

# Etude de la contamination en pesticides et en éléments traces métalliques des bassins versants du Trec et de l'Auvézère : application de l'échantillonnage intégratif passif

Rapport final (synthèse campagnes 2012-2014)



Nicolas Mazzella, Gaëlle Poulier, Sophie Lissalde, Adeline Charriau,  
Rémy Buzier, François Delmas, Gilles Guibaud

*Juin 2015*



## Remerciements

Ce rapport final porte sur le suivi *in situ* réalisé entre 2012 et 2014 dans le cadre de l'action "Intérêt des échantillonneurs passifs pour l'évaluation de la qualité des eaux vis-à-vis des pesticides organiques ou minéraux en vue de définir les politiques publiques de lutte contre les pollutions par ces produits" cofinancée par l'Agence de l'Eau Adour-Garonne.

Ce projet collaboratif entre l'IRSTEA de Cestas (33) et le GRESE de l'Université de Limoges (87) est mis en œuvre dans le cadre de la thèse de Gaëlle POULIER, financée par la Région Limousin.

Les auteurs souhaitent par ailleurs remercier Brigitte Delest, Mélissa Eon, Gwilherm Jan, Karine Madarassou, Aurélie Moreira, Sylvia Moreira, Caroline Martin, Jean-Claude Grégoire, Kéwin Gery, Sirina Yark (UR EABX/Irstea), Patrice Fondanèche, Karine Cleries, Julie Clément et Emeline Renaudie (Grese/FST Limoges) pour leurs contributions et assistance technique.

Les acteurs locaux ont apporté leur concours à la bonne réalisation de cette étude, et les auteurs tiennent à les remercier : la DREAL Limousin (D. Lagorce, B. Moine), l'EPTB Dordogne (M. Vermeil, N. Bardin), les Chambres d'agriculture de la Corrèze (K. Barrière) et du Lot-et-Garonne (Céline Duprat-Invernizzi), le CPIE19 (G. Lançon), les Conseils Généraux du Lot et Garonne et de la Gironde, la société SAUR, ainsi que M. Balaguer et M. Mizzi pour avoir autorisé l'installation de préleveurs automatiques sur leurs terrains, pour ce qui est de l'échantillonnage du Trec à Longueville.

## SOMMAIRE

<b>LISTE DES TABLEAUX ET DES FIGURES.....</b>	<b>6</b>
<b>ABBREVIATIONS .....</b>	<b>11</b>
<b>I. OBJECTIFS DE L'ETUDE .....</b>	<b>14</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>15</b>
CONTEXTE GENERAL ET ENJEUX .....	15
LES DIFFERENTES TECHNIQUES D'ECHANTILLONNAGE DES EAUX.....	16
<i>Echantillonnage actif</i> .....	16
<i>Echantillonnage passif</i> .....	17
<i>Caractéristiques du POCIS</i> .....	20
<i>Caractéristiques du DGT</i> .....	21
<i>Fraction échantillonnée</i> .....	22
<i>Influence des facteurs environnementaux sur l'échantillonnage</i> .....	23
La vitesse du courant.....	24
Les (bio)salissures .....	24
La température.....	25
<i>Méthodes de correction du biais lié à la variation des facteurs environnementaux</i> .....	25
L'approche PRC (Composé de référence et de performance) pour le POCIS .....	25
L'étalonnage in situ .....	26
REGLEMENTATION – DIRECTIVE CADRE SUR L'EAU .....	27
<i>Le contrôle de surveillance</i> .....	27
<i>Le contrôle opérationnel</i> .....	28
<i>Le contrôle d'enquête</i> .....	28
<i>Le suivi de tendances</i> .....	28
SITES D'ETUDES.....	29
<i>Le bassin versant du Trec-Canaule</i> .....	29
<i>Le bassin versant de l'Auvézère</i> .....	31
<i>Le bassin versant de l'Engranne</i> .....	32
<b>II. MATERIEL ET METHODES .....</b>	<b>34</b>
CHOIX DES SUBSTANCES ETUDIEES.....	34
ETALONNAGE DES DISPOSITIFS EN LABORATOIRE .....	35
<i>Détermination des constantes cinétiques pour le POCIS et POCIS-MAX</i> .....	35
<i>Détermination des coefficients de diffusion de la DGT</i> .....	36
LIMITES DE QUANTIFICATION ASSOCIEES AU POCIS.....	37
LIMITES DE QUANTIFICATION ASSOCIEES AU DGT .....	37
SYSTEMES DE DEPLOIEMENT .....	37

PRELEVEMENTS ASSERVIS AU TEMPS (ECHANTILLONNAGE COMPOSITE).....	38
PRELEVEMENTS PONCTUELS D'EAU.....	38
<b>III. ROBUSTESSE DES OUTILS .....</b>	<b>43</b>
DISPERSION ET JUSTESSE DES DONNEES ASSOCIEES AU POCIS .....	44
<i>Evaluation de la démarche « étalonnage in situ ».....</i>	<i>47</i>
<i>Etalonnage in situ POCIS-MAX.....</i>	<i>48</i>
<i>Comparaison de la dispersion des données issues de prélèvement ponctuels et de POCIS .....</i>	<i>49</i>
<i>Intégration de la dynamique temporelle de la contamination avec le POCIS.....</i>	<i>54</i>
<i>Fraction échantillonnée au niveau du Trec-Canaule.....</i>	<i>57</i>
IDENTIFICATION DU BIAIS ENVIRONNEMENTAL : DGT .....	59
<i>Contamination des dispositifs et limite de quantification .....</i>	<i>59</i>
<i>Choix du coefficient de diffusion.....</i>	<i>60</i>
<i>Importance de la couche limite d'eau.....</i>	<i>64</i>
<b>IV. APPORT DE L'ECHANTILLONNAGE PASSIF POUR LA PRODUCTION DE CONNAISSANCE .....</b>	<b>66</b>
COMPOSES MAJORITAIRES ET FREQUENCES DE DETECTION SUR LE BV TREC-CANAULE .....	66
<i>Les fréquences de détection des pesticides de synthèse.....</i>	<i>71</i>
<i>Cas des métaux/metalloïdes suivis par DGT.....</i>	<i>72</i>
COMPOSES MAJORITAIRES ET FREQUENCES DE DETECTION SUR BV DE L'ENGRANNE.....	73
<i>Cas des métaux/metalloïdes suivis par DGT.....</i>	<i>76</i>
COMPOSES MAJORITAIRES ET FREQUENCES DE DETECTION SUR BV DE L'AUVEZERE .....	76
<i>Cas des Pesticides suivis par POCIS.....</i>	<i>77</i>
ATRAZINE ET SES METABOLITES DANS LE RAU D'ARNAC .....	82
<i>Diuron et ses métabolites dans le Rau d'Arnac .....</i>	<i>84</i>
<i>Cas des métaux/metalloïdes suivis par DGT.....</i>	<i>86</i>
<b>V. APPORT DE L'ECHANTILLONNAGE PASSIF POUR LE RAPPORTAGE DCE ET LE SUIVI DE TENDANCE MOYEN TERME.....</b>	<b>87</b>
APPLICATION POUR LE CONTROLE DE SURVEILLANCE .....	87
APPLICATION POUR LE SUIVI TENDANCE .....	94
<b>VI. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>100</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>105</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>110</b>

## LISTE DES TABLEAUX ET DES FIGURES

FIGURE 1. VISUALISATION DES DIFFERENTS MODES D'ECHANTILLONNAGE, ADAPTE DE ORT ET AL. (2010b) .....	16
FIGURE 2. DOMAINES D'APPLICATION DES PRINCIPAUX ECHANTILLONNEURS PASSIFS (EN BLEU) ET GAMME DE POLARITE DE QUELQUES FAMILLES DE CONTAMINANTS ORGANIQUES (EN GRIS). HAP: HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES, PPCP: PHARMACEUTICAL AND PERSONNAL CARE PRODUCTS, PCB: POLYCCHLOROBYPHENYLS. APPLICABILITE DU DIFFUSIVE GRADIENT IN THIN FILM (DGT) SPECIFIEE. ....	17
FIGURE 3. DIFFUSION DES COMPOSES D'INTERET DANS LES DIFFERENTS COMPARTIMENTS D'UN ECHANTILLONNEUR PASSIF (MAZZELLA ET AL. 2011). ....	18
FIGURE 4. CINETIQUE D'ACCUMULATION DES CONTAMINANTS DANS UN ECHANTILLONNEUR PASSIF.....	19
FIGURE 5. SCHEMA ET PHOTO D'UN POCIS.....	20
FIGURE 6. ACCUMULATION DANS LE POCIS-HLB, POCIS-HRX OU POCIS-MAX (200 MG DE PHASE) POUR UN HERBICIDE NEUTRE MODEREMENT POLAIRE (ACETOCHLORE), PUIS TRES POLAIRE NEUTRE (METHOMYL) OU ACIDE (MCPA) (FAUVELLE ET AL. 2012).....	21
FIGURE 7. SCHEMA ET PHOTO D'UN DGT. ....	22
FIGURE 8. SEUIL DE COUPURE DE DIFFERENTS ECHANTILLONNEURS INTEGRATIFS. LE SCHEMA PRESENTE LES SEUILS DE COUPURE THEORIQUES DE DIFFERENTS OUTILS D'ECHANTILLONNAGE PASSIF (NM) AINSI QUE LES SEUILS DE FRACTIONNEMENT (DIAMETRE DE PORES DE LA MEMBRANE QUI ENGLOBE LA PHASE ADSORBANTE) DES DIFFERENTS COMPARTIMENTS DE L'ENVIRONNEMENT (DISSOUS, COLLOÏDES ET MATIERES EN SUSPENSION) (ALLAN ET AL. 2006, LARDY-FONTAN. & LALERE. 2010).....	23
FIGURE 9. SCHEMA SIMPLIFIE DES TROIS TYPES DE CONTROLES (SURVEILLANCE, OPERATIONNEL ET D'ENQUETE) IMPLIQUES DANS LE CADRE DE LA DCE. L'UTILISATION POSSIBLE D'ECHANTILLONNEURS PASSIFS SELON LES ETAPES EST REPRESENTEE PAR DES ETOILES. ADAPTE DE (ALLAN ET AL. 2006). ....	27
FIGURE 10. LOCALISATION GEOGRAPHIQUE DU PAT DU TREC-CANAULE ET DES SITES ETUDIES (ETOILES JAUNES), ET OCCUPATION DES SOLS (CHAMBRE D'AGRICULTURE DU LOT ET GARONNE, 2009) .....	29
FIGURE 11. LOCALISATION GEOGRAPHIQUE DU PAT DE L'AUVEZERE ET DES SITES ETUDIES (ETOILES JAUNES), ET OCCUPATION DES SOLS (CHAMBRE D'AGRICULTURE DE LA CORREZE, 2006). ....	31
FIGURE 12. REPARTITION DES CULTURES DU BASSIN VERSANT DE L'ENGRANNE (SOURCES : EPIDOR (1998) "BILAN DES PRELEVEMENTS", SCEES "RGA 2000", IFEN "CORINE LAND COVER", IGN/MEDD "BD CARTHAGE"). L'EXPOSITION DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS AYANT ETE REALISEES A ST-JEAN-DE-BLAIGNAC (SCIERIE DE L'ESTRABEAU). ....	33
FIGURE 13. DETERMINATION DU $K_d$ LORS D'UN ETALONNAGE EN LABORATOIRE .....	35
FIGURE 14. SCHEMA DU DISPOSITIF UTILISE POUR LA CALIBRATION DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS .....	36
FIGURE 15. SCHEMA DU DISPOSITIF UTILISE POUR LA DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DES ELEMENTS TRACE DANS LE DGT .....	36
FIGURE 16. CAGETTES PRETES A ETRE POSEES SUR LE TERRAIN. LES POCIS SONT POSITIONNES FACE AU COURANT TANDIS QUE LES DGTs (SUR LE COTE DE LA CAGETTE) SONT PLACES DANS LE SENS PARALLELE AU COURANT. ....	37
FIGURE 17. CONSTANTES CINETIQUES D'ACCUMULATION DETERMINEES <i>IN SITU</i> EN 2013 ET COMPARAISON AVEC LES CONSTANTES OBTENUES LORS DE LA PHASE D'ETALONNAGE EN LABORATOIRE PREALABLE (POULIER ET AL. 2013). ....	48
FIGURE 18. DISPERSION DES DONNEES ASSOCIEES AUX PRELEVEMENTS PONCTUELS, ECHANTILLONNAGE POCIS AVEC ESTIMATION DES CONCENTRATIONS AU MOYEN DE $R_s$ ETALONNE EN LABORATOIRE, CORRECTION AVEC LE PRC, PUIS $R_s$ ETALONNES <i>IN SITU</i> (VALEURS NORMALISEES PAR RAPPORT A LA TECHNIQUE DE REFERENCE, SOIT L'ECHANTILLONNAGE INTEGRE COMPOSITE REALISE AUX MEMES PERIODES). * DIFFERENCE SIGNIFICATIVE PAR RAPPORT A LA REFERENCE (MANN-WHITNEY, $p < 0,05$ ). ....	50

FIGURE 19. DYNAMIQUE DE LA CONTAMINATION AU NIVEAU DU TREC A LONGUEVILLE ET COMPARAISON ENTRE LES CONCENTRATIONS MOYENNES ASSOCIEES A L'ECHANTILLONNAGE AUTOMATISE (COMPOSITES 12 H) ET PONCTUELS, PUIS CONCENTRATIONS INTEGREES AU MOYEN DE POCIS EXPOSES SUR 2 PERIODES SUCCESSIVES DE 12 ET 14 JOURS (CAMPAGNE ADDITIONNELLE AVRIL 2015).....	55
FIGURE 20. COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS DES POCIS AVEC CEUX ISSUS DES PRELEVEMENTS PONCTUELS (FREQUENCE HEBDOMADAIRE, ANALYSE DE LA FRACTION DISSOUTE ET PARTICULAIRE) (GERY 2013).....	57
FIGURE 21 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION (A 25°C) THEORIQUES ET MESURES DANS UNE SOLUTION MIMANT LA COMPOSITION DE L'AUVEZERE.....	61
FIGURE 22 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION (A 25°C) DANS UN GEL SEUL ET UN GEL RECOUVERT D'UNE MEMBRANE FILTRANTE EN ACETATE DE CELLULOSE. ....	61
FIGURE 23 : (A) VUE AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE D'UNE MEMBRANE APRES 15 JOURS D'EXPOSITION DANS L'AUVEZERE (B) ZOOM SUR LES SALISSURES COMPOSEES DE BIOFILM ET DE PARTICULES MINERALES.....	63
FIGURE 24 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION (A 25°C) EN PRESENCE D'UNE MEMBRANE PROPRE OU D'UNE MEMBRANE PRESENTANT DES SALISSURES APRES EXPOSITION EN RIVIERE. ....	64
FIGURE 25. PRECIPITATIONS A MARMANDE EN MAI 2014 (SOURCE : INFOCLIMAT). ....	66
FIGURE 26. SUIVI DE LA CONTAMINATION EN PESTICIDES NEUTRES SUR LA STATION DU TREC A LONGUEVILLE DE 2012 A 2014, AU MOYEN DE PRELEVEMENTS PONCTUELS (RCS ET RESEAU PHYTO DE L'AEAG). ....	68
FIGURE 27. SUIVI DE LA CONTAMINATION EN PESTICIDES NEUTRES SUR LA STATION DU TREC A LONGUEVILLE DE 2012 A 2014, AU MOYEN DE POCIS EXPOSES 14 JOURS A CHAQUE DATE (DATES INDIQUEES CORRESPONDANT AU RETRAIT DES DISPOSITIFS)....	69
FIGURE 28. SUIVI DE LA CONTAMINATION EN HERBICIDES ACIDES SUR LA STATION DU TREC A LONGUEVILLE EN 2014, AU MOYEN DE POCIS-MAX EXPOSES 14 JOURS A CHAQUE DATE (DATES INDIQUEES CORRESPONDANT AU RETRAIT DES DISPOSITIFS) ET DES PRELEVEMENTS PONCTUELS (RCS ET RESEAU PHYTO DE L'AEAG) REALISES SUR LES MEMES PERIODES.....	70
FIGURE 29. COMPARAISON DE FREQUENCES DE QUANTIFICATION ET DES CONCENTRATIONS MAXIMALES ANNUELLES OBTENUES AVEC LES 2 TECHNIQUES D'ECHANTILLONNAGE EN 2014. ....	71
FIGURE 30 : CONCENTRATIONS EN AS LABILE MESUREE EN 2014 SUR LE TREC. ....	72
FIGURE 31. PESTICIDES QUANTIFIEES AU NIVEAU DE L'ENGRANNE A ST JEAN DE BLAIGNAC DEPUIS 2012, AU MOYEN DE PRELEVEMENTS PONCTUELS (DONNEES RCD 33). ....	73
FIGURE 32. SUIVI DE LA CONTAMINATION EN PESTICIDES NEUTRES SUR LA STATION DE L'ENGRANNE A ST JEAN DE BLAIGNAC DE LA MI-MAI A DEBUT JUILLET 2014, AU MOYEN DE POCIS EXPOSES 14 JOURS A CHAQUE DATE (DATES INDIQUEES CORRESPONDANT AU RETRAIT DES DISPOSITIFS). ....	74
FIGURE 33. SUIVI DE LA CONTAMINATION EN PESTICIDES ACIDES SUR LA STATION DE L'ENGRANNE A ST JEAN DE BLAIGNAC DE LA MI-MAI A DEBUT JUILLET 2014, AU MOYEN DE POCIS-MAX EXPOSES 14 JOURS A CHAQUE DATE.....	74
FIGURE 34. CONCENTRATIONS EN AS LABILE MESUREE EN 2014 SUR L'ENGRANNE.....	76
FIGURE 35. SUIVI DE LA CONTAMINATION EN PESTICIDES NEUTRES SUR LA STATION DES QUATRE-MOULINS A LUBERSAC DE 2012 A 2014, AU MOYEN DE POCIS EXPOSES 14 JOURS (CONCENTRATIONS EN NG.L <sup>-1</sup> ). ....	78
FIGURE 36. SUIVI DE LA CONTAMINATION EN PESTICIDES NEUTRES SUR LA STATION AVAL DU RAU D'ARNAC A ARNAC-POMPADOUR DE 2012 A 2014, AU MOYEN DE POCIS EXPOSES 14 JOURS (CONCENTRATIONS EN NG.L <sup>-1</sup> ).....	80
FIGURE 37 . SUIVI DE LA CONTAMINATION EN PESTICIDES NEUTRES SUR LA STATION AMONT DU RAU D'ARNAC A ARNAC-POMPADOUR DE 2012 A 2014, AU MOYEN DE POCIS EXPOSES 14 JOURS (CONCENTRATIONS EN NG.L <sup>-1</sup> ) .....	81

