qualif/Quantif et comparaison avec les valeurs de références des composés purs. La fréquence d'acquisition de chaque fragment est de 2 cycles/s.

### 4.2.2. SBSE TBT

Les essais effectués en 2016 ont été réalisés selon le protocole décrit par Devos *et al.* (2012), avec des réactifs acquis pour l'occasion du fait de leur faible stabilité. Des solutions de calibration ont été préparées, de 0,03 ng/L à 10 ng/L. La technique de l'étalonnage interne a été appliquée, l'étalon interne étant le tributylétain deutéré (TBT d<sub>27</sub>). Les essais sont réalisés en duplicats.

Dans une bouteille de 60 mL sont introduits 50 mL d'eau de mer, ainsi que le TBT d<sub>27</sub> et le TBT dans 2,5 mL d'éthanol. A cette solution, sont ensuite ajoutés 5 mL de solution tampon (pH 5.3) ainsi que 1 mL de la solution de dérivation de tétraéthylborate de sodium. La solution est agitée au vortex pendant 1 minute puis placée aux ultrasons pendant 10 minutes. Il est à noter que l'eau de mer provient d'un aquarium situé à Brest (Océanopolis); elle a été préalablement filtrée et désinfectée par UV.

Les barreaux permettant l'extraction par la technique SBSE sont introduits et agités pendant 2 heures à 750 tours/minute à l'abri de la lumière. Les barreaux sont ensuite retirés du milieu, rincés puis séchés. Le TBT et le TBT d<sub>27</sub> sont désorbés thermiquement et ensuite analysés par GC/MS/MS.

#### - Conditions d'analyse

La désorption thermique des composés concentrés par la phase de PDMS permet d'introduire les analytes dans le couplage GC-MS. Cette étape est réalisée par un désorbeur thermique (TDU: Thermal Desorption Unit) monté en série avec un injecteur à programmation de température (CIS:

Cooled Injection System). Le barreau SBSE à analyser est placé dans un tube étanche à l'air situé sur le passeur d'échantillon puis introduit dans le TDU maintenu à la température de 50 °C tandis que le CIS est refroidi à -50 °C par de l'azote liquide. Le TDU est alors chauffé jusqu'à 260 °C à 60 °C/min ; la durée de désorption, en mode "splitless", est fixée à 6 minutes. Les molécules ainsi libérées sont condensées dans un liner à chicanes disposé dans le CIS, avant d'être injectées dans le couplage GC-MS/MS par une montée en température rapide (de -50 °C à 300 °C à 12 °C/s).

L'analyse est effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par spectrométrie de masse en tandem (GC/MS/MS). Le chromatographe en phase gazeuse est un Agilent 7890N équipé d'un système d'injection multifonctions Combipal MPS2 (Gerstel, Suisse) utilisé en mode "splitless". La température de l'interface est de 300 °C. Le programme de température du four est: de 50 °C (1 min) à 250 °C, à 10 °C/min, puis 300 °C à 40 °C/min. Le gaz vecteur est de l'hélium à débit constant (1mL/min). La colonne capillaire est une HP 5-ms (Agilent, Middelburg, Pays-Bas): 30m x 0,25mm ID x 0,25µm (épaisseur de film). Le chromatographe est couplé à un détecteur par spectrométrie de masse (triple quadripôle Agilent 7000). L'analyse quantitative des différents composés (Tab. 2) est effectuée en mode MRM (Multiple Reaction Monitoring): l'ion précurseur, obtenu après une première fragmentation au niveau de la source, subit une seconde fragmentation dans la cellule de collision, à une énergie donnée. Deux ions fils sont alors sélectivement détectés, l'un servant à la quantification (*Quantifier*), l'autre à la confirmation de la nature de la molécule (*Qualifier*).

**Tableau 2** : Transitions MRM utilisées lors de l'analyse du TBT

Echantillon	Quantifier	Qualifier	Energie de collision Quantifier / Qualifier (eV)	
<b>TBT</b>	<b>291.2 → 178.9</b>	<b>291.2 → 122.8</b>	<b>10</b>	<b>20</b>
<b>TBT d<sub>27</sub></b>	<b>318.2 → 189.9</b>	<b>318.2 → 125.8</b>	<b>10</b>	<b>30</b>