FIGURE 38 . RAPPORT DEA / ATRAZINE AU RAU D'ARNAC AMONT ET AVAL DE 2012 A 2014 .....	82
FIGURE 39. FLUX SPECIFIQUES D'ATRAZINE ET DE SES METABOLITES (SOMME DEA ET DIA) AUX POINTS AVAL ET AMONT DU RAU D'ARNAC AU COURS DE L'ANNEE 2013. ....	83
FIGURE 40 . FLUX SPECIFIQUES DU DIURON ET DE SES METABOLITES (SOMME DCPMU ET DCPU) AUX POINTS AVAL ET AMONT DU RAU D'ARNAC AU COURS DE L'ANNEE 2013 .....	85
FIGURE 41. CONCENTRATIONS EN AS LABILE DISSOUS MESUREES EN 2014 SUR L'AUVEZERE.....	86
FIGURE 42. PROPOSITION DE PROCEDURE AFIN DE COMPARER LES DONNEES ISSUES POCIS AVEC LES NORMES QUALITE DE L'ENVIRONNEMENT - MOYENNES ANNUELLES (NQE-MA), DANS LE CADRE DU CONTROLE DE SURVEILLANCE.....	89
FIGURE 43. SUIVI COMPARE DE 2012 A 2014 DE LA SOMME DES CONCENTRATIONS CUMULEES EN PESTICIDES NEUTRES AU NIVEAU DU RUISSEAU D'ARNAC AU MAS. LES CONCENTRATIONS ESTIMEES AVEC LES POCIS SONT FOURNIES AVEC LES INTERVALLES DE CONFIANCE DEFINIS DANS LE TABLEAU 17.....	90
FIGURE 44. SUIVI COMPARE DE 2012 A 2014 DE LA SOMME DES CONCENTRATIONS CUMULEES EN PESTICIDES NEUTRES AU NIVEAU DU TREC A LONGUEVILLE. LES CONCENTRATIONS ESTIMEES AVEC LES POCIS SONT FOURNIES AVEC LES INTERVALLES DE CONFIANCE DEFINIS DANS LE TABLEAU 17. ....	91
FIGURE 45. EVOLUTION COMPAREE DE LA DISPERSION DES DONNEES ET DES CONCENTRATIONS MOYENNES ANNUELLES (2012-2014) OBTENUES POUR L'IMIDACLOPRIDE (A) ET LE DIURON (B) AVEC LES DONNEES POCIS ET LES PRELEVEMENTS PONCTUELS (FREQUENCES ET PERIODES D'ECHANTILLONNAGE EQUIVALENTES) POUR LE BASSIN VERSANT DU RUISSEAU D'ARNAC AU MAS. 96	
FIGURE 46. EVOLUTION COMPAREE DE LA DISPERSION DES DONNEES ET DES CONCENTRATIONS MOYENNES ANNUELLES (2012-2014) OBTENUES POUR L'ATRAZINE AVEC LES DONNEES POCIS ET LES PRELEVEMENTS PONCTUELS (FREQUENCES ET PERIODES D'ECHANTILLONNAGE EQUIVALENTES) POUR LES BASSINS VERSANTS DE RUISSEAU D'ARNAC AU MAS (A) ET DU TREC A LONGUEVILLE (B). ....	97
FIGURE 47. EVOLUTION COMPAREE DE LA DISPERSION DES DONNEES ET DES CONCENTRATIONS MOYENNES ANNUELLES (2012-2014) OBTENUES POUR LE METOLACHLORE AVEC LES DONNEES POCIS ET LES PRELEVEMENTS PONCTUELS (FREQUENCES ET PERIODES D'ECHANTILLONNAGE EQUIVALENTES) POUR LE RUISSEAU D'ARNAC AU MAS (A) ET LE TREC A LONGUEVILLE (B).....	98
TABLEAU 1. PLAN D'ECHANTILLONNAGE REALISE SUR LE BASSIN VERSANT DU TREC-CANAULE EN 2012, 2013 ET 2014.....	39
TABLEAU 2. PLAN D'ECHANTILLONNAGE REALISE SUR LE BASSIN VERSANT DE L'AUVEZERE EN 2012, 2013 ET 2014 .....	40
TABLEAU 3. PLAN D'ECHANTILLONNAGE REALISE SUR LE BASSIN VERSANT DE L'ENGRANNE EN 2014.....	41
TABLEAU 4 : COEFFICIENT DE VARIATION DANS LES COUPLES DE POPULATIONS CPOCIS / CPRELEVEUR ET CPOCIS-PRC / CPRELEVEUR ET COMPARAISON AVEC LES C.V. D'UNE TECHNIQUE « CLASSIQUE » (LISSALDE 2010). ....	44
TABLEAU 5. COMPARAISON DES DONNEES DE DISPERSION ENTRE DEUX ESSAIS INTERLABORATOIRES PORTANT SUR LES ECHANTILLONNEURS PASSIFS (DONNEES POCIS ET CHEMCATCHERS) OU L'ANALYSE CLASSIQUE D'ECHANTILLONS D'EAU.....	45
TABLEAU 6. DONNEES PHYSICO-CHIMIQUES (VALEURS MEDIANES).....	47
TABLEAU 7. TAUX D'ECHANTILLONNAGES R <sub>5</sub> DETERMINES LORS DE L'ETALONNAGE <i>IN SITU</i> .....	48
TABLEAU 8. PERIODES ET PLAN D'ECHANTILLONNAGE REALISE AU NIVEAU DU TREC A LONGUEVILLE AU PRINTEMPS 2013. ....	49
TABLEAU 9. CONCENTRATIONS MOYENNES, ECARTS RELATIFS ET COEFFICIENTS DE VARIATION (CV) POUR 6 SUBSTANCES QUANTIFIEES AU NIVEAU DU TREC A LONGUEVILLE AU PRINTEMPS 2013. COMPARAISON ENTRE ECHANTILLONNAGE INTEGRE COMPOSITE, PONCTUEL ET PASSIF AU MOYEN DE POCIS (ESTIMATION DES CONCENTRATIONS RESPECTIVEMENT AU MOYEN DE R <sub>5</sub> ETALONNES EN LABORATOIRE, CORRECTION AVEC LE PRC, PUIS R <sub>5</sub> ETALONNES <i>IN SITU</i> ). ....	52

TABLEAU 10. TAUX DE MES DANS LES ECHANTILLONS PONCTUELS ET VARIABILITE. ....	58
TABLEAU 11. LIMITES DE QUANTIFICATION EN ELEMENTS LABILES LIEES A L'ANALYSE SEULE (LQ « ANALYTIQUE »), LA FABRICATION PLUS L'ANALYSE (LQ « FABRICATION ») OU LE PROCESSUS COMPLET (FABRICATION, ANALYSE, MONTAGE/DEMONTAGE ; LQ « RIVIERE ») POUR UN PERIODE D'EXPOSITION DE 2 SEMAINES. ....	<b>ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</b>
TABLEAU 12 : EPAISSEUR MEDIANE (1 <sup>ER</sup> ET 3 <sup>EME</sup> QUARTILE) DE LA COUCHE LIMITE D'EAU ET VITESSE DU COURANT (V) MESUREE PONCTUELLEMENT PENDANT LE DEPLOIEMENT.....	65
TABLEAU 13. CONCENTRATIONS MEDIANES ET MAXIMALES ( $\mu\text{G.L}^{-1}$ ) DES SUBSTANCES QUANTIFIEES AU MOINS UNE FOIS DURANT LES MOIS D'AVRIL A JUILLET 2012-2014, DANS LES PRELEVEMENTS PONCTUELS DE L'AGENCE ET LES POCIS.....	66
TABLEAU 14. TAUX DE QUANTIFICATION (%) OBTENUS POUR LES MEMES FREQUENCES D'ECHANTILLONNAGE ANNUELLES, AU MOYEN DE PRELEVEMENTS PONCTUELS ET DE POCIS/POCIS-MAX. COMPARAISON DES TAUX DE QUANTIFICATION ET NOMBRE TOTAL DE SUBSTANCES QUANTIFIEES DURANT LES CAMPAGNES 2012 A 2014 (2014 UNIQUEMENT POUR LES POCIS-MAX). ....	67
TABLEAU 15. TAUX DE QUANTIFICATION (%) ET NOMBRE TOTAL DE SUBSTANCES QUANTIFIEES EN 2014 AU MOYEN DE POCIS/POCIS-MAX. ....	75
TABLEAU 16. TAUX DE QUANTIFICATION (%) ET NOMBRE TOTAL DE SUBSTANCES QUANTIFIEES AU MOYEN DE PRELEVEMENTS PONCTUELS (LE MAS RCD 19) ET DE POCIS AU RAU D'ARNAC AVAL POUR LES ANNEES 2012 A 2014. ....	79
TABLEAU 17. ESTIMATION DES INTERVALLES DE CONFIANCE POUR QUELQUES PESTICIDES NEUTRES ECHANTILLONNES PAR LE POCIS AU NIVEAU DES SITES D'ETUDES.....	88
TABLEAU 18. APPLICATION DE LA PROCEDURE DEFINIE DANS LA FIGURE 42 POUR LES SUBSTANCES REGLEMENTAIRES QUANTIFIEES AU MOYEN DES POCIS ET POCIS-MAX AU NIVEAU DU TREC A LONGUEVILLE.....	92
TABLEAU 19. APPLICATION DE LA PROCEDURE DEFINIE DANS LA FIGURE 42 POUR LES SUBSTANCES REGLEMENTAIRES QUANTIFIEES AU MOYEN DES POCIS AU NIVEAU DU RUISSEAU D'ARNAC AU MAS.....	93
TABLEAU 20. SUBSTANCES PHYTOSANITAIRES RECHERCHEES PAR L'IPL ATLANTIQUE DANS LE CADRE DU RCS ET RESEAU PHYTO (TREC-CANAULE) ET LIMITES DE QUANTIFICATION ASSOCIEES (SUBSTANCES RECHERCHEES COMMUNEMENT AVEC LES POCIS ET POCIS-MAX SONT SURLIGNEES EN ORANGE). ....	112
TABLEAU 21. SUBSTANCES PHYTOSANITAIRES RECHERCHEES PAR LE LDAR 24 DANS LE CADRE DU RCD 33 (ENGRANNE) ET LIMITES DE QUANTIFICATION ASSOCIEES (SUBSTANCES RECHERCHEES COMMUNEMENT AVEC LES POCIS ET POCIS-MAX SONT SURLIGNEES EN ORANGE). ....	114
TABLEAU 22. SUBSTANCES PHYTOSANITAIRES RECHERCHEES PAR LE LABORATOIRE DEPARTEMENTAL DE TULLE DANS LE CADRE DU RCS ET RESEAU PHYTO (ARNAC-LE MAS) ET LIMITES DE QUANTIFICATION ASSOCIEES (SUBSTANCES RECHERCHEES COMMUNEMENT AVEC LES POCIS ET POCIS-MAX SONT SURLIGNEES EN ORANGE). ....	117
TABLEAU 23. CONDITIONS DE GRADIENT UTILISEES EN CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE. ....	121
TABLEAU 24. PARAMETRES DE DETECTION DES PESTICIDES NEUTRES EN HPLC-ESI-MS/MS (DP, DECLUSTERING POTENTIAL ; EC, ENERGIE DE COLLISION, CXP, CELL EXIT POTENTIAL). ....	122
TABLEAU 25. CONDITIONS DE GRADIENT UTILISEES EN CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE. ....	123
TABLEAU 26. PARAMETRES DE DETECTION DES PESTICIDES NEUTRES EN UHPLC-ESI-Q-TOF. ....	123
TABLEAU 27. GRADIENT D'ELUTION HILIC POUR LA SEPARATION DES HERBICIDES ACIDES.....	125
TABLEAU 28. PARAMETRES DE DETECTION DES PESTICIDES NEUTRES EN HILIC-ESI-MS/MS. ....	125

TABLEAU 29. TAUX D'ÉCHANTILLONNAGE ET LIMITES DE QUANTIFICATION DES POCIS POUR UNE DUREE D'EXPOSITION DE 14 JOURS. RENDEMENTS ET LIMITES DE QUANTIFICATION DANS LES EAUX ET MATIERES EN SUSPENSION (ECHANTILLONS DU TREC ET DE L'ENGRANNE PRELEVES ET ANALYSES PAR IRSTEA). .....	130
TABLEAU 30. TAUX D'ÉCHANTILLONNAGE ET LIMITES DE QUANTIFICATION DES POCIS-MAX POUR UNE DUREE D'EXPOSITION DE 14 JOURS.....	131
TABLEAU 31 : COMPOSITION MOYENNE DE L'AUVEZERE A LA STATION DE QUATRE-MOULINS BASEE SUR 19 MESURES REALISEES ENTRE JANVIER ET SEPTEMBRE 2012.....	132
TABLEAU 32 : CONCENTRATIONS DES PESTICIDES ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) SUITE AU TEST DE STABILITE POUR L'ETANG DOPE.....	133
TABLEAU 33 : CONCENTRATIONS DES PESTICIDES ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) SUITE AU TEST DE STABILITE POUR L'EVIAN DOPE. ....	134

## **ABBREVIATIONS**

AEAG : Agence de l'eau Adour-Garonne

As : Arsenic

BV : Bassin Versant

Cd : Cadmium

CV : Coefficient de variation

Cu : Cuivre

DAR : Ratio de la concentration en DEA / concentration en atrazine

DCE : Directive Cadre sur l'Eau

DCPMU : 1-(3,4-dichlorophenyl)-3-(méthyl)-urée

DCPU : 1-(3,4-dichlorophenyl)-urée

DDT : Dichlorodiphényltrichloroéthane

DEA : Déséthyl-atrazine

DET : Déséthyl-terbuthylazine

DGT : Diffusive Gradient in Thin Film

DIA : Désisopropyl-atrazine

DT50 : temps demi-vie associée à la dégradation d'une substance dans un milieu donné

EIL : Essai interlaboratoire

ETM : Eléments traces métalliques

IC : Intervalle de confiance

IFEN: Institut Français de l'Environnement

IPPMU : 1-(4-isopropylphényl)-3-(méthyl)-urée

IPPU : 1-(4-isopropylphényl)-urée

LD : Limite de détection

LQ : Limite de quantification

MAE : Mesure Agro-Environnementale

Ni : Nickel

NQE-MA : Norme de Qualité Environnementale – Moyenne Annuelle

NQE-CMA : Norme de Qualité Environnementale – Concentration Maximale Admissible

PAT : Plan d'Action Territorialisé

Pb : Plomb

POCIS : Polar Organic Chemical Integrative Sampler

POCIS-MAX : Polar Organic Chemical Integrative Sampler – Mixed Mode Anion-eXchange

PRC : Composé de Référence et de Performance

PVE : Plan Végétal pour l'Environnement

RCO : Réseau de Contrôle Opérationnel

RCS : Réseau de Contrôle et de Surveillance

SPMD : SemiPermeable Membrane Device

UIPP : Union des Industries de la Protection des Plantes



# I. Objectifs de l'étude

---

Au cours des dernières décennies, les échantillonneurs passifs sont apparus comme un moyen de résoudre certaines des contraintes liées à l'échantillonnage ponctuel. Leurs performances en termes de sensibilité (baisse des limites de détection) et de représentativité temporelle (obtention d'une concentration moyenne pondérée dans le temps) en font un outil de choix pour l'analyse des contaminants en général, et des pesticides ou des éléments traces métalliques en particulier, dans les milieux aquatiques. Toutefois, leur utilisation n'est toujours pas autorisée dans les réseaux réglementaires, notamment dans le cadre de la DCE (2000/60/UE), l'une des principales réglementations ciblant les eaux. Ce paradoxe s'explique en partie par la méconnaissance de certaines caractéristiques et processus entourant l'échantillonnage passif, ainsi que les incertitudes associées.

L'objectif principal de ce projet est donc de définir le domaine d'application des échantillonneurs passifs POCIS, POCIS-MAX et DGT, et de vérifier leur validité pour les divers aspects couverts par surveillance réglementaire de la qualité de l'eau.

De cet objectif principal découlent plusieurs questions :

Quel est le degré de fiabilité des échantillonneurs passifs ? Quelle incertitude associer aux données, y compris la variabilité temporelle, en comparaison avec des approches classiques (échantillonnage ponctuel) ? L'une des principales limitations des échantillonneurs passifs réside dans l'influence des conditions environnementales sur la mesure. Les méthodologies couramment employées pour corriger ce biais permettent-elles d'améliorer la justesse et/ou réduire la dispersion des concentrations obtenues via ces techniques ?

Les Normes de Qualité Environnementales (NQE) définies dans la DCE pour les substances prioritaires sont établies pour la fraction totale (particulaire et dissoute) des contaminants organiques et la fraction dissoute pour les contaminants minéraux. Quelle est exactement la fraction échantillonnée par les échantillonneurs passifs ? La comparaison des concentrations obtenues avec ces échantillonneurs avec les NQE est-elle possible ?

Les échantillonneurs passifs sont-ils adaptés à une grande diversité d'environnements (cours d'eau faiblement ou fortement contaminé, petits ou grands bassins versants, ...) ?

Pour les gestionnaires de milieux aquatiques, qu'apportent les échantillonneurs passifs comme informations supplémentaires sur la connaissance des bassins versants, notamment en termes de production de connaissance (composés majoritaires, fréquences de quantification), la qualification d'une masse d'eau et enfin l'évaluation de tendances suite à la mise en œuvre de plans d'action territoriaux (PAT).

# Introduction

---

## Contexte général et enjeux

En 1950, la France peinait à assurer son autosuffisance alimentaire. Soixante ans plus tard, elle est le premier producteur européen de produits agricoles et contribue à concurrence de 18,1 % à la production de l'UE à vingt-sept (Ministère de l'agriculture de l'agroalimentaire et de la forêt 2012) . Cette évolution majeure a pu être réalisée grâce à la généralisation de pratiques culturales qui ont profondément transformé le monde agricole. On est ainsi passé d'un modèle artisanal à un modèle productiviste, caractérisé par l'utilisation d'un grand nombre d'intrants, notamment des pesticides. Selon l'UIPP (Union des Industries de la Protection des Plantes), la France est aujourd'hui le premier consommateur européen de produits phytosanitaires, avec 62 700 tonnes de substances commercialisées en 2011.

S'il est vrai que les pesticides ont permis d'augmenter considérablement les rendements agricoles (la productivité a été triplée par rapport à ce qu'elle était dans les années 1960, selon (Gatignol & Etienne 2010), leur utilisation est aujourd'hui de plus en plus remise en question. En effet, dès la fin des années 80, les gouvernements prennent conscience que la dispersion des substances actives dans différents compartiments de l'environnement (eaux, sols, air ...) peut devenir préoccupante pour la qualité des milieux et la santé humaine. À la demande du ministère chargé de l'environnement, l'IFEN (Institut Français de l'Environnement) a réalisé, en 1998, le premier état national relatif à la présence de pesticides dans les eaux. Ce premier bilan, établissait sans conteste la présence de pesticides dans les eaux françaises à des niveaux de concentrations potentiellement dommageables pour les écosystèmes et la santé humaine. Au niveau européen, l'application de la Directive Cadre sur l'Eau, adoptée en 2000 (2000/60/EC), oblige les états membres à atteindre ou maintenir un bon état biologique et chimique pour toutes les masses d'eau (superficielles et souterraines) d'ici 2015. Dans ce contexte, il a été établi une liste de 41 substances chimiques prioritaires, parmi lesquelles on dénombre 14 pesticides dont 8 herbicides et 6 insecticides ou familles d'insecticides (somme des isomères du DDT par exemple). Ces substances font l'objet d'une attention toute particulière, y compris en matière de suivi des contaminations. Le passé minier, les eaux pluviales ou les activités industrielles actuelles, malgré parfois la mise en place de traitement, est source de contamination des masses d'eau par les éléments traces métalliques. Si certains comme le Cu ou le Ni peuvent avoir des effets bénéfiques sur le vivant à très faibles doses, tous les éléments traces métalliques présentent une toxicité à partir d'un certain seuil. Ainsi, 4 éléments traces métalliques (Cd, Cu, Hg, Ni) et leurs composés ont été intégrés aux paramètres recherchés dans le cadre des réseaux de contrôle de la DCE.

Actuellement, le réseau de contrôle et de surveillance mis en place par les Agences de l'Eau consiste en 4 à 12 échantillons d'eau prélevés et analysés annuellement, à des dates fixées à l'avance (environ tous les trois mois). Ce mode d'échantillonnage pose la question de la représentativité des données récoltées. En effet, le niveau de contamination d'un cours d'eau peut varier de façon brutale et imprévisible, par exemple après une crue, ou lorsque les applications ont lieu juste avant un épisode pluvieux (favorisant les phénomènes de ruissellement et le transport des polluants vers les milieux aquatiques). De tels pics de contamination passent souvent inaperçus dans les réseaux de mesures, qui ne délivrent donc qu'une image partielle de la qualité réelle du milieu. Dans ce contexte, le développement croissant des techniques d'échantillonnage passif au cours de la dernière décennie laisse envisager une autre approche pour évaluer la qualité des eaux, apportant pour des coûts similaires une information plus complète pour le suivi de la qualité des milieux aquatiques.

## Les différentes techniques d'échantillonnage des eaux

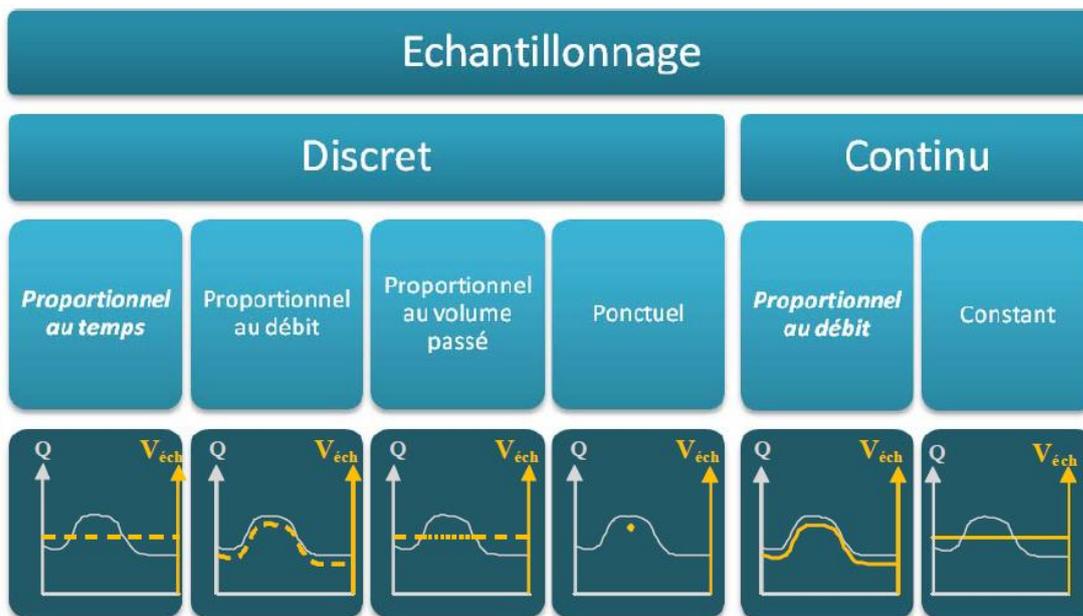


Figure 1. Visualisation des différents modes d'échantillonnage, adapté de Ort et al. (2010b)

### *Echantillonnage actif*

L'échantillonnage actif ponctuel (Figure 1) est actuellement la méthode la plus largement utilisée pour le suivi de la qualité des milieux, principalement en raison de sa simplicité de mise en œuvre. C'est aussi le seul mode d'échantillonnage autorisé dans le cadre de la DCE. Une simple bouteille d'eau suffit à réaliser un prélèvement, qui est ensuite analysé en laboratoire. Toutefois, ce type d'échantillonnage donne une « image » à un instant donné de la qualité de l'eau (Figure 1), et plus l'intervalle de temps entre deux prélèvements sera grand, plus « l'image » sera éloignée de la réalité. Ceci est particulièrement vrai sur les petits bassins versants, pour lesquels la contamination varie à l'échelle de quelques heures. Pour être certain de ne pas manquer des pics de contamination éventuellement très fugaces, et ainsi améliorer la fiabilité de « l'image » obtenue, il faut augmenter la fréquence et le nombre d'échantillons. Dans ce cas, on peut utiliser un préleveur automatique asservi au temps (un échantillon de volume  $V$  toutes les heures par exemple), au volume passé (l'intervalle entre chaque prélèvement est ajusté en fonction du débit afin de maintenir un volume échantillonné fixe), ou au débit (le volume échantillonné est ajusté au débit, mais l'intervalle de temps entre chaque prélèvement est fixe) (Figure 1). Cependant, dès lors que l'on multiplie le nombre d'échantillons, on augmente d'autant le nombre d'analyses et les coûts associés, qui peuvent rapidement devenir limitants. De ce fait, même s'il offre une meilleure estimation de la qualité du milieu, l'échantillonnage actif à pas de temps resserré est impossible à mettre en œuvre dans le cadre du réseau de contrôle et de surveillance. L'échantillonnage passif pourrait représenter une bonne alternative en offrant une meilleure représentativité temporelle, une mise en œuvre simple et des coûts d'analyse équivalents par rapport aux prélèvements ponctuels. L'information fournie correspondrait à un échantillonnage continu et constant (Figure 1). Cette technique présente ainsi l'avantage d'offrir une mesure moyenne de la concentration dans le milieu, intégrant les pics potentiels de contamination. La dynamique de la pollution n'est donc pas accessible (fréquence, durée et intensité des pics individuels), mais tous les événements seraient pris en compte et retranscrits dans une mesure

unique. L'échantillonnage passif n'est donc pas compatible avec la notion de NQE-CMA, mais cadre parfaitement avec celle de NQE-MA.

### Echantillonnage passif

Les premières études par échantillonnage passif dans les milieux aquatiques datent des années 1970. Les premiers échantillonneurs utilisés consistaient en des membranes de dialyse (diamètres des pores de 0,45  $\mu\text{m}$ ) remplies d'eau ultrapure, destinée à échantillonner les éléments traces présents dans l'eau (Beneš & Steinnes 1974) ou à l'interface eau-sédiment (Hesslein 1976). Les sacs de dialyse étaient conçus pour atteindre rapidement l'équilibre, de sorte que la concentration mesurée dans l'eau pure en fin d'exposition était identique à la concentration dans le milieu. Ces premiers échantillonneurs n'étaient donc pas pensés pour accumuler les composés étudiés, et servaient essentiellement à mesurer la fraction dissoute des éléments traces sans altérer la matrice d'origine.

Il faut attendre une dizaine d'années pour voir apparaître le premier échantillonneur passif conçu pour accumuler les composés d'intérêt (Södergren 1987) grâce au remplacement de l'eau ultrapure des sacs de dialyse par un solvant organique, l'hexane. Depuis, un nombre important d'échantillonneurs passifs, adaptés à la détection et l'analyse de diverses familles de polluants organiques ou d'éléments traces métalliques ont été développés (Figure 2) : Semi permeable membrane devices (SPMD) (Huckins et al. 1990), Diffusive gradient in thin film (DGT) (Davison & Zhang 1994, Zhang & Davison 1995), Chemcatcher (Kingston et al. 2000), Low density Polyéthylène (LDPE) (Müller et al. 2001), Polar organic chemical integrative sampler (POCIS) (Alvarez et al. 2004), Membrane enclosed silicone rubber (MESCO) (Paschke et al. 2006), silicone rubber (SR) (Rusina et al. 2010).

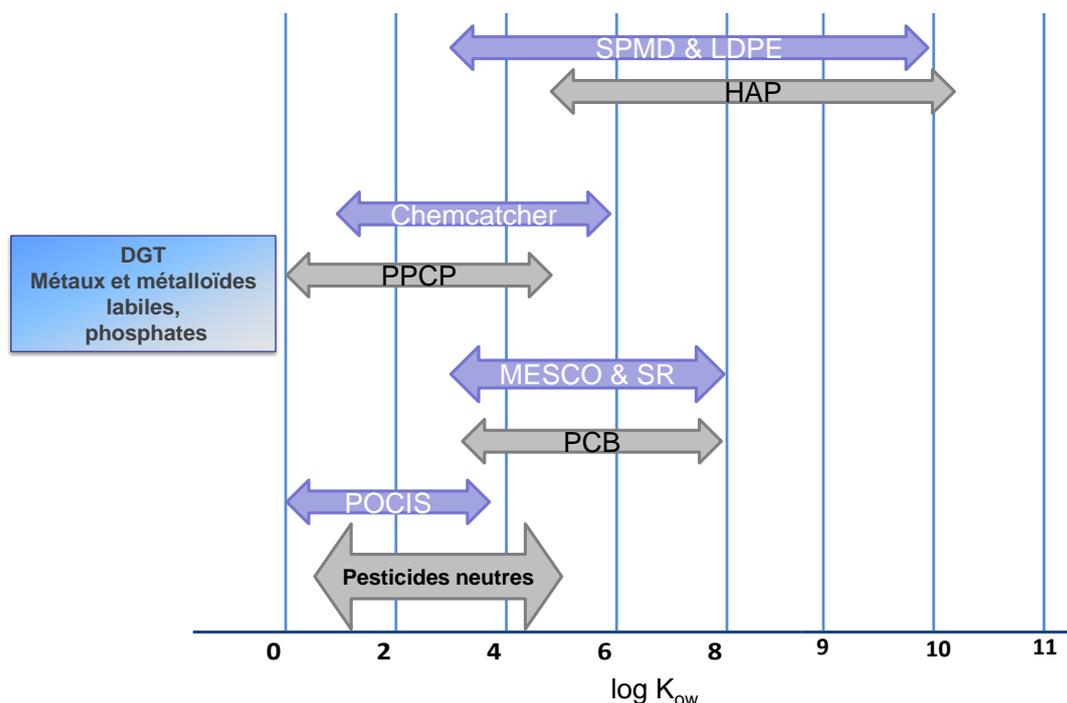


Figure 2. Domaines d'application des principaux échantillonneurs passifs (en bleu) et gamme de polarité de quelques familles de contaminants organiques (en gris). HAP: Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, PPCP: Pharmaceutical and Personal Care Products, PCB: Polychlorobiphényles. Applicabilité du Diffusive Gradient in Thin film (DGT) spécifiée.

D'une manière générale, un échantillonneur passif est constitué d'une phase réceptrice (liquide ou solide) emprisonnée dans une membrane, et présentant une affinité plus ou moins grande pour les molécules d'intérêt. Ces molécules présentes dans la colonne d'eau diffusent à travers la couche d'eau statique

(couche limite ou interface eau-membrane) entourant l'échantillonneur. La membrane est généralement l'élément principal responsable de la sélectivité de l'échantillonneur passif, soit par la taille des pores (les molécules de taille supérieure à ces pores sont bloquées), soit par ses interactions avec les composés (par exemple une membrane hydrophobe freinera la diffusion des composés polaires). Une fois la membrane traversée, les composés sont solubilisés dans (phase liquide) ou adsorbés sur (phase solide) la phase réceptrice. L'ensemble du processus repose sur l'existence d'un gradient de concentration entre le milieu échantillonné et les différents compartiments de l'échantillonneur (couche limite d'eau, membrane, phase réceptrice), ce qui rend possible le transfert des molécules par simple diffusion, sans besoin d'une source d'énergie supplémentaire (Figure 3).

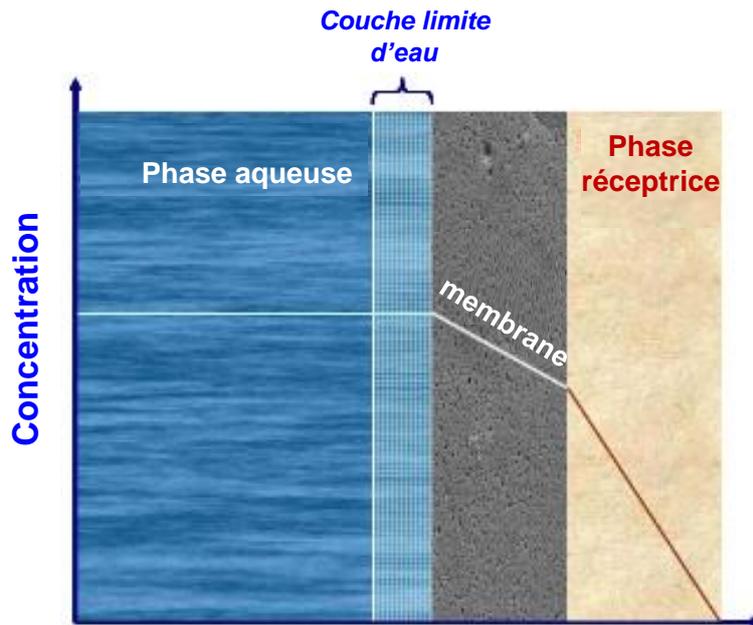


Figure 3. Diffusion des composés d'intérêt dans les différents compartiments d'un échantillonneur passif (Mazzella et al. 2011).

La cinétique d'accumulation des composés dans un échantillonneur passif est le plus souvent décrite selon une loi de premier ordre (Vrana et al. 2005), modélisable grâce à l'équation ci-dessous :

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

Equation 1

Avec  $C_s$  (en  $\mu\text{g j}^{-1}$  ou  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) la concentration dans l'échantillonneur passif,  $C_w$  ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) la concentration dans l'eau, et  $k_u$  (en  $\text{L j}^{-1} \text{g}^{-1}$  ou  $\text{j}^{-1}$ ) et  $k_e$  ( $\text{j}^{-1}$ ) respectivement les constantes cinétiques d'accumulation et d'élimination de l'analyte considéré.

Selon ce modèle cinétique, l'accumulation est dépendante du temps jusqu'à l'atteinte d'un équilibre (Figure 4). En phase d'équilibre, la relation devient :

$$C_{s(eq)} = C_w \times \frac{k_u}{k_e} = C_w \times K_{sw}$$

Equation 2

La constante  $K_{sw}$  (en  $L\ g^{-1}$  ou  $L\ L^{-1}$ ), caractérise l'affinité du composé pour la phase réceptrice et varie donc en fonction des molécules pour un même échantillonneur passif. Elle peut être déterminée lors d'un étalonnage en laboratoire.

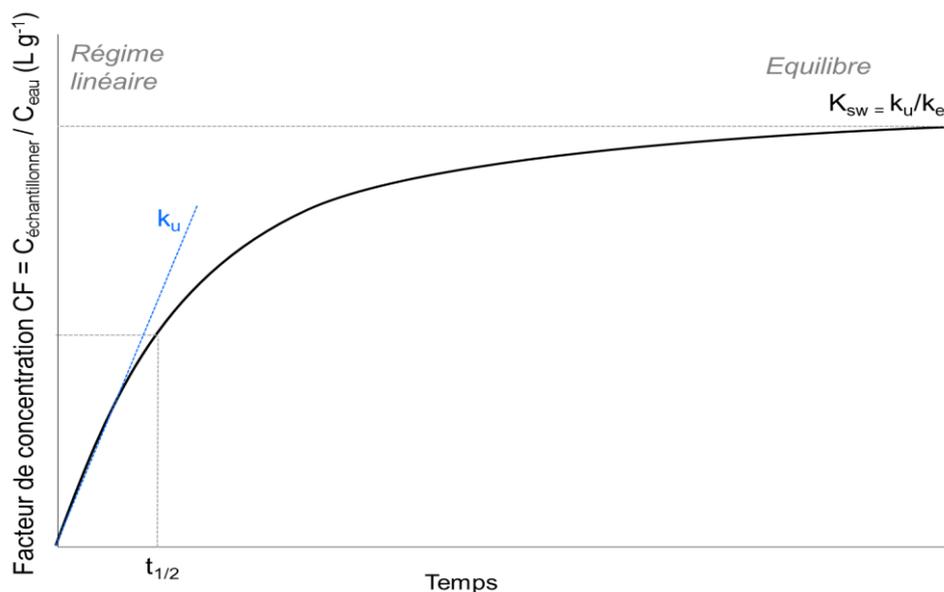


Figure 4. Cinétique d'accumulation des contaminants dans un échantillonneur passif.

Le  $t_{1/2}$  représente le temps nécessaire pour atteindre la moitié de  $C_{s(eq)}$ . Lorsque  $t < t_{1/2}$  ou encore  $< \ln(2/k_e)$ , alors l'accumulation est considérée comme pseudo-linéaire au cours du temps et le modèle cinétique se simplifie en :

Equation 3 
$$C_s(t) = C_w \times k_u \times t$$

Equation 3 peut être réarrangée comme suit :

Equation 4 
$$M_s(t) = C_w \times R_s \times t$$

avec  $M_s$  la masse d'analyte accumulée dans l'échantillonneur passif.  $R_s$  ( $L\ j^{-1}$ ) peut être interprété comme un volume d'eau « purifié » par unité de temps. Ce taux est indépendant de la concentration dans l'eau (Fauvelle et al. 2012) mais doit être déterminé préalablement pour chaque molécule étudiée. Cette étape est généralement réalisée en laboratoire, dans des conditions contrôlées en termes de température et d'hydrodynamisme.

Les généralités qui précèdent s'appliquent à l'ensemble des échantillonneurs passifs. Toutefois, chacun d'entre eux présente des caractéristiques spécifiques que nous allons expliciter dans les sous-parties qui suivent, pour trois modèles différents.

## Caractéristiques du POCIS

Le POCIS a été développé au début des années 2000 pour pallier l'absence d'échantillonneur pour les composés organiques moyennement polaires ( $\log K_{ow} < 4$ ). Il est constitué d'un adsorbant solide sous forme de particules (microporeux) emprisonné entre deux membranes de polyéthersulfone (diamètre des pores 0,1  $\mu\text{m}$ ). Le tout est maintenu au moyen de deux anneaux plats en inox (Figure 5) solidarisés par 3 boulons en inox. Il existe à ce jour 2 configurations du POCIS, qui diffèrent par le type de phase utilisée. Le POCIS « pesticides » incorpore un mélange de 3 phases (Isolute ENV +, Polystyrène/Divinylbenzène et Ambersorb), tandis que le POCIS « pharmaceutique » contient de la phase Waters Oasis HLB (divinylbenzène N-vinyl-pyrrolidone). Malgré leur dénomination, il a été démontré que le POCIS pharmaceutique était également adapté à l'échantillonnage des pesticides polaires neutres (Mazzella et al. 2007). Lors de cette étude, avons employé ce type de configuration pour ce qui est des composés neutres (Tableau 29).

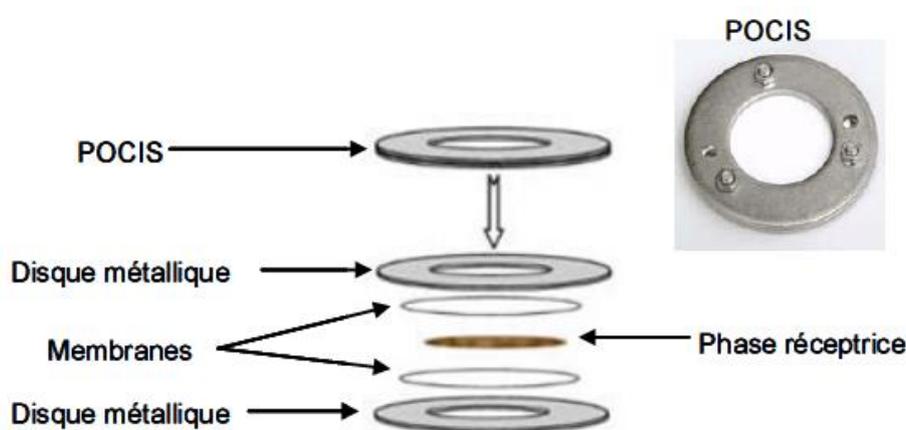


Figure 5. Schéma et photo d'un POCIS.

Toutefois, le POCIS dans sa version commerciale (phase réceptrice constituée d'un copolymère hydrophile-hydrophobe du type d'Oasis HLB®) est peu adapté pour l'échantillonnage des contaminants organiques ionisables comme par ex. des herbicides acides, des bêtabloquants (Fauvelle et al. 2014, Morin et al. 2013) ou encore amphiphiles tels que les composés perfluorés (Kaserzon et al. 2012).

Des travaux plus récents (Fauvelle et al. 2012) ont porté sur l'évaluation des performances comparées de 3 adsorbants à savoir l'Oasis® HLB, l'Oasis® MAX (résine comportant le même squelette poly(divinylbenzène-co-N-vinylpyrrolidone) que l'HLB mais avec des groupements échangeurs d'anions forts) et enfin la Chromabond® HR-X qui est constituée d'un copolymère exclusivement hydrophobe (polystyrène-divinylbenzène) mais ayant une surface spécifique accrue (1000  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  contre env. 800  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour les 2 autres). Lors de la réalisation d'un étalonnage de pesticides neutres et acides (Figure 6), il était ressorti que la phase HRX offrait des performances bien en-deçà des 2 autres, quel que soit la polarité ou caractère ionisable des analytes. Ceci s'expliquant en bonne partie par des interactions exclusivement du type liaisons de Van der Waals et  $\pi$ - $\pi$  avec ce type de polymère, alors que l'HLB permet des interactions du type liaison H ou donneur de doublet d'électrons libre (groupement N-vinylpyrrolidone) (Dias & Poole 2002). Par conséquent, malgré sa surface spécifique plus élevée, cette phase n'avait pas été retenue par la suite. L'Oasis® MAX, a en revanche fourni des résultats comparables à ceux de l'Oasis® HLB pour ce qui est de composés polaires neutres, ce qui est probablement dû à la présence de groupements N-vinylpyrrolidone dans

les deux cas. Elle s'est même révélée être bien plus performante pour l'échantillonnage du MCPA, ce qui serait justifié par la présence de sites d'échange d'anions forts supplémentaires (ammonium quaternaire), par rapport l'HLB, offrant ainsi des interactions coulombiennes avec les composés acides. Par la suite, nous distinguerons la configuration contenant une phase réceptrice du type Oasis® MAX en la dénommant POCIS-MAX, le terme POCIS étant conservé pour le dispositif « commercial » à base d'Oasis® HLB.

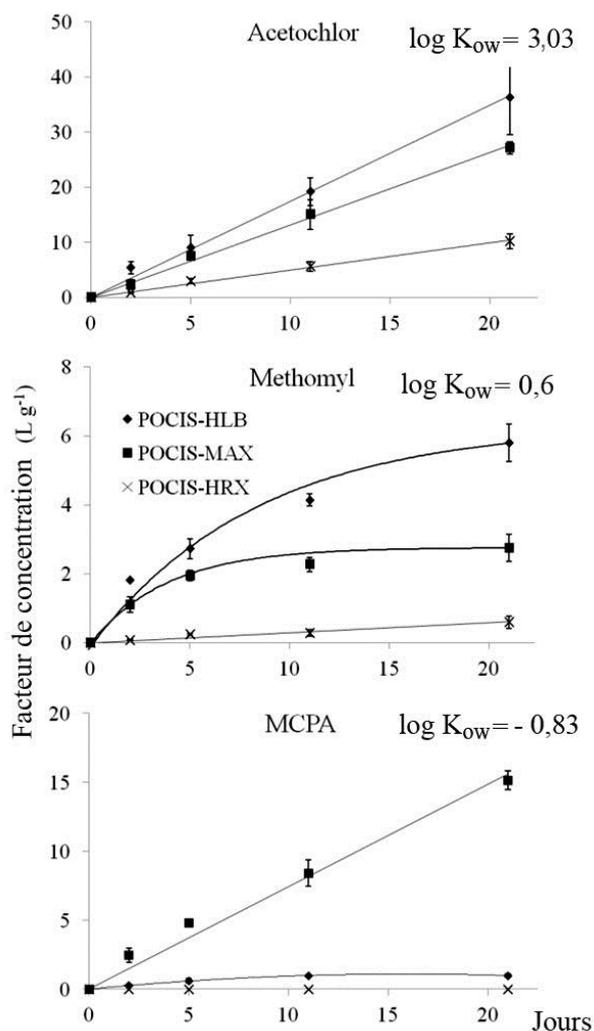


Figure 6. Accumulation dans le POCIS-HLB, POCIS-HRX ou POCIS-MAX (200 mg de phase) pour un herbicide neutre modérément polaire (acétochlore), puis très polaire neutre (méthomyl) ou acide (MCPA) (Fauvelle et al. 2012).

### Caractéristiques du DGT

Le "gradient de diffusion en couche mince" ("Diffusive Gradient in Thin film", DGT), est un dispositif d'échantillonnage passif des éléments sous forme "labile" (ions hydratés, complexes minéraux, "petits" complexes organiques) (Davison & Zhang 1994, Zhang & Davison 1995). Il est constitué d'un corps en Teflon, sur lequel reposent successivement une phase spécifique des cations (chelex) ou des anions (ferrihydrite), un gel de diffusion (polyacrylamide, environ 0,8 mm d'épaisseur) et une membrane microporeuse de protection en polycarbonate ou en acétate de cellulose (diamètre des pores 0,45 µm)

(Figure 7). L'originalité de ce dispositif réside dans la présence du gel de diffusion, suffisamment épais pour négliger (en théorie) la couche d'eau statique à l'interface avec le milieu (Figure 3). La connaissance des coefficients de diffusion à travers le gel permet d'appliquer la loi de Fick pour calculer la concentration en ETM cible dans le milieu échantillonné :

$$C_e(t) = \frac{M \times \delta_g}{D_g \times S \times t}$$

Equation 5

Avec  $C_e(t)$  ( $\text{ng cm}^{-3}$ ) la concentration dans le milieu environnant sous forme soluble "labile",  $M$  (ng) la masse de l'élément accumulée dans la résine,  $\delta_g$  (cm) l'épaisseur de la couche de diffusion (gel + membrane),  $D_g$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) le coefficient de diffusion de l'élément dans le gel (fonction de la température de l'eau durant la période d'immersion),  $t$  (s) le temps d'immersion et  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) la surface de diffusion.