#### 4.3. Résultats des essais SBSE "in situ" terrain et des prélèvements ponctuels

Les résultats issus de ces essais d'échantillonnage passif sur barreaux SBSE (Tab. 3) sont exprimés en ng/barreau, ils correspondent la quantité accumulée tout au long de leur exposition dans le milieu. Pour rapporter cette quantité intégrée sur plusieurs jours à une valeur moyenne de concentration, il faut au préalable mener des expérimentations de calibration telles que décrites paragraphe 3. Ces expérimentations n'ont cependant été menées que sur quelques composés afin d'évaluer la faisabilité de les analyser par échantillonnage passif sur barreau SBSE. Les valeurs des expérimentations de terrain pourront cependant être ultérieurement transcrites en valeurs moyennes car les barreaux ont été dopés par les PRC identifiés précédemment. Ces PRC permettent de corriger les différences de cinétiques entre les essais de calibration en laboratoire et les expositions en conditions réelles.

Les résultats obtenus (par SBSE *in situ* ou prélèvements ponctuels) indiquent qu'aucun des PCB ou des pesticides recherchés n'ont pu être quantifiés, quel que soit le temps d'exposition dans le milieu. Seuls certains HAP ont pu être mesurés (Tab. 3). Pour les mesures *in situ*, le pourcentage de déviation standard (%SD) indique pour l'ensemble des triplicats il y a une relativement bonne reproductibilité, environ la moitié des mesures réalisées en triplicat présentent un %SD <30%. La somme des quantités mesurées, ou la moyenne des concentrations, de HAP n'augmente pas avec le temps d'immersion. Il n'y a que le nombre de composés quantifiés qui augmente sensiblement. Le nombre de composés quantifiés systématiquement par la technique "*in situ*" est beaucoup plus important, du fait des temps d'exposition dans le milieu (Tab. 3).

Il est à noter que seules les molécules extraites directement par barreau SBSE peuvent être accumulées par échantillonnage passif (*in situ*). Les molécules nécessitant une étape préalable de dérivation *in situ* (cette technique est basée sur l'ajout à l'échantillon, en même temps que l'extraction par le barreau, d'un réactif de dérivation qui va augmenter l'absorption d'un composé du composé à extraire sur le barreau) ne peuvent être analysées que par échantillonnage ponctuel

car les réactifs de dérivation (anhydride acétique pour les chlorophénols, tétraéthylborate de sodium pour le TBT) doivent être ajoutés avant ou simultanément à l'extraction par barreau SBSE.

		SBSE <i>in situ</i>						SBSE prélèvements ponctuels								
LD	LQ	Composés	Temps d'immersion						Jours de prélèvement							
			13 j		23 j		36 j		10/4		23/4		25/4		16/5	
ng/barreau	ng/barreau		Moy	%SD	Moy	%SD	Moy	%SD	Moy	%SD	Moy	%SD	Moy	%SD	Moy	%SD
0,15	0,50	naphtalene	0,62	52	0,25		0,25				0,25					
0,15	0,50	2-methylnaphtalene	0,48	42	0,25		0,25									
0,15	0,50	1-methylnaphtalene	0,60	55	0,48	42	0,60	56								
0,03	0,10	benzothiophene	0,05		<LD		0,10	72	0,05		0,05					
0,15	0,50	biphenyl	0,40	65	0,25		0,34	46	0,21		0,25		0,25		0,25	
0,03	0,10	acenaphtylene	0,35	18	0,12	51	0,28	27								
0,03	0,10	acenaphtene	0,27	17	0,10	43	0,19	27	0,21		0,14	71	0,09		0,08	58
0,03	0,10	fluorene	0,66	20	0,31	37	0,56	36								
0,03	0,10	Dibenzothiophene	0,05		0,05		0,08	35	0,05		0,05					
0,03	0,10	Phenanthrene	1,44	11	0,66	54	1,56	15	0,16		0,51					
0,03	0,10	anthracene	0,07	43	0,05		0,08	61			0,05					
0,03	0,10	fluoranthene	0,90	17	0,47	36	1,31	31					0,09		0,09	
0,03	0,10	pyrene	0,17	21	0,07	46	0,26	23	0,13							
0,03	0,10	2-methylfluoranthene	0,05		<LD		0,05									
0,03	0,10	benzoanthracene	<LD		<LD		0,05									
0,03	0,10	chrysene	0,13	24	0,05		0,20	18								
0,03	0,10	benzobfluoranthene	0,05		0,05		0,07	49								
0,03	0,10	benzokfluoranthene	0,05		0,05		0,10	52								
0,03	0,10	benzoepyrene	<LD		<LD		0,05									
0,03	0,10	benzoapyrene	<LD		<LD		<LD									
0,03	0,10	perylene	<LD		<LD		<LD									
0,03	0,10	indeno123cdpyrene	<LD		0,05		<LD									
0,03	0,10	dibenzoahanthracene	<LD		0,05		<LD									
0,03	0,10	benzo(ghi)péryléne	<LD		<LD		<LD									
<b>Σ HAPs</b>			<b>6,34</b>		<b>3,31</b>		<b>6,37</b>		<b>0,82</b>		<b>1,04</b>		<b>0,68</b>		<b>0,42</b>	
			0,37	103	0,19	97	0,34	125	0,14	54	0,17	104	0,17	53	0,14	69
			MOY	%SD	MOY	%SD	MOY	%SD	MOY	%SD	MOY	%SD	MOY	%SD	MOY	%SD