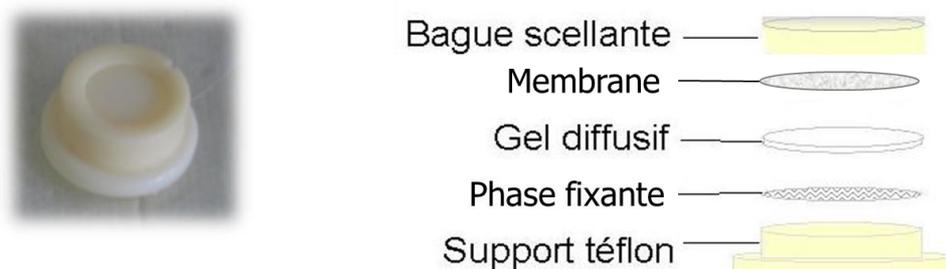


Figure 7. Schéma et photo d'un DGT.

### *Fraction échantillonnée*

Dans l'environnement aquatique, les contaminants peuvent être présents sous forme dissoute (fraction dissoute) associés ou pas à des ligands organiques et/ou minéraux de très petites tailles, ou adsorbés aux colloïdes (fraction colloïdale) et aux matières en suspension (fraction particulaire). La répartition entre ces différentes phases dépend des propriétés intrinsèques de l'analyte, ainsi que de celles du milieu. Il est admis que l'hydrophobicité de la molécule (caractérisée par le log du coefficient de partage octanol-eau ( $K_{ow}$ )) joue un rôle primordial car il conditionne en partie l'affinité pour la matière organique, mais d'autres facteurs peuvent être impliqués, notamment des interactions de type électrostatique.

Les NQE définies dans la DCE pour les contaminants organiques sont établies pour la fraction totale : c'est l'échantillon d'eau brut qui doit être analysé. Pour les polluants métalliques, une filtration préalable est préconisée. Cette fraction, opérationnellement définie par une filtration à  $0,45 \mu\text{m}$ , prend en compte les molécules présentes sous forme libre associées à des petits ligands organiques ou minéraux, et celles faiblement associées aux colloïdes et qui peuvent être remises en solution. Elle est considérée comme correspondant majoritairement aux fractions labiles de l'élément. L'utilisation des échantillonneurs passifs dans le cadre réglementaire de la DCE impliquant la comparaison de l'information délivrée avec les NQE, la question de la fraction échantillonnée est cruciale. Or, on ne connaît pas précisément les fractions mesurées, qui dépendent 1) de la taille de la molécule et celle des pores de la membrane sélective, 2) de l'affinité de la molécule pour la membrane 3) de la diffusion des analytes à travers la couche limite d'eau.

Concernant le POCIS, la membrane en PES (diamètre des pores de 0,1 µm) ne limite pas totalement la diffusion des colloïdes, aussi une partie des polluants associés à ces complexes est susceptible d'être échantillonnée (Figure 8). Pour ces deux outils, la question de la fraction échantillonnée est très peu documentée. La présente étude a pour but d'apporter des éclaircissements sur ce point, car cela conditionne fortement la possible application de ces échantillonneurs pour la comparaison avec les NQE.

Cette question se pose aussi pour le DGT. Le seuil de coupure de 0,45 µm imposé pour l'analyse des échantillons d'eau intègre la fraction dite labile des éléments traces, incluant une petite partie de la fraction complexée aux colloïdes. Toutefois, si on compare la fraction intégrée dans les échantillons d'eau et celle échantillonnée par le DGT, une divergence existe (Lardy-fontan. &Lalère. 2010) (Figure 8). Cette difficulté devra donc être résolue afin d'envisager l'utilisation du DGT pour la surveillance réglementaire.

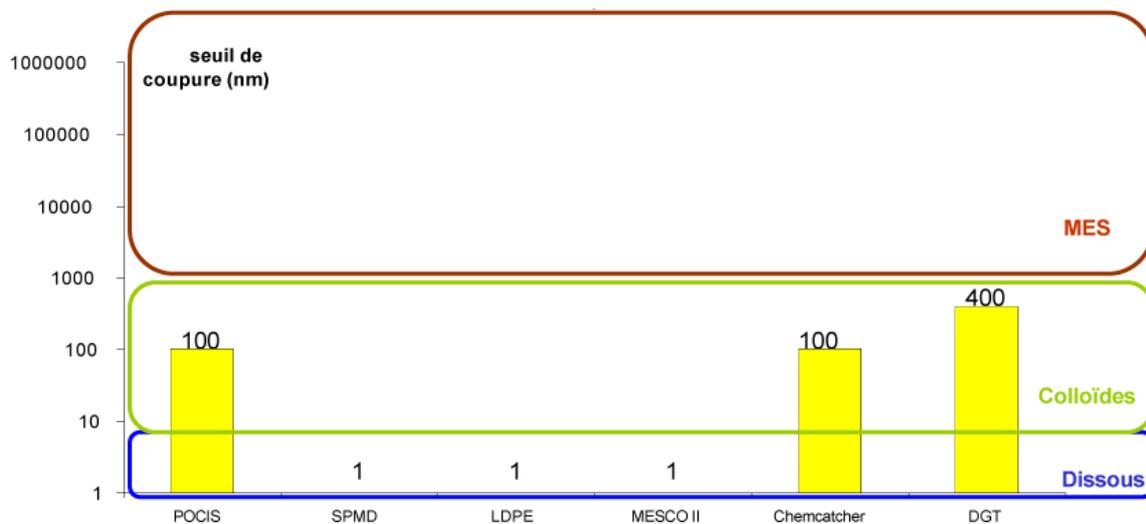


Figure 8. Seuil de coupure de différents échantillonneurs intégratifs. Le schéma présente les seuils de coupure théoriques de différents outils d'échantillonnage passif (nm) ainsi que les seuils de fractionnement (diamètre de pores de la membrane qui englobe la phase adsorbante) des différents compartiments de l'environnement (dissous, colloïdes et matières en suspension) (Allan et al. 2006, Lardy-fontan. &Lalère. 2010).

### *Influence des facteurs environnementaux sur l'échantillonnage*

Par analogie avec un modèle développé et validé par Huckins et al. (1999) pour les SPMDs,  $R_s$  peut être défini par l'Equation 6 :

$$\text{Equation 6} \quad R_s = k_0 \times S$$

où  $S$  correspond à l'aire de la surface d'échange ( $\text{cm}^2$ ) et  $k_0$  représente le coefficient global de transfert de masse ( $\text{cm j}^{-1}$ ). On définit souvent la résistance au transfert de masse  $I_0$  comme étant l'inverse du coefficient de transfert, soit :

$$\text{Equation 7} \quad I_0 = \frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_M} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_M}{D_M K_{MW}}$$

où  $k_w$  et  $k_M$  ( $\text{cm s}^{-1}$ ) sont les coefficients de transfert de masse dans l'eau et dans la membrane respectivement,  $\delta$  (cm) est l'épaisseur de la couche considérée,  $K_{MW}$  ( $\text{L.g}^{-1}$ ) est la constante d'équilibre eau-membrane,  $D_w$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) est constante de diffusion de l'analyte dans l'eau et  $D_M$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) est la constante de diffusion de l'analyte dans la membrane. Le terme  $1/k_w$  représente donc l'influence de la couche limite d'eau sur le transfert, tandis que le terme  $1/k_M$  représente l'influence de la membrane. Dans le cas du DGT, le transfert est contrôlé par le gel de diffusion placé entre la membrane et la phase réceptrice (Figure 7). L'Equation 7 devient alors :

$$\text{Equation 8} \quad I_0 = \frac{1}{k_g} = \frac{\delta_g}{D_g}$$

où  $\delta_g$  (cm) représente l'épaisseur du gel de diffusion et  $D_g$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) le coefficient de diffusion de l'analyte à travers ce gel.

$1/k_w$ ,  $1/k_M$  et  $1/k_g$  sont dépendants des paramètres environnementaux tels que la température et la vitesse du courant. Par ailleurs, la présence de salissures sur la membrane (fouling) représente un compartiment supplémentaire qui s'oppose au transfert de masse avec un coefficient de résistance  $1/k_f$ . Ainsi, l'une des limitations connue des échantillonneurs passifs réside dans l'influence de ces paramètres environnementaux sur la valeur de la constante d'échantillonnage  $R_s$ , un paramètre clé pour déduire la concentration dans l'eau à partir des concentrations mesurées dans les échantillonneurs passifs.

### *La vitesse du courant*

En l'absence de courant, l'épaisseur  $\delta_w$  de la couche limite de diffusion à l'interface eau-membrane (Figure 3) est maximale, et réduit lorsque la vitesse du courant augmente. Ces variations d'épaisseur affectent le transfert des analytes à travers les échantillonneurs passifs comme le POCIS, le Chemcatcher ou encore la DGT, et donc la valeur de  $R_s$ . Le niveau d'influence est fonction de la géométrie de l'échantillonneur passif (Lobpreis et al. 2008), mais aussi des caractéristiques des molécules. Ainsi, l'accumulation des composés les plus hydrophobes ( $\log K_{ow} > 4$ ) est principalement gouvernée par la couche d'eau statique, et ils seront donc plus affectés par les variations de la vitesse du courant (Booij et al. 1998).

La vitesse de courant peut également avoir une influence sur l'accumulation dans un système DGT, en cas d'exposition dans des milieux peu agités, où l'épaisseur de la couche limite de diffusion n'est pas négligeable devant l'épaisseur du gel diffusif (Uher et al. 2013).

### *Les (bio)salissures*

Tout corps exposé dans un écosystème aquatique est susceptible de servir de support pour la faune et la flore, qui s'organisent alors en biofilm. Par ailleurs, les matières en suspension présentes dans l'eau peuvent également se déposer sur la membrane. Cette mince couche de salissures recouvrant l'échantillonneur augmente la résistance au transfert de masse  $I_0$  en induisant une rétention des analytes, ou en obstruant les pores de la membrane. Huckins et al. (2002) ont montré que l'accumulation des HAP à travers le SPMD pouvait être réduite de 20 à 70 % en présence de biofilm. L'influence du biofouling a également été démontrée pour le DGT (Uher et al. 2012a), et pour le POCIS (Morin et al. 2012), bien que la membrane en polyéthersulfone utilisée pour cet échantillonneur soit moins sujette aux biosalissures (Lissalde 2010).

## La température

Une augmentation de la température diminue la viscosité de l'eau et facilite donc la diffusion des molécules dans la couche limite d'eau. Les transferts dans la membrane sont également facilités. L'influence de la température a été démontrée pour les Chemcatcher polaires concernant des herbicides (Kingston et al. 2000) et les POCIS concernant des composés pharmaceutiques (Togola & Budzinski 2007), mais aussi pour des composés organiques hydrophobes dans le cas du Chemcatcher apolaire (Vrana et al. 2006). Dans le cas du DGT, l'augmentation de la température améliore le transfert à travers le gel diffusif et s'accompagne d'une augmentation du coefficient de diffusion  $D_g$  (Zhang & Davison 1995).

En conclusion sur les principaux facteurs environnementaux considérés, la température, la vitesse du courant et le (bio)fouling peuvent donc fortement affecter l'accumulation des contaminants dans les échantillonneurs passifs. En conséquence, lorsque les conditions environnementales du milieu diffèrent de celles utilisées lors de l'étape de calibration, les  $R_s$  *in situ* peuvent être différents de ceux mesurés en laboratoire. Une difficulté supplémentaire est que ces conditions peuvent varier au cours de l'exposition. Si le biais lié à la variation des conditions environnementales n'est pas corrigé, les concentrations calculées avec les  $R_s$  (ou les coefficients de diffusion pour le DGT) obtenus au laboratoire peuvent être erronées.

## Méthodes de correction du biais lié à la variation des facteurs environnementaux

### L'approche PRC (Composé de référence et de performance) pour le POCIS

Une solution envisageable pour corriger le biais induit par ces deux types de contrôles consiste en l'utilisation de composés de référence et de performance (PRC) dont la désorption dans le milieu serait corrélée avec l'accumulation des molécules. En dopant la phase adsorbante avec un PRC avant l'exposition ( $C_{PRC_0}$ ), puis en mesurant sa concentration dans l'échantillonneur en fin d'exposition ( $C_{PRC_f}$ ), on en déduit sa vitesse de désorption dans les conditions du laboratoire ( $k_{e\text{ cal}}$ ) ou de terrain ( $k_{e\text{ in situ}}$ ). L'élimination d'un PRC à partir de l'échantillonneur passif peut être décrite au moyen d'une cinétique d'ordre 1 :

$$\text{Equation 9} \quad C_{PRC(t)} = C_{PRC_0} \times e^{-k_e t}$$

Les PRCs utilisés sont généralement des composés organiques marqués avec un isotope stable (le plus souvent du deuterium), et sont donc facilement identifiable lors de l'analyse des extraits d'échantillonneurs. De ce fait,  $C_w$  est nulle dans le cas du PRC et l'Equation 9 peut être réarrangée comme suit :

$$\text{Equation 10} \quad k_e = \frac{\ln(C_{PRC_0} / C_{PRC_f})}{t}$$

Si les échanges au sein de l'échantillonneur sont supposés isotropes, alors désorption et accumulation sont corrélées. Un  $R_s$  *in situ* (ou  $k_u$  *in situ*) peut alors être estimé pour chacune des molécules à partir de la

désorption du PRC. Le facteur de correction est déterminé grâce au ratio des  $k_e$  obtenus au laboratoire ( $k_{e\text{ cal}}$ ) et sur le terrain ( $k_{e\text{ in situ}}$ ).

$$k_{u\text{ in situ}} = \frac{k_{e\text{ in situ}}}{k_{e\text{ cal}}} \times k_{u\text{ cal}}$$

Equation 11

Pour le POCIS, nous avons montré que la DIA d5 présentait un potentiel de désorption satisfaisant, et vérifié l'isotropie pour cette molécule (Mazzella et al. 2007). L'application de l'équation 6 a permis d'obtenir des estimations assez précises de  $R_{s\text{ in situ}}$  pour quelques substances polaires (Lissalde et al. 2011, Lissalde et al. 2014). Toutefois, il s'agit d'une approche empirique englobant des phénomènes d'adsorption des molécules dans la membrane, la diffusion dans la micro et macroporosité de la phase réceptrice et enfin la fixation sur un des deux sites d'interaction (hydrophiles et hydrophobes) ce même adsorbant (Bauerlein et al. 2012, Belles et al. 2014a). Les composés cibles, capables de désorber et d'être utilisés en tant que PRCs, et les molécules plus hydrophobes, plus fortement retenues, sont probablement contrôlés différemment par ces mécanismes (Harman et al. 2011b). Ainsi, bien que la démarche PRC au travers de l'application de l'équation 6 ait donné des résultats satisfaisants pour le POCIS avec des substances comme les triazines, les phénylurées et les chloroacétanilides (Dalton et al. 2014, Lissalde et al. 2014, Mazzella et al. 2010), elle n'a pour le moment pas pu être généralisée à d'autres substances, faute de connaissance sur l'ensemble des mécanismes mis en jeu.

### *L'étalonnage in situ*

Une autre méthode utilisée pour s'affranchir de l'influence des paramètres environnementaux sur la vitesse d'accumulation des composés consiste à réaliser l'étalonnage des échantillonneurs directement dans le milieu étudié (*in situ*). Les  $R_{s\text{ in situ}}$  sont alors obtenus directement, et n'ont pas besoin d'être corrigés si les conditions d'étude ne changent pas. Cette méthode permet d'améliorer la justesse de l'échantillonneur (Harman et al. 2011c, Lissalde 2010, Meadows et al. 1998). Cependant, les coûts associés à sa mise en œuvre sont élevés (important nombre d'échantillonneurs exposés dans différents milieux, pour différentes molécules et dans différentes conditions). Par ailleurs, il est possible que les conditions environnementales caractérisant le site étudié changent en cours d'année (en raison des changements de saison par exemple), nécessitant un nouvel étalonnage des outils. Par conséquent, cette méthode n'est pas adaptée pour la surveillance de routine.

## Réglementation – Directive cadre sur l’Eau

La Directive Cadre européenne sur l’Eau (2000/60/EC) établit les bases d’une politique communautaire dans le domaine de l’eau, avec pour objectif de préserver et restaurer l’état des écosystèmes aquatiques. C’est une directive ambitieuse, qui impose une obligation de résultat : les milieux aquatiques doivent retrouver un « bon état » chimique et biologique d’ici 2015 avec possibilité de déroger pour 2021 et 2027. Dans le cadre de la mise en œuvre de cette directive, un programme de surveillance a été établi pour suivre l’état écologique (ou le potentiel écologique) et l’état chimique des eaux douces de surface et permettre la classification de l’état des masses d’eau. Ce programme comprend plusieurs volets : les contrôles de surveillance, les contrôles opérationnels, les contrôles d’enquête et les contrôles additionnels.

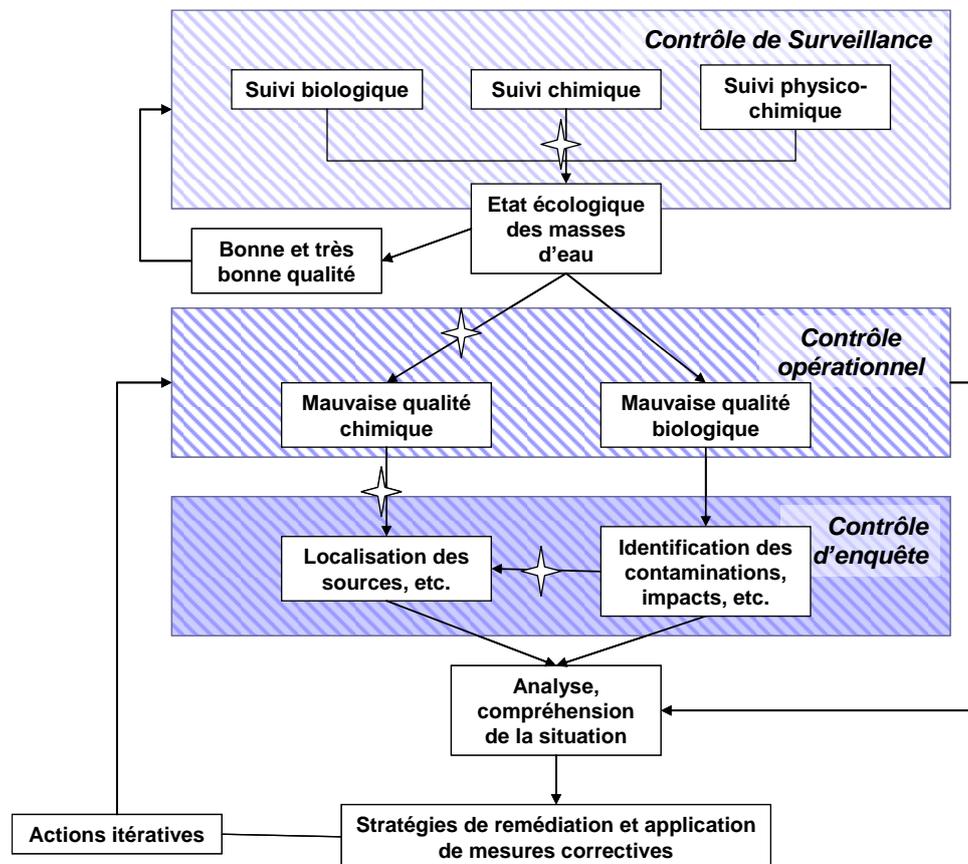


Figure 9. Schéma simplifié des trois types de contrôles (surveillance, opérationnel et d’enquête) impliqués dans le cadre de la DCE. L’utilisation possible d’échantillonneurs passifs selon les étapes est représentée par des étoiles. Adapté de (Allan et al. 2006).

### Le contrôle de surveillance

Les contrôles de surveillance sont destinés à donner l’image de l’état général des eaux. Ils suivent une logique de « suivi des milieux aquatiques » et non pas une logique de « suivi de flux polluants » ou de « suivi d’impacts d’altérations ». Ce suivi est réalisé au sein du RCS (Réseau de Contrôle et de Surveillance), mis en place par les Agences de l’Eau et constitué d’environ 1500 sites de prélèvements répartis sur tout le territoire français. L’état chimique est évalué à l’échelle des masses d’eau, par comparaison avec les normes de qualité environnementales (moyenne annuelle (NQE-MA), et

concentration maximale admissible (NQE-CMA)) définies pour les 41 substances prioritaires (2008/105/EC). La fréquence minimale de suivi, précisée dans l'Arrêté du 29 juillet 2011), est de 12 fois/an pour les substances prioritaires, à raison de 2 fois par plan de gestion.

### *Le contrôle opérationnel*

Les contrôles opérationnels sont destinés à évaluer l'état de toutes les masses d'eau identifiées comme risquant de ne pas atteindre les objectifs environnementaux de la DCE et/ou dans lesquelles sont rejetées des substances prioritaires. Ces contrôles visent à suivre l'évolution de l'état de ces masses d'eau (toujours selon une logique de suivi de milieu aquatique), suite aux actions mises en place dans le cadre des programmes de mesures tels que les mesures agro-environnementales (MAE) ou plan d'action territorialisé (PAT). Ce type de contrôle consiste à suivre les paramètres les plus problématiques (identifiés comme responsables du risque de non atteinte du bon état écologique), à une fréquence inférieure à celle du contrôle de surveillance, soit 4 fois par an. Les contrôles opérationnels sont régulièrement mis à jour, (au plus tard fin 2014 et ensuite tous les 6 ans) et ont pour vocation à disparaître lorsque la masse d'eau aura retrouvé un bon état.

### *Le contrôle d'enquête*

Les contrôles d'enquête sont destinés à apporter des informations pour identifier les mesures nécessaires à la réalisation des objectifs environnementaux et les mesures pour remédier aux effets de pollutions accidentelles. Ils sont mis en place lorsque les raisons de tout excédent sont inconnues, pour déterminer les causes pour lesquelles une masse d'eau n'atteint pas les objectifs environnementaux (lorsqu'un contrôle opérationnel n'a pas encore été mis en place) et pour suivre les pollutions accidentelles.

### *Le suivi de tendances*

Jusqu'ici, il n'existe aucune étude à suffisamment étendue dans le temps permettant de montrer de façon concrète les possibilités d'application des échantillonneurs passifs dans un objectif d'identification des tendances d'évolution interannuelles de concentration, que ce soit dans un objectif de détermination de l'état d'une masse d'eau ou bien dans un objectif d'évaluer l'efficacité d'un programme de mesures.

De façon théorique, la capacité à détecter une tendance de façon fiable est principalement liée à la connaissance de la variabilité temporelle de la donnée étudiée et à la possibilité de diminuer cette variabilité. Dans cette optique, et à condition de mieux renseigner les incertitudes, les échantillonneurs passifs pourraient être des outils prometteurs pour l'évaluation des tendances, notamment grâce à :

- l'accès à des concentrations moyennes intégrées qui permettrait de diminuer les fluctuations de concentrations sur une période à définir selon les capacités de l'échantillonneur (1 mois au maximum en général) ;
- la capacité de préconcentration des échantillonneurs qui faciliterait, en comparaison avec des techniques classiques d'analyse, la quantification des très faibles concentrations.

***Les objectifs de notre étude sont d'évaluer d'une part l'applicabilité du POCIS et de la DGT pour chacun de ces différents volets de la surveillance (Figure 9), notamment les avantages et inconvénients par rapport aux méthodes actuelles, puis d'autre part pour suivre les tendances à moyen termes, suite à la mise en place de mesures de gestion sur des bassins versants agricoles.***

## Sites d'études

De manière à disposer d'un maximum de données et de bénéficier de la mobilisation des acteurs locaux de la gestion de l'eau, nous avons choisi d'étudier des zones où l'Agence de l'Eau Adour-Garonne apporte son concours financier dans le cadre de Plan d'Action Territoriaux (PAT). Parmi les trois territoires qui ont été retenus, 2 feront l'objet d'un suivi poussé sur 3 ans : les territoires des PAT du Trec-Canaule (47), et celui de l'Auvézère (19). Le territoire du PAT de l'Engranne (33) fera l'objet d'un suivi de 3 mois en fin d'étude pour valider ou affiner des conclusions. Ces 3 territoires présentent des caractéristiques très différentes tant en terme d'occupation des sols que de pratiques culturales ou de contexte pédo-climatique. Pour les 2 bassins versants faisant l'objet d'un suivi poussé, un point est choisi sur le linéaire du cours d'eau étudié et deux autres points sont choisis sur un ou deux affluents, afin d'étudier leur contribution à la contamination du cours d'eau principal. Pour le 3<sup>ème</sup> territoire, le PAT de l'Engranne, un seul point sera positionné sur le cours d'eau principal.

### Le bassin versant du Trec-Canaule

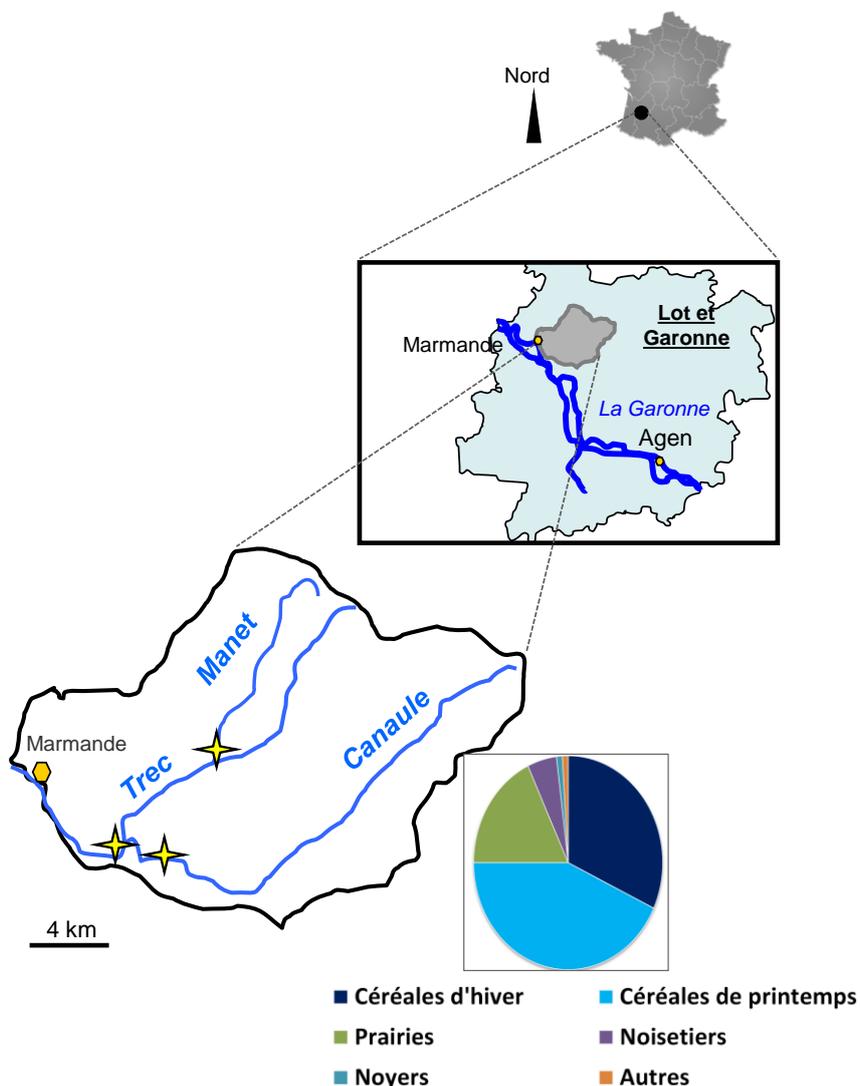


Figure 10. Localisation géographique du PAT du Trec-Canaule et des sites étudiés (étoiles jaunes), et occupation des sols (Chambre d'agriculture du Lot et Garonne, 2009)

Le bassin versant du Trec-Canaule (Figure 10) a une surface de 202 km<sup>2</sup> et se situe dans le Nord-Ouest du Lot-et-Garonne (47). On y dénombre 23 communes, près de 300 agriculteurs et 2 syndicats de rivières. C'est une zone au relief très légèrement vallonné, majoritairement constituée de terrains molassiques. Les pentes sont faibles à modérées (0 à 10%). La région bénéficie d'un climat océanique avec des influences méditerranéennes avec des vents asséchants et des précipitations plus faibles. La moyenne annuelle des précipitations est de 737 mm/an (Chambre d'Agriculture du Lot et Garonne 2009). L'hiver est relativement doux avec des températures au mois de janvier aux alentours de 5°C. Le printemps se caractérise par une pluviométrie aléatoire et des températures en hausse régulière. Cette période, qui coïncide avec une grande partie des traitements phytosanitaires, favorise ainsi le lessivage de ces matières actives et leur transfert en dehors de la parcelle. L'été est chaud et en alternance sec ou humide selon que prédomine l'influence océanique ou méditerranéenne. L'évapotranspiration potentielle est en moyenne de 84 mm, mais les écarts peuvent être grands entre l'hiver et l'été. Les périodes de sécheresse estivale sont régulières, entrecoupées de violents orages, aux précipitations importantes mais ponctuelles (Chambre d'Agriculture du Lot et Garonne 2009).

Le bassin versant du Trec-Canaule présente une surface agricole utile de 120 km<sup>2</sup> (60% du territoire du PAT). On y trouve principalement des grandes cultures céréalières, des prairies et quelques cultures spécifiques (maraîchage, arboriculture, vignes) (Figure 10). C'est donc une zone qui comporte une pression agricole forte, avec des teneurs en nitrates et en phytosanitaires préoccupantes dans les eaux naturelles. Le diagnostic réalisé par l'Agence de l'eau Adour-Garonne en 2006 a mis en évidence l'occurrence de pics de concentration en atrazine et en alachlore (toutes deux substances prioritaires au titre de la DCE), notamment au printemps. Des concentrations en nitrates dépassant le seuil de potabilisation de l'eau de 50 mg L<sup>-1</sup> (Arrêté du 11 janvier 2007) ont fréquemment été relevées en 2006, souvent après des épisodes pluvieux.

L'un des 5 objectifs du PAT à atteindre fin 2012, était de tendre vers une somme des teneurs de phytosanitaires autour de 2 µg.L<sup>-1</sup>, seuil de potabilisation de l'eau brute (Arrêté du 11 janvier 2007), même si cette eau n'est pas utilisée directement pour l'alimentation en eau potable. Les pics de contamination observés sur le réseau hydrographique peuvent s'expliquer par des pollutions ponctuelles (manque d'informations et d'équipements au niveau du remplissage des appareils de traitements, du lavage,...) et diffuses (pas de désherbage mécanique et/ou mixte, manque d'informations sur les produits, les conditions de traitements,...) au niveau agricole et non agricole. Ainsi, pour améliorer la qualité de l'eau, il a été proposé depuis 2008 des actions liées à l'amélioration de ces pratiques par de la formation, des investissements dans le cadre du PVE (Plan Végétal pour l'Environnement) volet 5, des comparaisons entre désherbage mécanique et chimique et par des journées de démonstration. Des MAEt (Mesures AgroEnvironnementales territorialisées) ont également été proposées comme la réduction de l'usage des herbicides.

Sur le PAT du Trec, les affluents étudiés sont la Canaule et le Manet (Figure 10). Les points de prélèvements sont placés juste avant la confluence avec le Trec, afin d'évaluer la contribution de ces deux cours d'eau à la contamination en pesticides. Ces deux stations sont également suivies dans le réseau de mesures de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne.

## Le bassin versant de l'Auvézère

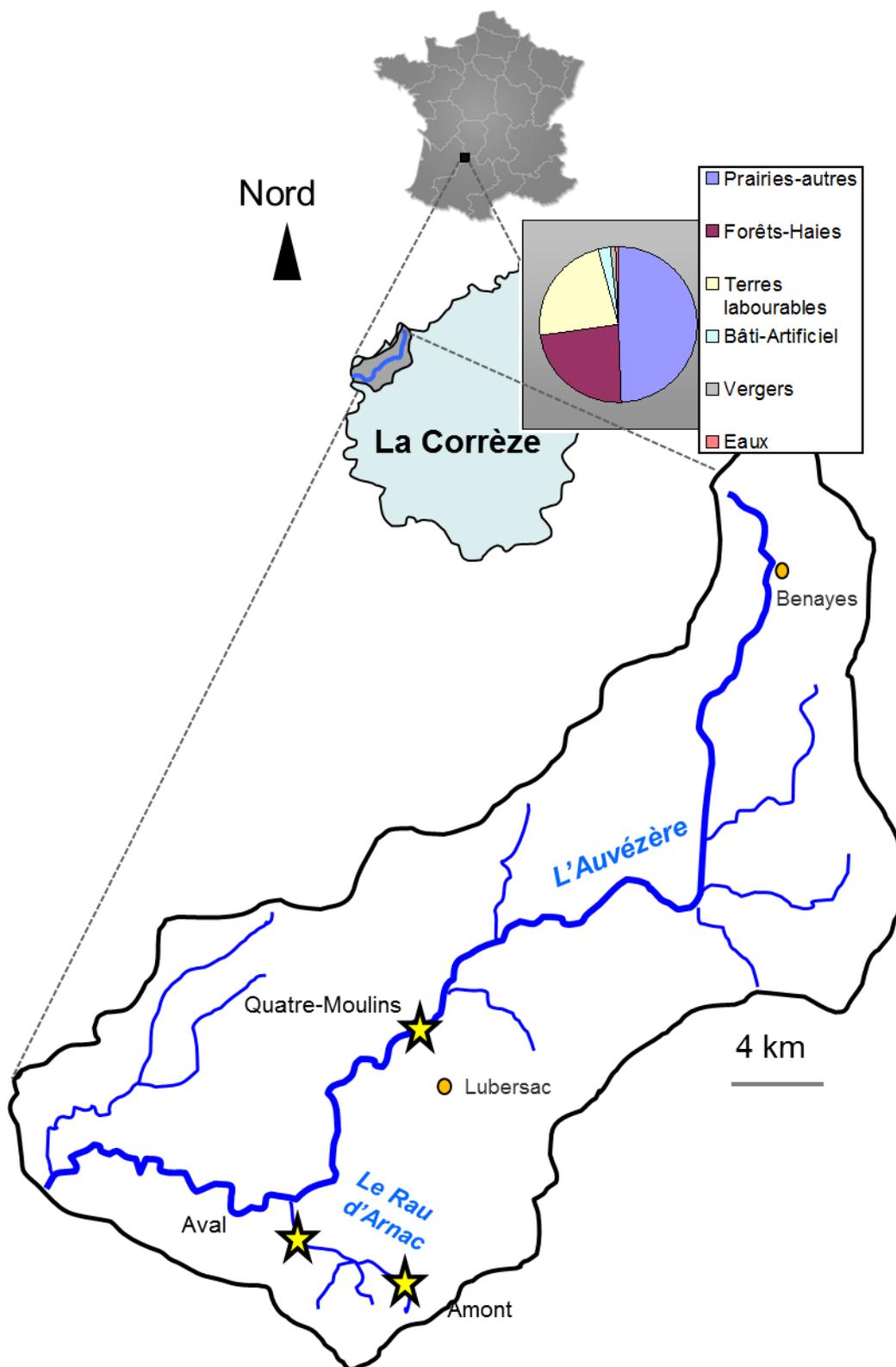


Figure 11. Localisation géographique du PAT de l'Auvézère et des sites étudiés (étoiles jaunes), et occupation des sols (Chambre d'agriculture de la Corrèze, 2006).

Le bassin versant de l'Auvézère subit une influence climatique océanique caractérisée par des saisons douces et relativement humides. Le climat moins rigoureux que sur la plupart de la Corrèze permet une présence plus marquée d'une agriculture céréalière et arboricole. Le territoire du PAT Auvézère, situé sur le bassin versant Limousin de cette rivière (Figure 11), a une surface de 180 km<sup>2</sup> environ et est essentiellement rural, à l'habitat dispersé avec la présence de 2 villes Pompadour (1175 habitants, INSEE 2012) et Lubersac (2263 habitants, INSEE 2012). En plus des 40 premiers kilomètres de l'Auvézère, le périmètre du PAT englobe de nombreux affluents, représentant 138 km de réseaux permanents et 187 km de non permanents, définissant ainsi de nombreux petits sous-bassins versants. La région se caractérise par un réseau hydrographique dense composé de nombreux cours d'eau de tête de bassin versant avec la présence d'un grand nombre de zones humides, souvent de petite taille (<1 ha). On y retrouve de l'élevage bovin extensif (50 % du territoire du PAT en prairie), des grandes cultures, essentiellement pour l'alimentation du bétail (23% du territoire du PAT en terre labourable) et de la pomiculture (1 % du territoire du PAT en vergers pour la production de pommes Golden, AOP du Limousin).

D'après les documents du PAT (Chambre d'Agriculture de la Corrèze 2006) : « Les pratiques phytosanitaires de la zone restent à améliorer, tant pour la protection de l'environnement (manipulations à risques, matériel non adapté ou obsolète) que pour la protection de l'applicateur et des tiers ». Les utilisateurs de produits phytosanitaires sont multiples sur le territoire du PAT : agriculteurs, particuliers, SNCF (une ligne ferroviaire traverse le bassin versant), collectivités, haras nationaux de Pompadour, service départemental de la voirie. Globalement, les concentrations en pesticides retrouvées sont faibles mais de fortes valeurs peuvent être relevées ponctuellement pour certaines substances (2,4-MCPA 1,9 µg.L<sup>-1</sup> ; glyphosate 3,4 µg.L<sup>-1</sup> en 2007). En conclusion, sur le territoire du PAT Auvézère, l'emploi des produits phytosanitaires est multi-utilisateurs et un bruit de fond est présent dans les eaux avec parfois des valeurs qui posent problème dans le cadre de l'alimentation en eau potable ou pour le milieu naturel.

Le suivi a été réalisé sur le cours d'eau principal au point des Quatre-Moulins (rang de Strahler 3 sur l'Auvézère) et sur un affluent le Rau d'Arnac (rang de Strahler 2). La station des Quatre-Moulins (Figure 11) est un point de captage exploité par la société SAUR pour l'alimentation en eau potable des villes environnantes (Pompadour, Lubersac). La contamination en pesticides se devrait donc d'y être la plus faible possible. Le choix du Rau d'Arnac est motivé par la taille relativement petite (10,5 km<sup>2</sup>) du bassin versant drainé par ce cours d'eau, ce qui devrait faciliter l'étude des transferts de pesticides, de la parcelle vers le ruisseau. Le suivi a été réalisé sur 2 points en amont du Rau d'Arnac et à l'aval (à proximité du point de suivi RCS « Le Mas »).

## *Le bassin versant de l'Engranne*

Le bassin versant de l'Engranne est un affluent rive gauche de la Dordogne qui prend sa source à Casteviel et rejoint la Dordogne à Saint Jean de Blaignac. L'axe principal, d'une longueur de 22,5 km, draine un bassin versant de plus de 130 km<sup>2</sup>. Sa surface agricole utile est dominée par la vigne (68 %) et les grandes cultures (10 %) (Figure 12). L'Engranne est un affluent soumis à l'influence des marées. Il présente une problématique liée aux activités vini-viticole. Les activités industrielles sont directement liées aux activités agricoles puisque, sur les 27 industries recensées, 26 traitent des effluents vini-viticoles. Depuis 2008, les principales molécules phytosanitaires retrouvées sur le bassin sont le Glyphosates et son métabolite l'AMPA et, dans une moindre mesure, le Métolachlore et le Norflurazon.

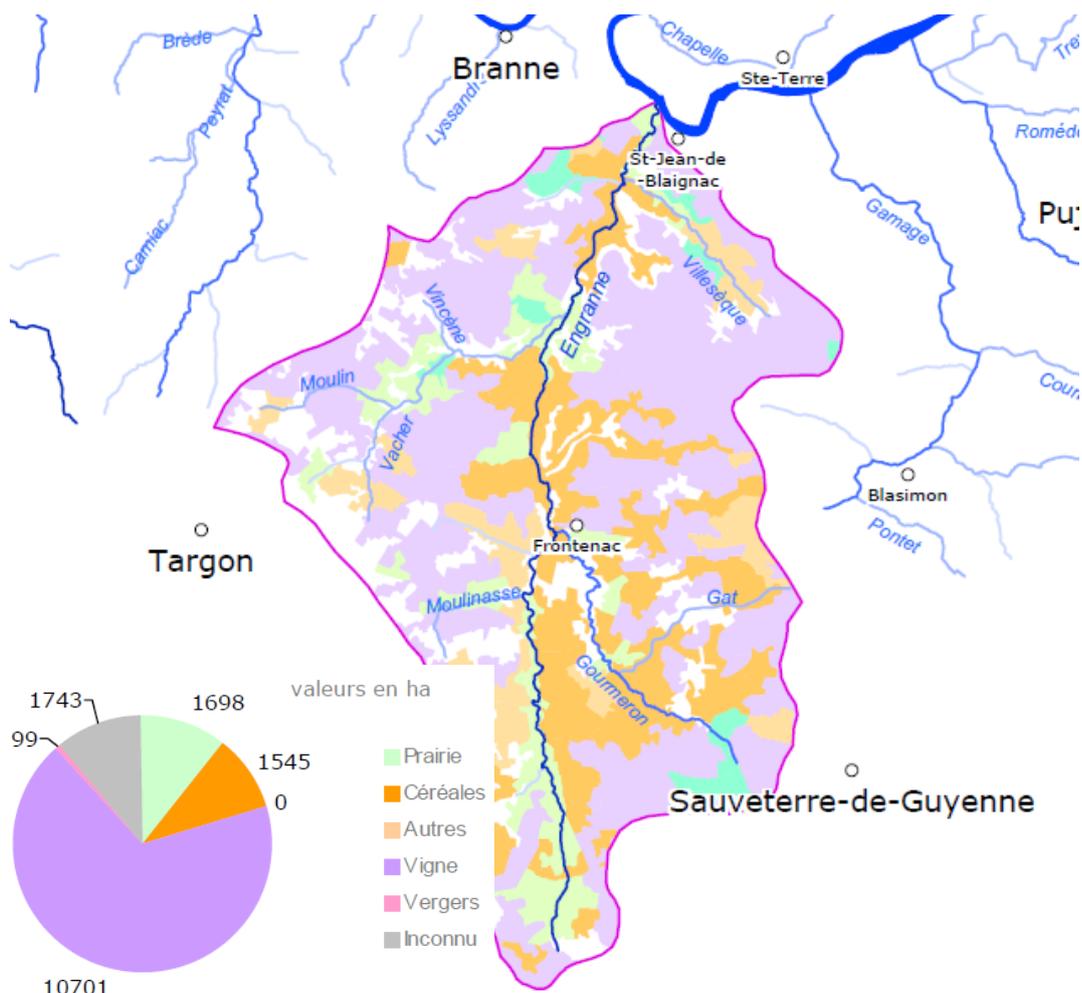


Figure 12. Répartition des cultures du bassin versant de l'Engranne (Sources : EPIDOR (1998) "Bilan des prélèvements", SCEES "RGA 2000", IFEN "Corine Land Cover", IGN/MEDD "BD carthage"). L'exposition des échantillonneurs passifs ayant été réalisées à St-Jean-de-Blaignac (Scierie de l'Estrabeau).