**Tableau 3** : Concentrations mesurées lors des essais terrain SBSE "in situ" et lors des prélèvements ponctuels. La stratégie d'échantillonnage correspondant à ces essais est indiquée dans la [figure 11](#).

Les valeurs <LQ (en rouge) ont été prises en compte dans les calculs de moyenne et de déviation standard en prenant la moitié de la valeur de la LQ (directive AQ/CQ 2009/90/CE, article 5). Les valeurs en rouge correspondent à la moyenne de valeurs étant toutes <LQ.

#### 4.4. Résultats des essais SBSE TBT

Les premiers résultats obtenus (Gonzalez et Guyomarch, 2017a) étaient encourageants et indiquaient qu'il était envisageable de détecter le TBT au niveau des normes de qualité environnementales (0,2 ng/L, ce qui implique une LQ de l'ordre de 0,06 ng/L). Ces résultats ont montré qu'il était possible de détecter le TBT à de très faibles teneurs, inférieures à 0,03 ng/L, plus bas niveau de concentrations testées.

Il est à noter des différences de LQ parfois importantes entre les séries d'analyses qui ont été réalisées, s'expliquent par des rendements de dérivation plus faibles qui sont difficiles à anticiper. Cette réaction est très sensible à la qualité des réactifs, qui se dégradent très rapidement. L'amélioration envisagée consiste à préparer un premier échantillon de gamme au niveau de la LQ

théorique et de l'analyser immédiatement. Si le résultat est satisfaisant, les échantillons sont préparés ainsi que le reste de la gamme d'étalonnage.

**Tableau 4** : Concentrations en TBT mesurées dans la rade de Toulon LD: 1,3 ng/L; LQ: 4 ng/L

Station	Date	Réplicats	T °C	Salinité	TBT ng/L	
					Moyenne	%DS
Lazaret	10/04/18	3	14,2	37,3	<LQ	-
	25/04/18	3	17,2	37	<LQ	-
	16/05/18	2	16,2	37,6	<LQ	-
Port de St Mandrier	10/04/18	3	14,4	37,6	9	15
	25/04/18	3 (2<LQ)	16,8	37,4	7,8	-
Port de Toulon	10/04/18	3(1<LQ)	14,1	37,7	5,8	-
	25/04/18	2	17,1	37,3	<LQ	-

Les concentrations mesurées suite à la campagne de prélèvements 2018 (Tab. 4) montrent que c'est au port de St Mandrier que le TBT est mesuré systématiquement et aux concentrations les plus élevées. Il est à noter que ce site est à proximité d'une base navale où mouillent de nombreux navires. Le TBT n'est pas détecté dans la baie du Lazaret (zone mytilicole).

Les concentrations sont tout à fait comparables à celles qui ont été mesurées dans divers environnements littoraux méditerranéens (Tab. 5), notamment par rapport aux mesures réalisées dans la rade de Toulon (Michel and Averty, 1999). Ces auteurs montrent à partir des résultats d'une campagne menée dans différents sites de la partie NW de Méditerranée (sites littoraux et marins, eaux de surface et de fond), que la contamination par le TBT augmente à proximité des ports et des docks.

**Tableau 5** : Concentrations en TBT mesurées dans divers environnements littoraux méditerranéens

TBT en ng/L		
Ports	2-833	Alzieu et al, 1991
Ports de Méditerranée	<20-810	Bacci and Gaggi, 1989
Baies Méditerranéennes		Michel and Averty, 1999
Baie de Toulon	0,44-14,6	
Baie de St Tropez	6,5	

Il est à noter que toutes les mesures réalisées dans la rade de Brest fin 2019, en utilisant la même technique, ont mis en évidence des concentrations inférieures à la limite de quantification de 0,1 ng/L.