Le bassin de l'Engranne est un site classé au titre de Natura 2000 depuis avril 2002 en tant que « Site ou proposition de Site d'Importance Communautaire (SIC/pSIC) » (FR7200690). Six habitats naturels et onze espèces naturelles d'intérêt européen ont été identifiés sur le bassin. Le document d'objectif, qui est le programme d'actions qui permettra de préserver ces milieux et espèces, a été validé en 2009. Le DocOb prévoit, entre autres actions, la mise en œuvre de MAEt et la signature d'une charte pour limiter l'utilisation de produits phytosanitaires. De plus, l'Engranne accueille une population remarquable d'anguille. A ce titre, le bassin versant a été choisi comme rivière pilote en Adour Garonne (avec le Lisos, affluent de la Garonne) pour la mise en place d'une démarche de restauration de la libre circulation de cette espèce.

Le SDAGE Adour Garonne a inscrit le bassin de l'Engranne comme « zone sensible à la pollution par les produits phytosanitaires ». La chambre d'agriculture de la Gironde a engagé en 2008 une animation spécifique sur les pratiques agricoles à travers la mise en place d'un programme de MAE territorialisés.

## II. Matériel et méthodes

---

### Choix des substances étudiées

Le choix des molécules étudiées s'est fait selon deux critères. D'une part, le POCIS est un dispositif sélectif. En effet seules les molécules neutres, moyennement polaires peuvent à la fois franchir la membrane en polyéthersulfone et se fixer sur l'adsorbant. Les molécules étudiées ont donc été choisies en premier lieu fonction de leurs caractéristiques chimiques.

D'autre part, l'historique de la contamination des cours d'eau choisis a été étudié afin de sélectionner les molécules les plus fréquentes, et les plus abondantes.

La configuration POCIS contenant de l'Oasis® HLB a été utilisée de 2012 à 2014 sur les bassins versants de l'Auvézère et du Trec-Canaule pour ce qui est des pesticides organiques neutres, la configuration POCIS-MAX a été employée en 2014 sur les sites précédemment cités ainsi qu'au niveau de l'Engranne, en complément du POCIS-HLB afin de couvrir également la gamme des herbicides anioniques susceptibles d'être retrouvés dans les eaux.

Il est à noter que par la suite, seules les substances communes avec celles suivies dans le cadre des réseaux (RCS, Phyto, RCD) ont été interprétées et comparées, ce qui exclut par exemple le glyphosate et l'AMPA qui ne sont échantillonnés par aucun dispositif validé *in situ*, à l'heure actuelle. En effet, quelques développements sont en cours pour ce qui est de l'adaptation de la technique DGT, mais les résultats demeurent exploratoires à ce stade (Fauvelle et al. 2015).

Dans le cas de l'étude des métaux/métalloïdes par DGT, un élément model par type de configuration a été sélectionné. Pour la configuration utilisant la phase fixante « chelex » (fixant les cations), Cu a été choisi. Etant donné leur problématique environnementale importante, Cd et Ni ont été étudiés en supplément. Dans le cas de la configuration utilisant la phase fixante « ferrihydrite » (fixant les oxyanions), As a été étudié.

Les listes des substances étalonnées pour chaque outil et les limites de quantification associées se trouvent dans l'annexe 5 (Tableau 29 et Tableau 30). Le traitement des échantillons d'eau, des POCIS, POCIS-MAX et les méthodes analytiques sont fournis dans les annexes 3 et 4 (Tableau 23, Tableau 24, Tableau 25, Tableau 26, Tableau 27 et Tableau 28).

## Etalonnage des dispositifs en laboratoire

### Détermination des constantes cinétiques pour le POCIS et POCIS-MAX

L'accumulation des analytes dans le POCIS suit une cinétique d'ordre 1, pour laquelle on distingue deux phases. En début d'exposition, la concentration accumulée dans le POCIS est linéaire et augmente progressivement avec le temps jusqu'à atteindre un plateau. Le  $k_u$  correspond alors à la pente à l'origine (Figure 13), allant de plusieurs jours à quelques semaines selon les analytes.

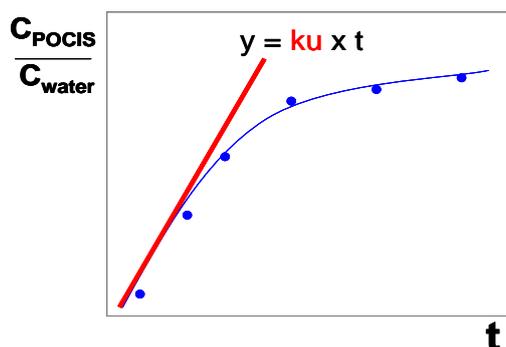


Figure 13. Détermination du  $k_u$  lors d'un étalonnage en laboratoire

Dans un premier temps, cette étape a été réalisée au laboratoire, à l'aide d'un dispositif en microcosme précédemment décrit par Fauvelle et al. (2012). L'aquarium a une contenance d'environ 80 L. Une pompe immergée associée à une rampe de diffusion maintient un courant constant en face de chaque échantillonneur, tandis qu'une pompe péristaltique et un pousse-seringue alimentent le dispositif en continu en eau de ville et en solution de pesticides concentrée (Figure 14). La pompe péristaltique évacue également le surplus d'eau (surverse). Le taux de renouvellement de l'eau est fixé à 25 % par jour. Les échantillonneurs passifs sont récupérés en triplicats, à intervalles de temps réguliers.

Ce dispositif a été utilisé pour la calibration en laboratoire des POCIS, en ajustant certains paramètres tels que la concentration dans l'eau, la vitesse du courant, la température, et le temps d'exposition.

18 POCIS ont été exposés en triplicats dans un grand volume d'eau (80 L) dopée à  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  avec une solution de 40 pesticides. Une rampe de diffusion maintient un courant d'environ  $5\text{-}10 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  en face de chaque POCIS, et l'eau est constamment renouvelée et dopée grâce à un système de pompage. Les triplicats de POCIS ont été récupérés à 1, 2, 5, 14, 21 et 28 jours puis analysés en LC/MS/MS. Les résultats de cette calibration sont disponibles en annexe (Tableau 29). Les 18 POCIS exposés ont été dopés en DIA-d5, afin d'étudier sa cinétique de désorption et vérifier son potentiel en tant que PRC. Trois cartouches sont préparées avec 200 mg de phase Oasis HLB dopée afin de déterminer la concentration initiale en PRC. Des échantillons ponctuels sont également prélevés tous les deux jours en moyenne afin de vérifier la concentration en pesticides dans l'eau d'exposition.

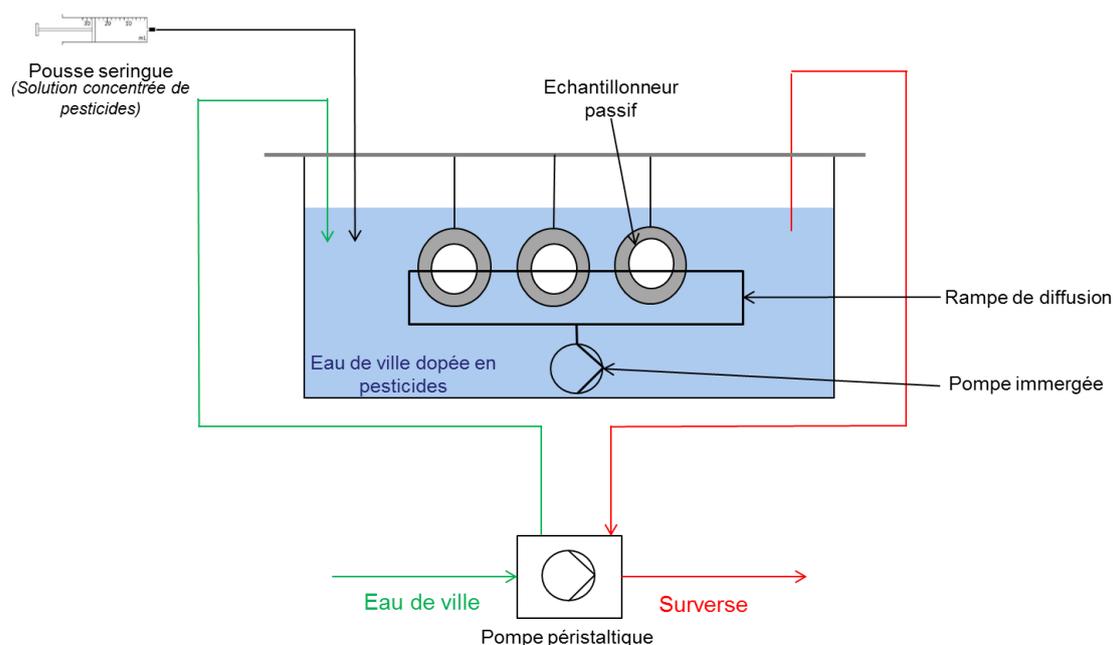


Figure 14. Schéma du dispositif utilisé pour la calibration des échantillonneurs passifs

### Détermination des coefficients de diffusion de la DGT

L'utilisation du dispositif DGT nécessite de connaître les coefficients de diffusion des éléments cibles à travers le gel pour revenir à la concentration de l'eau. Cette étape a été réalisée au laboratoire, selon le protocole décrit par Zhang and Davison (1999). Cette approche inclut l'utilisation d'une cellule de diffusion constituée de deux compartiments en Plexiglas d'un volume de 70 ml interconnectés grâce à une ouverture de 1,5 cm de diamètre, pouvant accueillir un gel de diffusion, seul ou en association avec une membrane (Figure 15). Le compartiment B contient une solution non dopée tandis que le compartiment A contient la même solution, dopée à  $5 \text{ mg L}^{-1}$  avec les éléments cibles. Deux types de solution ont été utilisés : la première est une solution de  $\text{NaNO}_3$  à  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , la seconde est une solution synthétique créée de façon à reproduire la force ionique mesurée dans l'eau de l'Auvézère (annexe 6). Les compartiments sont mis sous agitation à l'aide de 2 tiges à ailettes.

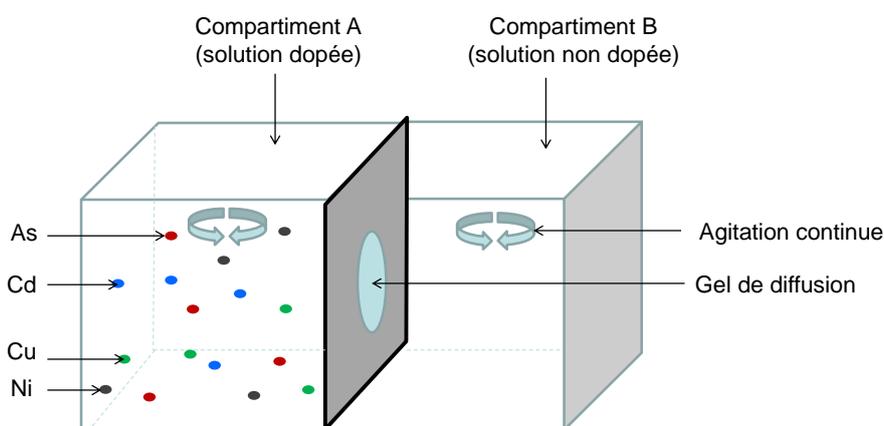


Figure 15. Schéma du dispositif utilisé pour la détermination des coefficients de diffusion des éléments trace dans le DGT

## Limites de quantification associées au POCIS

Contrairement à une technique classique (par ex. extraction d'échantillons d'eau sur phase solide), il est plus délicat de définir une limite de quantification fixe lorsque l'on s'intéresse à l'échantillonnage passif. En effet, cette limite dépend des performances analytiques des appareils de mesure du laboratoire (appareils de chromatographie liquide ou gazeuse essentiellement), mais aussi de l'affinité des molécules pour l'adsorbant, donc du  $k_u$ . Schématiquement, plus le  $k_u$  est élevé, plus la molécule s'accumule dans le POCIS, et plus la limite de quantification est basse (car le facteur de concentration augmente). D'autre part, cette limite de quantification diminue aussi lorsque la durée d'exposition du POCIS augmente. Une estimation des limites de quantification du POCIS est disponible en annexe (Tableau 29). Les LQ que nous avons obtenues varient entre 1 et 24 ng.L<sup>-1</sup>, mais la valeur de la LQ médiane est de 2 ng.L<sup>-1</sup>. Aussi, pour simplifier l'analyse des résultats tout en gardant une certaine marge de sécurité, il a été fixé une limite de quantification standard de 5 ng.L<sup>-1</sup> (soit 0,005 µg.L<sup>-1</sup>) pour la suite.

## Limites de quantification associées au DGT

Le système DGT présente des caractéristiques similaires à celles qui viennent d'être évoquées pour le POCIS en termes de définition des limites de quantification. Compte tenu des performances analytiques des appareils utilisés, des caractéristiques de diffusion des éléments dans le dispositif et de la durée d'exposition, des limites de quantification de 6,0 ; 0,2 ; 4,0 et 9,0 ng.L<sup>-1</sup> peuvent être établies pour As, Cd, Cu et Ni respectivement avec un dosage en ICP-MS à l'exception de l'As qui est quantifié en absorption atomique à four graphite. La limitation de ces performances dans le cadre d'une campagne de mesures sera discutée dans la partie « Robustesse des outils ».

## Systèmes de déploiement

Les POCIS sont exposés dans des cagettes ou des filets, face au courant, et protégés des débris charriés par les cours d'eau par un filet de protection. Les DGT sont fixés sur des supports en plastique, et protégés des débris charriés par les cours d'eau par un filet de protection (Figure 16). Ils sont positionnés parallèles au courant, toujours de manière à réduire la formation de biofilm. Une sonde de température Tinytag (Aquatic 2, Gemini Data Loggers, Royaume-Uni) est placée à proximité des échantillonneurs afin de relever la température de l'eau (1 mesure toutes les minutes).



Figure 16. Cagettes prêtes à être posées sur le terrain. Les POCIS sont positionnés face au courant tandis que les DGTs (sur le côté de la cagette) sont placés dans le sens parallèle au courant.

Le temps d'exposition est généralement de 14 jours. Les échantillonneurs sont exposés en exemplaire unique, en triplicats, ou en quintuplicats (Tableau 1 et Tableau 2) en fonction de l'objectif des expérimentations. Après exposition, les échantillonneurs sont transportés au laboratoire dans des glacières à 4°C puis démontés.

Pour chaque campagne, des blancs terrains correspondant à chaque type d'échantillonneur sont préparés. Ces blancs sont préparés et transportés sur le terrain dans les mêmes conditions que les systèmes exposés, puis ramenés au laboratoire et placés au réfrigérateur à 4 °C jusqu'à l'élyution (en même temps que les dispositifs exposés).

Des POCIS ont été posés et renouvelés tous les 14 jours environ, entre le 12 mars 2012 et le 17 décembre 2012 sur le PAT du Trec, et entre le 16 janvier 2012 et le 21 décembre 2014 sur le PAT de l'Auvézère. Généralement, un seul POCIS est exposé sur chacune des stations, sauf lors de l'installation du préleveur automatique avec l'exposition de réplicat ( $n=3$  à  $n=5$  selon les périodes), afin de pouvoir réaliser des tests statistiques pour comparer les deux mesures. En effet, l'un des objectifs de l'étude est d'évaluer la validité de la démarche PRC, appliquée dans différents contextes. La concentration en pesticides mesurée dans l'eau récoltée par le préleveur automatique sera donc utilisée comme référence.

Une des conditions nécessaires à l'application de la correction est que le taux de désorption du PRC ( $C_{\text{finale}}/C_{\text{initiale}}$ ) doit être compris entre 20 et 80 %. Au-delà de ces bornes, la correction n'est pas fiable. Le seul composé actuellement connu pour satisfaire ces exigences est la DIA, que nous avons donc utilisé pour cette étude en tant que PRC. La molécule est marquée au deutérium (DIA-d5) afin de la distinguer de celle présente dans le milieu naturel.

## Prélèvements asservis au temps (échantillonnage composite)

Deux préleveurs automatiques ont été installés, le premier sur le Trec (du 2 avril au 2 juillet 2012), le second au niveau de la station des Quatre Moulins sur l'Auvézère (du 10 avril au 2 juillet 2012 puis du 2 avril au 8 juillet 2014). Les échantillons récoltés (composite hebdomadaires avec le prélèvement de 50 mL par heure) ont été analysés pour les pesticides et les paramètres physico-chimiques. L'objectif était de comparer les concentrations intégrées mesurées par le POCIS, avec celles mesurées dans les échantillons issus du préleveur.

Une étude de stabilité des composés d'intérêt, menée sur une semaine, dans une eau naturelle et à température ambiante, est renseignée dans l'annexe 7.

## Prélèvements ponctuels d'eau

Des échantillons ponctuels d'eau ont été prélevés tous les 14 jours, aux mêmes dates que pour le renouvellement des POCIS. Ils ont servi à l'analyse des paramètres physico-chimiques. Sur le PAT de l'Auvézère, une analyse des pesticides et des éléments trace métalliques a également été effectuée sur ces prélèvements.

Au niveau du Trec à Longueville, des prélèvements ponctuels de 5 à 10 L d'eau ont été réalisés d'avril à juillet 2013. Les échantillons ont été filtrés afin de doser séparément la fraction particulaire (MES) et dissoute.

Les plannings des périodes de déploiement des POCIS et de collecte des échantillons ponctuels et/ou composites d'eau sont fournis dans les Tableau 1, Tableau 2 et Tableau 3 qui suivent.

Tableau 1. Plan d'échantillonnage réalisé sur le bassin versant du Trec-Canaule en 2012, 2013 et 2014

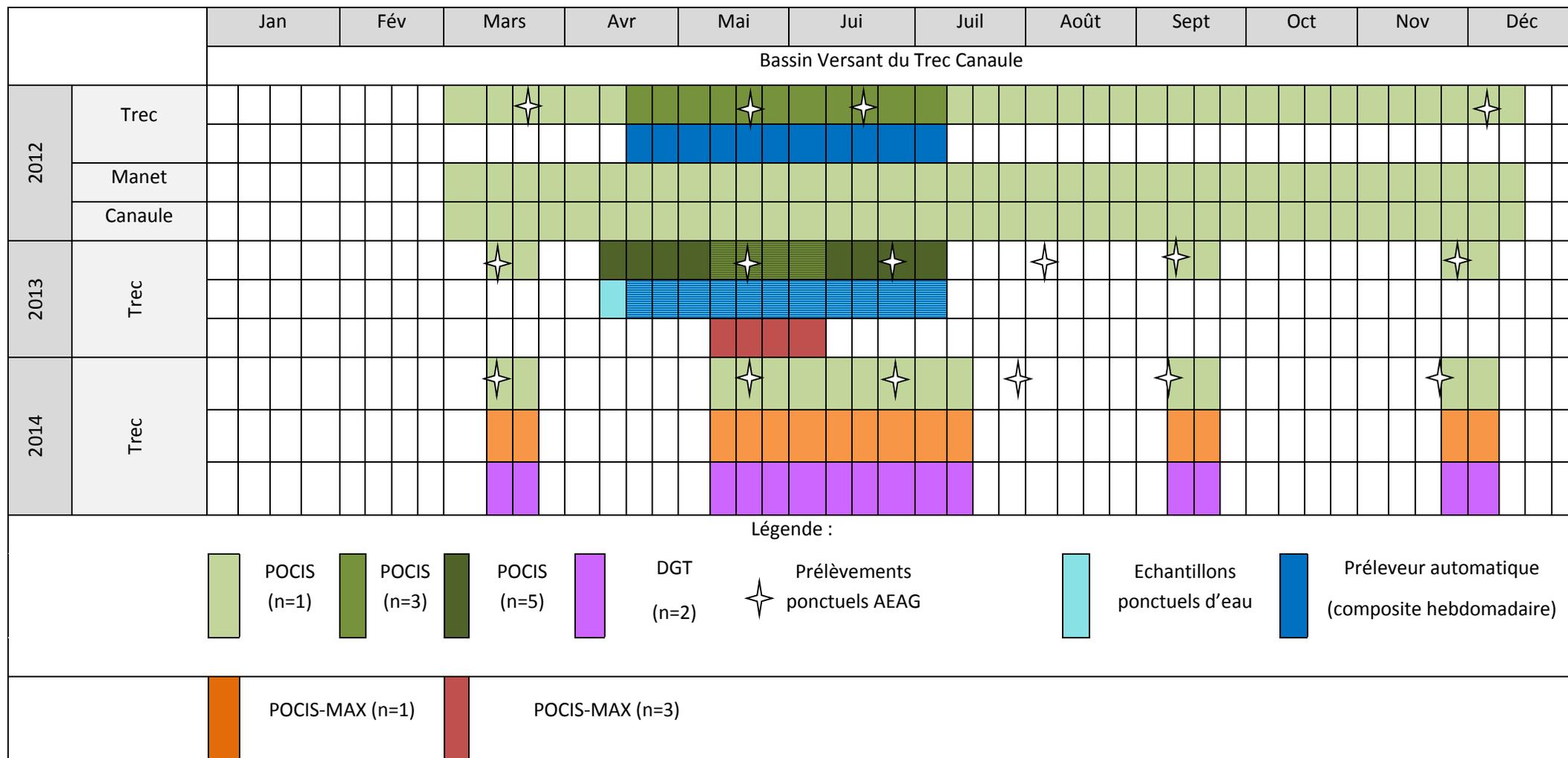


Tableau 2. Plan d'échantillonnage réalisé sur le bassin versant de l'Auvézère en 2012, 2013 et 2014

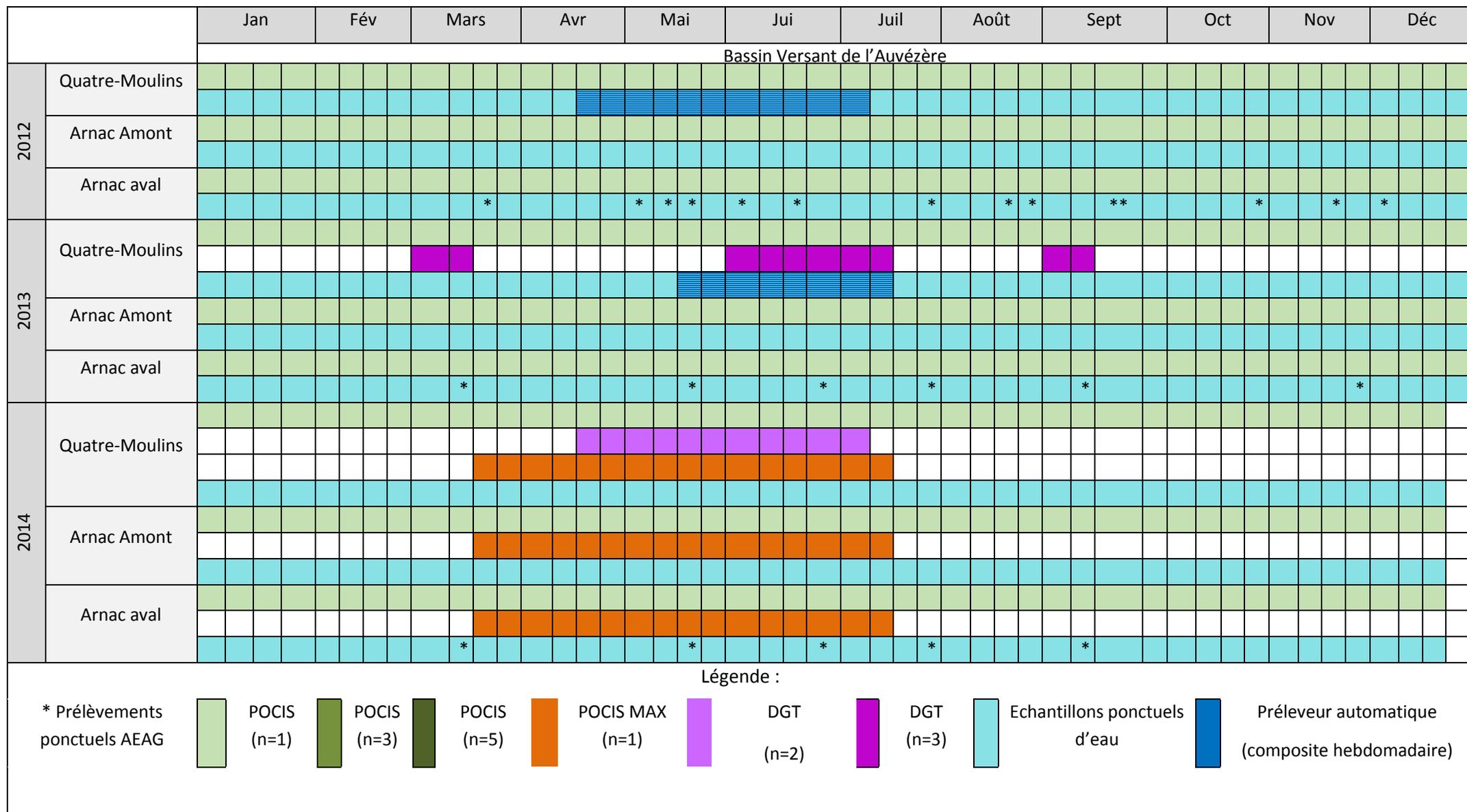
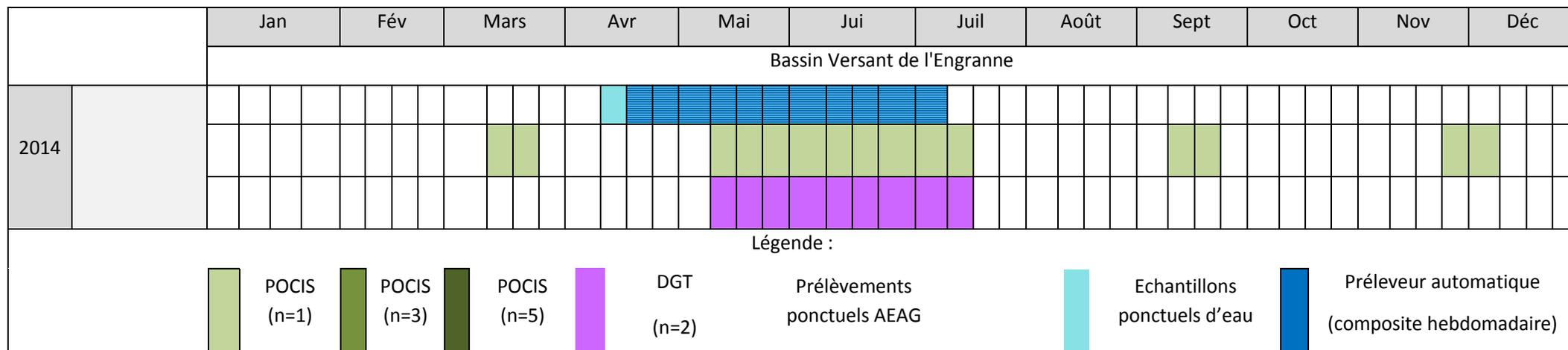


Tableau 3. Plan d'échantillonnage réalisé sur le bassin versant de l'Engranne en 2014





### III. Robustesse des outils

---

L'influence de certains paramètres environnementaux tels que la vitesse du courant, la température ou les (bio)salissures sur le  $R_s$  peuvent occasionner un biais sur la concentration mesurée si celle-ci n'est pas corrigée pour tenir compte de la variation des conditions d'exposition. Deux approches ont été proposées pour corriger ce biais, soit en réalisant un étalonnage directement *in situ*, ce qui pose des contraintes en termes de logistique (il est nécessaire d'obtenir en parallèle des données fiables dans les eaux, via un échantillonnage automatisé à haute fréquence, par exemple) et demeure site ou saison-dépendant (Harman et al. 2011c, Ibrahim et al. 2013, Kaserzon et al. 2014), soit en utilisant des composés de référence et de performance (Huckins et al. 2002). Cette approche PRC consiste à doper la phase réceptrice avec des composés absents du milieu (le plus souvent, on utilise des substances marquées avec des isotopes stables comme le deutérium), dont la désorption dans le milieu varie en fonction du temps et des facteurs environnementaux, de la façon symétrique à la cinétique d'accumulation des composés cibles (il est également fait mention d'échanges isotropes). Toutefois, la méconnaissance des mécanismes mis en jeu dans le cas du POCIS (adsorption puis diffusion à travers la membrane, diffusion à travers la macro et microporosité de la phase réceptrice et enfin adsorption sur les sites hydrophobe ou hydrophile de la phase Oasis HLB) rend cette démarche encore empirique à ce jour (Fauvelle et al. 2012, Harman et al. 2011a). Des interrogations subsistent notamment sur le domaine couvert par le PRC puisque jusqu'ici, seuls les composés très hydrophiles, ayant un  $\log K_{ow} \leq 1$ , ont tendance à se désorber au cours du temps (Belles et al. 2014b, Fauvelle et al. 2014, Mazzella et al. 2010). Or, si on se réfère aux méthodes et modèles actuellement appliquées pour des échantillonneurs passifs hydrophobes, il faudrait idéalement disposer de plusieurs PRC couvrant des gammes de polarité en adéquation avec celles des substances accumulées dans l'outil (dans le cas du POCIS, un domaine d'application avec  $\log K_{ow}=1$  à 4 étant maintenant admis (Harman et al. 2012, Morin et al. 2012)) afin de corriger l'influence des paramètres environnementaux et les biais associés, voire prédire les taux d'échantillonnage de familles de substances, comme cela peut se faire pour les HAP et PCB (Booij & Smedes 2010, Huckins et al. 2006).

L'influence des conditions environnementales sur les données délivrées par les échantillonneurs passifs pourrait représenter un frein à leur future utilisation dans le cadre réglementaire, car elle conditionne la dispersion de la donnée. Si le biais qui en résulte ne peut pas être corrigé par les deux approches citées précédemment, alors il est au moins nécessaire d'en connaître l'amplitude afin de définir un intervalle de confiance qui pourra être associé aux données acquises. En

Le deuxième verrou limitant l'utilisation des échantillonneurs passifs dans les réseaux de surveillance réglementaires, notamment dans le cadre de la DCE (UE, 2000) est la méconnaissance de la fraction échantillonnée. En effet, les NQE (UE, 2013) sont établies pour l'échantillon d'eau brute pour les composés organiques, alors qu'il est admis que la plupart des échantillonneurs passifs échantillonnent la fraction dissoute, ou labile des contaminants. Un travail a donc été engagé afin, d'une part, d'identifier la fraction échantillonnée par le POCIS, et d'autre part, proposer une démarche permettant la comparaison avec les NQE.

Dans le cas du DGT, la question de l'influence des conditions environnementales se pose différemment car cette influence est limitée par l'insertion d'un gel de diffusion entre la membrane et la phase réceptrice pour contrôler l'accumulation des éléments trace métalliques. Il est ainsi admis que l'effet de la vitesse du courant (et donc de la couche limite d'eau) sur l'accumulation des éléments trace métalliques peut être négligée dans les milieux faiblement agités. Toutefois, cette assertion doit être

vérifiée. Par ailleurs, le coefficient de diffusion est un paramètre clé indispensable au calcul de la concentration moyenne dans l'eau. La plupart des auteurs utilisent des valeurs de coefficients de diffusion extraites de la littérature. Ce choix peut avoir une influence sur les concentrations calculées, dans la mesure où ces valeurs extraites de la littérature ne tiennent pas compte de la composition du milieu d'exposition, ni de la formation possible de biofilm à la surface de la membrane. Le caractère négligeable ou non de ces paramètres conditionne donc la justesse des données délivrées par le dispositif.

## Dispersion et justesse des données associées au POCIS

A la suite de cet état de l'art bibliographique, il est notable que la grande majorité des études de caractérisation des outils d'échantillonnage intégratifs réalisent des déploiements (en laboratoire ou *in situ*) en réplicats (n=2, 3, 5); il est cependant regrettable d'observer que cette donnée de répétabilité est bien souvent masquée par la seule considération de moyennes. Lorsqu'elle est disponible celle-ci est extrêmement variable. Harman et al. (2009) mentionnent des coefficients de variation (C.V.) moins importants pour les outils de type SPMD que pour les POCIS, dont les C.V. étaient inférieurs à 30 %. Gunold et al. (2008) dans son étude de calibration de Chemcatcher rapporte une augmentation de la dispersion avec l'augmentation de la vitesse du courant. Ces observations sont en accord avec d'autres travaux antérieurs (Alvarez et al. 2004, Alvarez et al. 2005, Schäfer et al. 2008) qui rapportent des dispersions pouvant atteindre 150 %. Au contraire, certains travaux (Allan et al. 2009, Togola & Budzinski 2007), indiquent des variabilités beaucoup plus faibles de l'ordre de 20 %.

Tableau 4 : Coefficient de variation dans les couples de populations CPOCIS / Cpréleveur et CPOCIS-PRC / Cpréleveur et comparaison avec les C.V. d'une technique « classique » (Lissalde 2010).

Molécules	C.V.	C.V.	Nombre de dates	C.V. SPE (%)
	C <sub>POCIS</sub> (%)	C <sub>POCIS-PRC</sub> (%)		
Acétochlore	17,8	17,4	2	24
Métazachlore	10,6	25,3	1	19
Métolachlore	17	30,8	10	23
Total chloroacétanilides <sup>a</sup>	16,6	28,3	N/A	N/A
Atrazine	14,1	33,2	11	25
DEA	14	31,4	11	38
DET	14,6	33,5	11	19
DIA	14,8	30,8	11	32
Simazine	13,6	33,6	11	21
Terbuthylazine	14,4	61,3	1	15
Total triazines <sup>a</sup>	14,2	33	N/A	N/A
Total <sup>a</sup>	14,7	32,1	N/A	N/A

<sup>a</sup> Moyennes des coefficients de variation pondérées par le nombre de dates.

La connaissance de la répétabilité des outils d'échantillonnage *in situ* est primordiale dès lors que leur application dans des programmes de surveillance est envisagée tout aussi bien dans une optique de fiabilisation de la qualité des données que de rationalisation des coûts de la surveillance environnementale. Certaines réserves peuvent également être émises concernant la véracité de ces évaluations ; en effet les répétabilités estimées intègrent la répétabilité liée à l'échantillonneur passif lui-même mais aussi la répétabilité analytique. La contribution analytique dans cette estimation de la répétabilité est généralement non renseignée. Or comme cela a été récemment mis en évidence par des comparaisons interlaboratoires (Miège et al. 2012), la contribution de la part instrumentale est loin d'être négligeable (*e.g.* problèmes d'étalonnage des instruments révélés au moyen de contrôles qualité basés sur l'analyse de solutions de référence).

En reprenant les résultats d'une étude antérieure (Lissalde 2010, Mazzella et al. 2009), cofinancée par l'AEAG, des répliqués de POCIS avaient été exposés dans les eaux du Ruiné (Charente), pendant près de six mois, nous constatons une augmentation des coefficients de variation avec l'emploi d'un PRC. Toutefois, la répétabilité associée aux POCIS, même en considérant l'utilisation du PRC, demeure acceptable avec une répétabilité médiane de 33 % et globalement comparable à celle obtenue avec une technique classique telle que l'extraction en phase solide (SPE), celle-ci ayant été employée lors de l'analyse d'échantillons d'eau issus d'un préleveur automatique utilisé simultanément, sur le même site.

Tableau 5. Comparaison des données de dispersion entre deux essais interlaboratoires portant sur les échantillonneurs passifs (données POCIS et Chemcatchers) ou l'analyse classique d'échantillons d'eau.

Molécules	Essai interlaboratoires Aquaref (échantillonneurs passifs) (Miège et al. 2012)		Essai interlaboratoires SWIFT-WFD (échantillons d'eau naturelle dopée) (Ipolyi et al. 2007)	
	Moyenne robuste	Reproductibilité	Moyenne robuste	Reproductibilité
	$x \pm 1$ écart-type (ng.L <sup>-1</sup> )	(% CV)	$x \pm 1$ écart-type (ng.L <sup>-1</sup> )	(% CV)
Alachlore	1,8 ± 1,6	84	144 ± 52	36
Atrazine	6,7 ± 7,5	111	131 ± 32	24
Diuron	2,1 ± 0,8	36	152 ± 72	47
Isoproturon	0,4 ± 0,1	36	133 ± 44	33
Simazine	6,6 ± 5,7	87	136 ± 33	24

Plus généralement, on oublie souvent que l'étape d'échantillonnage est un élément primordial de l'ensemble du processus impliqué dans le suivi des contaminants dans les milieux naturels, et qu'une incertitude non négligeable s'y rattache. L'incertitude totale lors d'un prélèvement est généralement exprimée en fonction des variances liées à l'échantillonnage, puis l'analyse :

$$\text{Equation 12} \quad U_{total}^2 = U_{\text{échantillonnage}}^2 + U_{analyse}^2$$

Il est ainsi possible de déduire la part de la variabilité liée à l'échantillonnage, connaissant par ailleurs la variabilité liée à l'étape de traitement et d'analyse de l'échantillon en laboratoire :

$$\text{Equation 13} \quad \sigma_{\text{échantillonnage}} = \sqrt{\sigma_{Total}^2 + \sigma_{analyse}^2}$$

La variance de l'échantillonnage peut ensuite être décomposée en deux étapes dites primaire et secondaire :

$$\text{Equation 14} \quad U_{\text{échantillonnage}}^2 = U_{\text{échantillonnage primaire}}^2 + U_{\text{échantillonnage secondaire}}^2$$

L'incertitude primaire de l'échantillonnage dépend de sa fréquence, de la distribution spatiale des stations et du choix de la technique de prélèvement nécessaire pour fournir un échantillon représentatif de la masse d'eau surveillée, sur une durée donnée. L'incertitude secondaire est en lien avec le pré-traitement de l'échantillon (par exemple filtration, acidification, etc.), la contamination éventuelle, le transport et la conservation. L'essai interlaboratoires (EIL) Aquaref réalisé en 2010 (Miège et al. 2012) a permis d'obtenir des informations sur la reproductibilité de l'échantillonnage passif de différents contaminants, dont les pesticides polaires. La comparaison avec le même type de données issues d'un EIL « classique » montre une plus grande dispersion pour ce qui est de l'échantillonnage passif au moyen de POCIS et de Chemcatchers polaires (Tableau 5). Toutefois, il faut souligner que l'on ne considère pas les mêmes sources d'erreur dans les deux cas. En effet, l'incertitude primaire est souvent ignorée, voire inaccessible, dans le cas de l'échantillonnage ponctuel actif, les incertitudes étant abordées seulement au niveau de l'étape d'analyse, comme c'est le cas dans les résultats de l'EIL SWIFT-WFD (Tableau 5).

Les incertitudes secondaires associées à l'échantillonnage ponctuel ou intégré passif se différencient bien que certains facteurs soient communs. Les incertitudes liées à l'échantillonnage ponctuel sont davantage affectées par des facteurs tels que les pertes dues à l'adsorption dans les contenants ou l'équipement de filtration, des changements dans la spéciation après la collecte ou encore la dégradation lors du transport et du stockage. Concernant les échantillonneurs passifs, il est admis que les analytes piégés par la phase réceptrice sont mieux préservés de la dégradation. Ainsi, il est généralement observé une stabilité assez longue des analytes, notamment lors du transport et du stockage, nettement supérieure dans les dispositifs d'échantillonnage passif que dans des échantillons d'eau ponctuels. En revanche, l'absence significative de dégradation (photolyse, hydrolyse ou biodégradation) durant l'immersion des dispositifs n'est pas documentée dans la littérature, bien que cela puisse contribuer à l'incertitude. Lorsqu'on aborde l'analyse de traces, voire des ultratracés de polluants, l'échantillonnage ponctuel implique, d'un point de vue pratique, l'extraction de grands volumes d'eau pour assurer une limite de quantification satisfaisante. Ces étapes de préparation des échantillons (filtration, extraction, voire centrifugation pour les très grands volumes) peuvent être sujettes à diverses contaminations, contribuant ainsi à l'augmentation de l'incertitude sur les résultats. A ce niveau, si les précautions suffisantes sont respectées (*i.e.* réalisation d'un blanc de préparation et de déploiement *in situ*), les techniques d'échantillonnage passif peuvent se révéler bien plus pratiques afin de s'affranchir des problèmes de contamination. D'autre part, l'extraction de grands volumes peut représenter un défi analytique assez conséquent en termes d'effets matriciels, surtout dans le cas de matrices complexes riches en matière organique

et matières en suspension. Dans ce cas de figure, des étapes supplémentaires de purification sont à réaliser. Bien que les extraits de POCIS paraissent assez « propres » en général, les effets matriciels ne sont pas exclus pour autant et trop rarement évalués et par conséquent traités (e.g. étape de purification, dilution des extraits, etc.) (Jacquet et al. 2012, Lissalde et al. 2011, Sellin et al. 2009).

Concernant la justesse de la concentration mesurée, elle peut être évaluée en se rapportant à une mesure de référence fournie par exemple par un préleveur automatique asservi au temps, après avoir vérifié la stabilité des analytes dans les échantillons composites hebdomadaires (Annexe 7).

Equation 15 
$$Ecart\ relatif\ (\%) = \frac{\bar{C}_i - \bar{C}_{réf}}{\bar{C}_{réf}}$$

$\bar{C}_i$  étant la concentration de la technique d'échantillonnage *i* (ponctuel basse fréquence ou POCIS) et  $\bar{C}_{réf}$  la donnée intégrée correspondante fournie par le préleveur automatique. Comme évoqué auparavant, un biais sur la concentration pondérée dans le temps issue du POCIS (ou POCIS-MAX) peut se produire du fait des conditions environnementales (température, vitesse du courant,...), aussi par la suite, nous évaluerons l'apport de l'étalonnage *in situ*, puis de l'approche PRC afin de minimiser de tels biais.

### Evaluation de la démarche « étalonnage *in situ* »

Cette méthode consiste à réaliser l'étalonnage des échantillonneurs directement dans le milieu étudié. Les  $R_s$  *in situ* n'ont ainsi pas besoin d'être corrigés si les conditions d'étude ne changent pas. Cet étalonnage a été réalisé sur le Trec au printemps 2013 (Tableau 1).