Pour améliorer la méthode, il est nécessaire de mieux maîtriser les conditions de dérivation, et notamment d'identifier l'influence de différents paramètres dépendants des échantillons (salinité, teneur en matière organique, ...). Il paraît également nécessaire d'explorer d'autres voies ou réactifs de dérivation qui pourraient être moins sensibles que le tétraéthylborate de sodium. Nous pourrions également mieux contrôler la réaction de dérivation (température, inertage par azote en utilisant une enceinte étanche...).

Enfin, il est d'ores et déjà possible de s'assurer de la qualité de la dérivation en enchaînant la préparation d'un point de gamme au niveau de la LQ, son analyse pour en vérifier la réponse, suivi de la préparation des autres points de gamme et des échantillons dans les mêmes conditions.

## 5. CONCLUSIONS

Les essais préliminaires d'échantillonnage passif en laboratoire ont permis de valider la contamination de l'eau par la technique dite de "passive dosing". Les concentrations de divers composés ont ainsi pu être maintenues constantes pendant plusieurs jours, et à de faibles niveaux, plus susceptibles d'être affectées par les phénomènes d'absorption sur les différents matériaux constitutifs du dispositif. Les PRC (Performance and Reference Compound) testés, molécules qui doivent permettre de recalibrer les cinétiques du milieu avec les essais de laboratoire, sont *a priori* adaptés aux composés cibles.

Les essais d'échantillonnage passif (essais *in situ*) ont montré la possibilité de détecter la présence de polluants, principalement des HAP, par des expositions de barreaux SBSE sur plusieurs jours. Il reste maintenant à exprimer ces valeurs en concentrations moyennes (intégrées) dans le milieu, ce qui pourra se faire par une nouvelle série de tests en conditions contrôlées, qui permettront de calibrer les cinétiques d'accumulation des composés avec celles de pertes de PRC. Les barreaux exposés *in situ* ayant été préalablement dopés en ces différents PRC, il sera alors possible de ré-exploiter les données terrain afin de calculer les concentrations moyennes dans le milieu.

Enfin, les analyses de TBT ont montré la possibilité de quantifier cette molécule à de faibles niveaux, en accord avec leur NQE. Cependant, la réaction de dérivation est délicate à maîtriser et il convient donc d'en mieux identifier les paramètres influents, au-delà de la qualité des réactifs de dégradation.

## 6. REFERENCES

Abou Mrad N. (2011) Développements méthodologiques pour l'échantillonnage et l'analyse des hydrocarbures dans les systèmes aquatiques. Application dans des expérimentations en conditions semi-contrôlées et dans le milieu environnemental. Thèse de Doctorat en Chimie analytique et environnement de l'université de Bordeaux I, 15 décembre 2011, 440 p.

Alzieu C., Michel P., Tolosa I., Bacci E., Mee L. D., Readman J. W. (1991). Organotin compounds in the Mediterranean: A continuing cause for concern. *Marine Environmental Research*, 32(1-4), 261-270.

Assoumani A., Coquery M., Liger L., Mazzella N., Margoum C. (2015) Field application of passive SBSE for the monitoring of pesticides in surface waters. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, p. 3997-4008.

Assoumani A, Lissalde S, Margoum C et al (2013) In situ application of stir bar sorptive extraction as a passive sampling technique for the monitoring of agricultural pesticides in surface waters. *Sci Total Environ*, 463-464, p. 829-835.

Bacci E. and Gaggi C. (1989) Organotin compounds in harbor and marina waters from the northern Tyrrhenian Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, 20, 290-292.

Baltussen E., Sandra P., David F. and Cramers C. (1999) Stir bar Sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles. *Journal of Microcolumn separations*, 11, p. 737-747.

Belles A. (2012) Développement et applications environnementales des échantillonneurs passifs pour la surveillance des écosystèmes aquatiques. Thèse de Doctorat en Chimie analytique de l'université de Bordeaux I, 14 décembre 2012, 472 p.

Butler, Josh D., Thomas F. Parkerton, Daniel J. Letinski, Gail E. Bragin, Mark A. Lampi, et Keith R. Cooper (2013). « A novel passive dosing system for determining the toxicity of phenanthrene to early life stages of zebrafish ». *Science of The Total Environment* 463-464: 952-58.

Chataing S. (2011) Mise au point de l'échantillonnage passif de pesticides dans les milieux aquatiques sur barreaux SBSE. Mémoire de Stage Ingénieur CPE, Ecole supérieure de chimie physique électronique, Lyon. 65 p.

David F., Tienpont B. and Sandra P. (2003) Stir-bar sorptive extraction of trace organic compounds from aqueous matrices. *LCGC Europe*, 21, p. 108-121.

Fernandes, M. B. and Sicre, M.-A. (1999) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Arctic: Ob and Yenisei Estuaries and Kara Sea Shelf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48, p. 725-737.

Gilbert, Dorothea, Hans H. Jakobsen, Anne Winding, and Philipp Mayer (2014). « Co-Transport of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Motile Microorganisms Leads to Enhanced Mass Transfer under Diffusive Conditions ». *Environmental Science & Technology* 48, n° 8: 4368-75.

Gonzalez J-L., Foan L., Togola A., Uher E., Guyomarch J., Munaron D., Tapie N. et Budzinski H. (2015) Bilan des opérations "grande échelle" (utilisation des échantillonneurs passifs DGT, POCIS, SPMD, SBSE) : substances DCE et pharmaceutiques. Rapport final AQUAREF 2015, 96 p.

Gonzalez J-L. et Guyomarch J. (2017a) Développement de la technique SBSE: extension de la technique aux composés du tributylétain et du mercure - Rapport final AQUAREF, 15 p.

Gonzalez J-L. et Guyomarch J. (2017b) Quantification des contaminants organiques dissous par échantillonnage passif intégratif (SBSE *in situ*).- Rapport d'étape AQUAREF 2017 - 20 P.

Gonzalez J-L., Laës-Huon A., Podeur C., Rousseaux P., Forest B., Bignon L. et Guyomarch J. (2013) Automatisation de la technique SBSE pour l'analyse des composés organiques dans les eaux ("valise SBSE"). Rapport d'étape AQUAREF 2012, 13 p.

Guyomarch J., Corre A-L, Laes A, Podeur C. and Gonzalez J-L. (2013) Analysis of organic contaminants in marine environment: development of automated systems for sampling and Stir Bar Sorptive Extraction. *Spectra Analyse*, 291, p. 28-33.

Harman C., Brooks S., Sundt R.C., Meier S., and Grung M. (2011) Field comparison of passive sampling and biological approaches for measuring exposure to PAH and alkylphenols from offshore produced water discharges. *Marine Pollution Bulletin*, 63, p. 141-148.

Harman C., Thomas K.V., Tollefsen K.E., Meier S., Boyum O. and Grung M. (2009) Monitoring the freely dissolved concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and alkylphenols (AP) around a Norwegian oil platform by holistic passive sampling. *Marine Pollution Bulletin*, 58, p. 1671-1679.

Hernando Peñalver A. M. (2002) Aplicación de la Microextracción en fase sólida al análisis medioambiental. Thèse de Doctorat. Universitat Rovira I Virgili, Departament de Química Analítica i Química Orgànica, Tarragona, Espagne, 322p.

Hyötyläinen T., and Riekkola M-L. (2007) Potential of effective extraction techniques and new analytical systems for profiling the marine environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 26 (8), p. 788-808.

Kot-Wasik A., Zabiegała B., Urbanowicz M., Dominiak E., Wasik A., Namieśnik J. (2007) Advances in passive sampling in environmental studies. *Analytica Chimica Acta*, 602, p. 141-163.

Lacroix C., N. Le Cuff, J. Receveur, D. Moraga, M. Auffret and J. Guyomarch (2014). "Development of an innovative and "green" stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-tandem mass spectrometry method for quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine biota". *Journal of Chromatography A*, 1349, pp. 1-10.

Laigle S. (2012) Analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans une matrice complexe (tissus biologiques) par GC/MS en tandem associée à la SBSE. Mémoire de stage de Master 2, Sciences chimiques de l'Environnement Marin de l'Université de Bretagne Occidentale.

Lohman R. and Muir D. (2010) Global Aquatic Passive Sampling (AQUA-GAPS): Using Passive Samplers to Monitor POPs in the Waters of the World. *Environmental Science & Technology*, 44, p. 860-864.

Lu Y., Wang Zijian and Huckins J. (2002) Review of the background and application of triolein-containing semipermeable membrane devices in aquatic environmental study. *Aquatic Toxicology*, p. 139-153.

Manoli, E. and Samara C. (1999) Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. *Trends in analytical chemistry*, 18 (6), p. 417-128.

Margoum, B. El Moujahid, A. Martin, A. Assoumani (2015) Optimiser l'étalonnage en laboratoire pour l'échantillonnage passif des substances hydrophobes - Rapport AQUAREF 2015 - 45 p.

Margoum C., Guillemain C., Lavieille D., et Coquery M. (2010) Développement et application in situ de la technique SBSE pour l'échantillonnage et le dosage de pesticides dans l'eau. 40ème congrès du Groupe Français des Pesticides. Baynuls sur Mer, France, 26-28 Mai 2010, 5 p.

Margoum C., Guillemain C., Yang X., Coquery M. (2013) Stir bar sorptive extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of pesticides in water samples: Method validation and measurement uncertainty. *Talanta*, 116, p. 1-7.

Marrucci A., Marras B., Campisi S.S. and Schintu M. (2013) Using SPMDs to monitor the seawater concentrations of PAHs and PCBs in marine protected areas (Western Mediterranean). *Marine Pollution Bulletin*, 75, p. 69-75.

Mazzella N., M. Coquery, C. Miège, C. Berho, J.-P. Ghestem, A. Togola, J.-L. Gonzalez, C. Tixier, S. et Lardy-Fontan (2011) Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. Rapport Final Aquaref, Action II-B01-Développement et optimisation des technologies innovantes de prélèvement et d'analyse, 80 p.

Mazzella N., Assoumani, A., Byers, H., Margoum, C., (2014). Evaluation expérimentale de la robustesse des échantillonneurs passifs POCIS et SBSE pour les pesticides. Aquaref- Irstea 32 p.

Michel P. and Averty B. (1999). Distribution and fate of tributyltin in surface and deep waters of the northwestern Mediterranean. *Environmental Science & Technology*, 33(15), 2524-2528.

Mills G. A., Greenwood R., Vrana B., Allan I. J. and Ocelka T. (2011) Measurement of environmental pollutants using passive sampling devices - a commentary on the current state of the art. *Journal of Environmental Monitoring*, 13, p. 2979-2982.

Prest H.F. and Jacobson L.A. (1995) Passive sampling of water and coastal air via semipermeable membrane devices. *Chemosphere*, 30 (7), p. 1351-1361.

Prieto A., Basauri O., Rodil R., Usobiaga A., Fernández L.A., Etxebarria N, Zuloaga O. (2010) Stir-bar sorptive extraction: A view on method optimisation, novel applications, limitations and potential solutions. *Journal of Chromatography A*, 1217, p. 2642-2666.

Roy G., Vuillemin R. and Guyomarch J. (2005) On-site determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in seawater by stir bar sorptive extraction (SBSE) and thermal desorption GC-MS. *Talanta*, 6 (3), p. 540-546.

Seethapathy S., and Gorecki T. (2012) Applications of polydimethylsiloxane in analytical chemistry: A review. *Analytica Chimica Acta*, 750, p. 48-62.

Smith, Kilian E. C., Dom N., Blust R. and Mayer P. (2010). Controlling and maintaining exposure of hydrophobic organic compounds in aquatic toxicity tests by passive dosing. *Aquatic Toxicology* 98, no 1: 15-24.

Vergauwen, L., S. N. Schmidt, E. Stinckens, W. Maho, R. Blust, Ph. Mayer, A. Covaci, and D. Knapen (2015). « A high throughput passive dosing format for the Fish Embryo Acute Toxicity test ». *Chemosphere* 139: 9-17.

Vrana B., Klučárová V., Benická E., Abou-Mrad N., Amdany R., Horáková S., Draxler A., Humer F. and Gans O. (2014) Passive sampling: An effective method for monitoring seasonal and spatial variability of dissolved hydrophobic organic contaminants and metals in the Danube river. *Environmental Pollution*, 184, p 101-112.

Vrana B., Paschke A., and Popp P. (2006) Calibration and field performance of membrane-enclosed sorptive coating for integrative passive sampling of persistent organic pollutants in water. *Environmental Pollution*, 144, p. 296-307.

Vrana B., Popp P., Paschke A., Schüürmann G. (2001) Membrane-enclosed sorptive coating. An integrative passive sampler for monitoring organic contaminants in water. *Anal Chem*, 73, p. 5191-5200.

Zeng E., Tsukada D., and Diehl D.W. (2004) Development of a Solid-Phase Microextraction-Based Method for Sampling of Persistent Chlorinated Hydrocarbons in an Urbanized Coastal Environment. *Environmental Science & Technology*, 38, p. 5737-5743.

Zeng E., Tsukada D., Noblet J.A., and Peng J. (2005) Determination of polydimethylsiloxane-seawater distribution coefficients for polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, 1066, p. 165-175.