Tableau 6. Données physico-chimiques (valeurs médianes).

Teneur en nitrate	21 mg.L <sup>-1</sup>
Teneur en MES	12 mg.L <sup>-1</sup>
COD	4,8 mg.L <sup>-1</sup>
Température	14,8 °C
pH	8,3
Conductivité	777 µS.cm <sup>-1</sup>
Vitesse courant	2-10 cm.s <sup>-1</sup>

La Figure 17 illustre les constantes cinétiques d'accumulation *in situ* obtenues pour quelques substances quantifiées dans les POCIS et dans les échantillons composites du préleveur automatique. En comparaison des  $k_u$  précédemment déterminés en laboratoire, les valeurs obtenues sur le terrain sont généralement proches, ce qui s'explique par des vitesses de courant relativement comparables (Tableau 6) par rapport aux conditions de laboratoire (environ 5-10 cm.s<sup>-1</sup>).

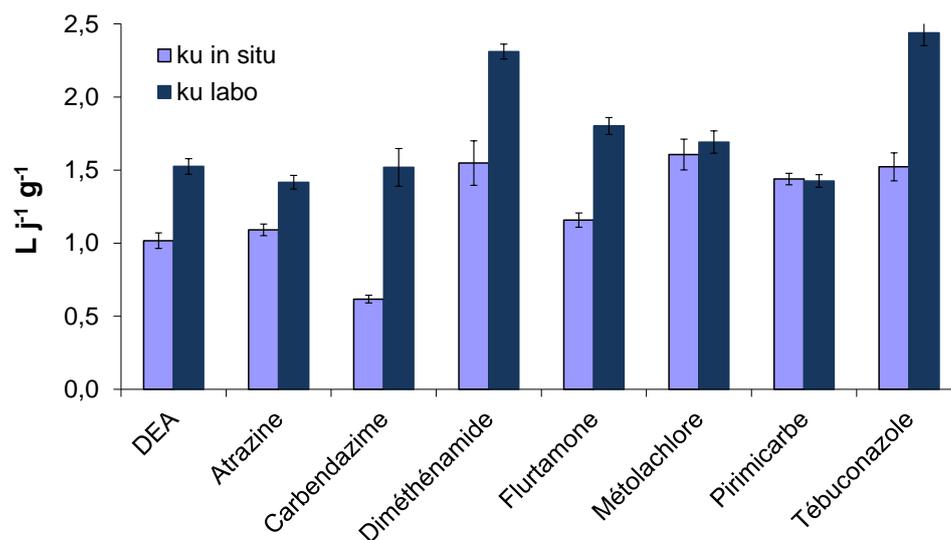


Figure 17. Constantes cinétiques d'accumulation déterminées *in situ* en 2013 et comparaison avec les constantes obtenues lors de la phase d'étalonnage en laboratoire préalable (Poulier et al. 2013).

On observe toutefois quelques écarts significatifs pour ce qui est de la DEA, puis carbendazime, diéméthénamide, flurtamone et tébuconazole dans une moindre mesure. Ceci peut être dû aux autres conditions environnementales, qui diffèrent légèrement. En effet, la température mesurée lors de l'étalonnage *in situ* est inférieure de 10°C à celle fixée en laboratoire. Pour des variations de température de cet ordre de grandeur, Harman et al. (2012) et Morin et al. (2012) mentionnent une variation moyenne des  $k_u$  d'un facteur 1,5, ce qui pourrait expliquer les différences observées. A noter toutefois, qu'il a été montré par ailleurs que la température avait un effet secondaire, et visiblement sans interaction, par rapport à l'agitation du milieu (Mazzella et al. 2013).

Par la suite, les  $k_u$  *in situ* obtenus ont été substitués dans l'Equation 3 pour revenir à la concentration moyenne dans l'eau à partir des quantités accumulées dans les POCIS exposés sur le terrain au printemps 2013.

### *Etalonnage in situ POCIS-MAX*

Tableau 7. Taux d'échantillonnages  $R_s$  déterminés lors de l'étalonnage *in situ*.

Herbicides	$R_s$ (L.j <sup>-1</sup> )
2,4-D	0,134
Bentazone	0,198
MCPA	0,232
Mésotrione	0,74
Métolachlore OA	0,62

Parallèlement à l'étalonnage des POCIS en 2013, nous avons mené celui des POCIS-MAX afin de juger de l'influence des conditions hydrodynamiques mais aussi de la physico-chimie du milieu, puisque

des interférences sont possibles avec la matière organique et les ions présents dans le milieu pour la conductivité et les teneurs en nitrates et COD).

Pour ce faire, 5 triplicats de POCIS-MAX ont été successivement retirés après 24 h, 48 h, 7 j, 13 j puis 27 j d'exposition. Les concentrations moyennes intégrées de référence ont été obtenues durant la même période grâce à un préleveur automatique.

Pour les quelques molécules étalonnées *in situ* (quantifiées simultanément dans les échantillonneurs passifs et les prélèvements d'eau intégrés hebdomadaires tout au long des 27 jours, on ne constate pas de différences significatives ( $p=0,01$ ) avec les données acquises précédemment (Tableau 30), sauf pour le MCPA et la mésotrione. Toutefois, les valeurs déterminées sur le terrain pour ces 2 substances demeurent légèrement plus élevées (+55 % environ) que celles étalonnées en laboratoire.

Les conditions hydrodynamiques étant comparables (milieux agités lors de l'étalonnage *in situ* ou en laboratoire) et les températures assez voisines, on en déduit dans ces conditions une influence *a priori* négligeable de la matière organique (COD d'environ 5 mg.L<sup>-1</sup>) en termes de compétition avec les analytes, lors du piégeage sur la phase réceptrice (résine échangeuse d'anions). En effet, selon les conditions rencontrées *in situ*, dans le cas de phénomènes compétitifs lors de l'adsorption, les taux d'échantillonnage auraient été significativement plus faibles que ceux déterminés préalablement en laboratoire.

### Comparaison de la dispersion des données issues de prélèvement ponctuels et de POCIS

Nous avons mené en 2013 une étude sur le Trec-Canaule (station du Trec à Longueville) afin de comparer la dispersion des données issues des deux techniques d'échantillonnage qui seront comparées par la suite en termes d'évaluation de la qualité des eaux. Pour ce faire, nous avons exposé des répliqués de POCIS (n=5) sur 4 périodes allant du 23 avril au 6 mai, puis du 6 au 14 mai, puis du 27 mai au 17 juin et enfin du 17 juin au 1<sup>er</sup> juillet (Tableau 8). Parallèlement, nous avons réalisé des échantillonnages ponctuels au moment de la pose et retrait de chaque série de POCIS, et utilisé un préleveur automatique afin d'avoir des échantillons moyennés hebdomadaires composites (pas de temps de prélèvement horaire).

Tableau 8. Périodes et plan d'échantillonnage réalisé au niveau du Trec à Longueville au printemps 2013.

		23-avr.	29-avr.	6-mai	14-mai	21-mai	27-mai	3-juin	10-juin	17-juin	24-juin	1-juil.
	POCIS											
Echantillons d'eau	Intégrés/composites											
	Ponctuels											

Afin d'évaluer la dispersion des données liée à la seule étape d'échantillonnage, nous avons utilisé l'Equation 13 et donc estimé la dispersion totale au cours du temps associée à la concentration moyenne calculée au final sur l'ensemble des 8 semaines de l'étude. Pour cela, nous avons adopté une démarche similaire à celle employée par Ort et al. (2010a) et ainsi pris en compte la variabilité liée à la fréquence d'échantillonnage, soit les 4 périodes décrites auparavant.

Afin de pouvoir comparer les données associées aux POCIS et les prélèvements ponctuels réalisés simultanément, nous avons normalisé chacune des concentrations estimées avec ces 2 techniques, pour chacune des 4 périodes, par la concentration moyenne fournie par une mesure de

référence (échantillonnage automatisé composite), sensée s'approcher au mieux de la concentration dans le milieu sur les mêmes durées. Durant ces périodes, nous avons disposé de suffisamment de données (avec l'ensemble des techniques d'échantillonnage) pour le métolachlore, le diméthanamide, le tébuconazole, la flurtamone, l'atrazine et l'imidaclopride.

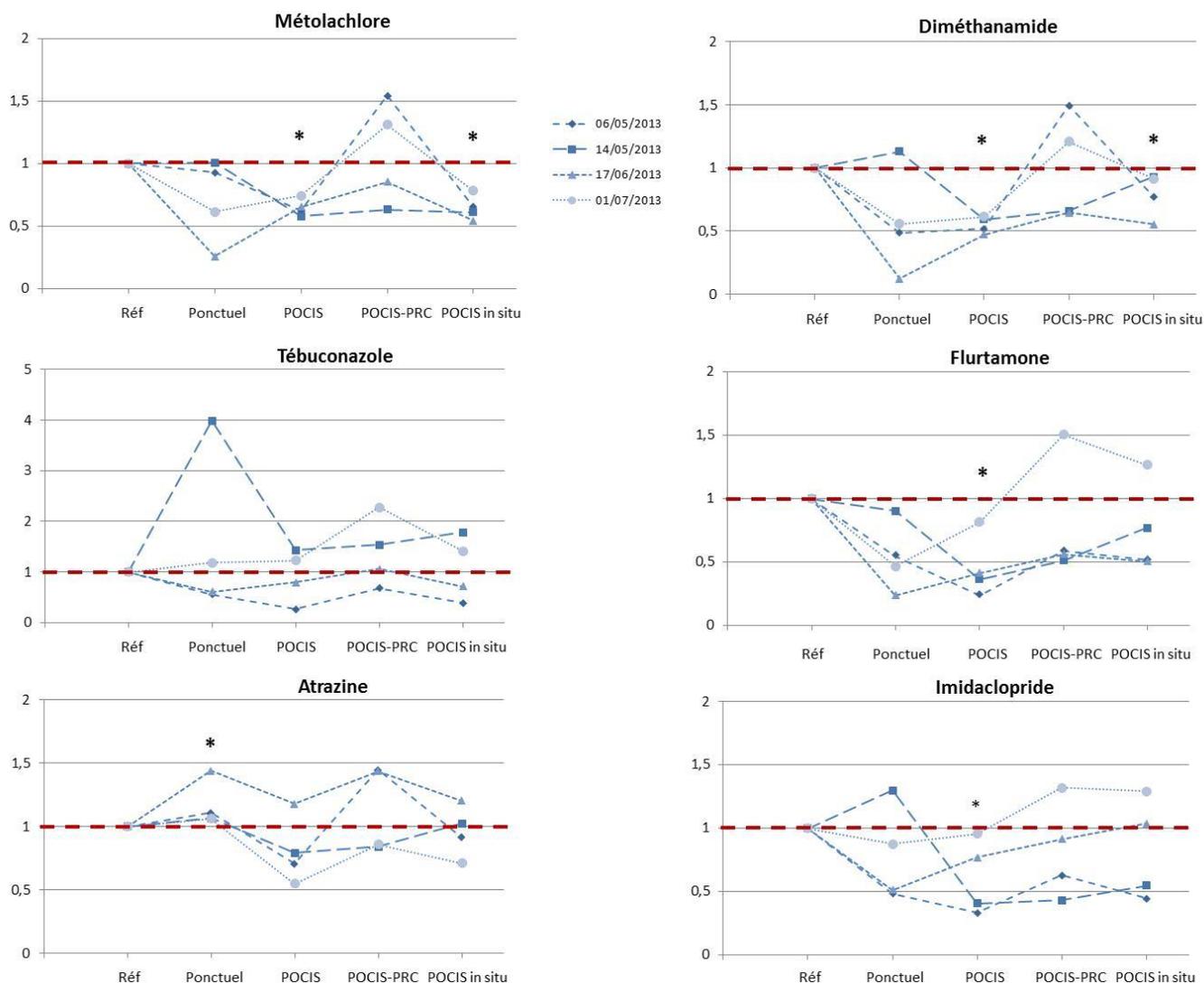


Figure 18. Dispersion des données associées aux prélèvements ponctuels, échantillonnage POCIS avec estimation des concentrations au moyen de  $R_s$  étalonné en laboratoire, correction avec le PRC, puis  $R_s$  étalonnés *in situ* (valeurs normalisées par rapport à la technique de référence, soit l'échantillonnage intégré composite réalisé aux mêmes périodes). \* Différence significative par rapport à la référence (Mann-Whitney,  $p < 0,05$ ).

On peut ainsi voir dans la Figure 18 la référence définie à 1, du fait de la normalisation, puis les écarts normalisés pour chaque période et en fonction des modes d'échantillonnage : ponctuels, POCIS avec ou sans prise en compte du PRC et enfin la données POCIS estimée au moyen des constantes d'étalonnage déterminée *in situ*, sur la même station mais avec des séries de POCIS indépendantes (Figure 17). A la lecture de ce type de représentation, on peut par exemple noter que la concentration moyenne en tébuconazole estimée avec l'échantillonnage ponctuel sur la période

du 6 au 14 mai est environ 4 fois plus élevée que la concentration moyenne obtenue avec le préleveur automatique, ce qui pourrait dans ce cas s'expliquer par le probable échantillonnage (ponctuel) d'un pic de contamination survenu sur cette période.

L'estimation de la dispersion totale ( $\sigma_{\text{TOTAL}}$ ), exprimée avec un coefficient de variation (%), est obtenue à partir des écarts normalisés pour chaque mode d'échantillonnage. La dispersion liée à l'analyse est estimée d'une part au moyen des réplicats réalisés lors de l'extraction SPE des eaux (nécessaire au calcul des rendements, puis estimation des concentrations dans les eaux), puis d'autre part, lors de l'analyse des réplicats de POCIS exposés *in situ* (on fait l'hypothèse d'une exposition homogène des réplicats exposés dans la même masse d'eau sur la même durée). Il est important de noter que la dispersion analytique prise en compte ici est basée principalement sur de la fidélité intermédiaire (par ex. différents opérateurs lors de la détermination des rendements SPE), alors que la dispersion totale, et a fortiori celle liée à l'échantillonnage, comprend une composante temporelle avec un milieu variable d'une période à une autre, il s'agit donc plutôt de reproductibilité dans ce cas. Connaissant ces 2 types dispersion, nous avons ensuite déduit et estimé la part liée à l'échantillonnage. Nous nous sommes également intéressés au biais en calculant les écarts relatifs (Equation 15). L'ensemble des coefficients de variation et écarts-relatifs sont reportés dans le Tableau 9. La variabilité liée à l'échantillonnage dans le cas des prélèvements ponctuels est comprise en 8 et 102 %, avec une médiane de 48 % (toutes molécules confondues). En considérant un facteur d'élargissement  $k=2$ , la dispersion liée au mode d'échantillonnage ponctuel est ainsi voisin de 100 % pour au moins la moitié des substances étudiées (Tableau 9). En comparaison avec les données issues des POCIS (avec ou sans correction PRC), le maximum de dispersion (due à l'échantillonnage uniquement) est observé avec une valeur de 51 % et la médiane est de 26-27 % (correction PRC ou calibration *in situ*) ou 30 % (sans PRC). En considérant le même facteur d'élargissement, la variabilité liée à la technique d'échantillonnage passif est donc proche de 60 %, soit significativement inférieure à ce que l'on peut obtenir avec un échantillonnage ponctuel suivant une fréquence hebdomadaire/bimensuelle. Si on s'intéresse à la dispersion analytique, on constate qu'elle est dans l'ensemble faible pour le traitement des échantillons ponctuels (médiane de 13 %, maximum de 19 %) et des POCIS sans correction avec le PRC (médiane 32 %, maximum 37 %), ce qui reste en accord avec les observations antérieures, lors de déploiement de POCIS au niveau du Ruiné (Tableau 4). La contribution de variabilité analytique augmente légèrement avec la considération du PRC (médiane 31 %, maximum de 44 %), ce qui s'expliquerait par l'erreur associée au dosage de composé, en plus de celles associée aux analytes présents dans le milieu échantillonné.

*Ainsi, il ressortirait que pour réduire la dispersion liée à l'échantillonnage passif, il faudrait en premier lieu apporter plus d'attention au dosage des extraits des POCIS, puis à celui du PRC, lorsqu'on l'utilise pour apporter une correction aux données acquises. A l'inverse, dans le cas de l'échantillonnage ponctuel, il apparaîtrait que la principale contribution soit liée au mode d'échantillonnage en lui-même, très probablement à sa fréquence hebdomadaire/bimensuelle dans ce cas. Il est donc envisageable d'obtenir une dispersion totale encore plus forte en réduisant davantage la fréquence. Il serait donc intéressant de réaliser ultérieurement une approche comparable en comparant des échantillonnages selon une fréquence (ponctuels) et durée (POCIS) mensuelles, soit le pas de temps le plus court employé dans le cadre des réseaux de surveillance.*

Tableau 9. Concentrations moyennes, écarts relatifs et coefficients de variation (CV) pour 6 substances quantifiées au niveau du Trec à Longueville au printemps 2013. Comparaison entre échantillonnage intégré composite, ponctuel et passif au moyen de POCIS (estimation des concentrations respectivement au moyen de R<sub>s</sub> étalonnés en laboratoire, correction avec le PRC, puis R<sub>s</sub> étalonnés *in situ*).

	Métolachlore					Tébuconazole					Flurtamone				
	Concentrations moyenne (ng.L <sup>-1</sup> ) <sup>f</sup>	Ecart relatif	CV (total)	CV (analyse)	CV (éch)	Concentrations moyennes (ng.L <sup>-1</sup> ) <sup>f</sup>	Ecart relatif	CV (total)	CV (analyse)	CV (éch)	Concentrations moyenne (ng.L <sup>-1</sup> ) <sup>f</sup>	Ecart relatif	CV (total)	CV (analyse)	CV (éch)
Intégrés <sup>a</sup>	860	-	-	19%	-	15	-	-	11%	-	16	-	-	6%	-
Ponctuels <sup>b</sup>	429	-50%	49%	19%	45%	12	-22%	103%	11%	102%	5	-68%	52%	6%	52%
POCIS <sup>c</sup>	571	-33% *	11%	30%	N.D.	12	-18%	56%	28%	48%	7	-58% *	55%	34%	43%
POCIS PRC <sup>d</sup>	893	4%	38%	29%	25%	19	27%	50%	43%	26%	11	-32%	60%	32%	51%
POCIS <i>ku insitu</i> <sup>e</sup>	536	-38% *	16%	30%	N.D.	13	-15%	59%	31%	50%	10	-36%	47%	30%	36%
	Atrazine					Imidaclopride					Diméthénamide				
	Concentrations moyenne (ng.L <sup>-1</sup> ) <sup>f</sup>	Ecart relatif	CV (total)	CV (analyse)	CV (éch)	Concentrations moyennes (ng.L <sup>-1</sup> ) <sup>f</sup>	Ecart relatif	CV (total)	CV (analyse)	CV (éch)	Concentrations moyenne (ng.L <sup>-1</sup> ) <sup>f</sup>	Ecart relatif	CV (total)	CV (analyse)	CV (éch)
Intégrés <sup>a</sup>	21	-	-	14%	-	13	-	-	15%	-	55	-	-	11%	-
Ponctuels <sup>b</sup>	26	22% *	16%	14%	8%	9	-32%	48%	15%	46%	19	-66%	69%	11%	68%
POCIS <sup>c</sup>	17	-21%	33%	21%	26%	7	-45% *	48%	34%	34%	28	-48% *	12%	37%	N.D.
POCIS PRC <sup>d</sup>	24	13%	30%	25%	17%	10	-26%	47%	28%	38%	50	-9%	42%	44%	N.D.
POCIS <i>ku insitu</i> <sup>e</sup>	20	-5%	21%	21%	4%	10	-26%	48%	34%	34%	38	-31% *	22%	36%	N.D.

<sup>a</sup> Echantillons composites, préleveur automatique à pas de temps horaire ; <sup>b</sup> 4 prélèvements ponctuels réalisés au cours de l'exposition de chaque série de POCIS et prélèvement des échantillons composites.

Données des séries de POCIS respectivement obtenues avec <sup>c</sup> R<sub>s</sub> étalonnés en laboratoire, <sup>d</sup> R<sub>s</sub> corrigés avec l'élimination du PRC, <sup>e</sup> R<sub>s</sub> obtenus lors de l'étalonnage *in situ* réalisé parallèlement.

<sup>f</sup> Concentrations moyennes et écart-relatifs estimés à partir des périodes d'exposition communes des POCIS (23/04-14/05, puis 27/05-01/07) et de prélèvements intégrés ou ponctuels.

N.D. : non déterminé, indique que la variabilité liée à l'échantillonnage est négligeable par rapport à celle de l'analyse

En termes de justesse, pour ce qui est de l'échantillonnage ponctuel, seule la concentration moyenne en atrazine est significativement différente, mais l'écart-relatif n'étant que de 22 %, la différence est plutôt attribuable à une très faible variabilité temporelle des concentrations dans le milieu pour un tel composé, puisqu'il n'est a priori plus utilisé au niveau du bassin versant du Trec (le ratio Atrazine/DEA étant inférieur à 1 pour les données disponibles depuis 2008, soit la mise en place du PAT). A l'inverse, l'écart de concentration moyenne observé pour le diméthénamide n'est pas significatif alors qu'il est de -66 % en valeur relative. L'absence de différence significative dans ce cas est liée à la dispersion assez forte par ailleurs (69 %). Il est donc important de considérer ces deux facteurs (justesse au regard de la dispersion) en termes d'estimation de la concentration moyenne.

L'écart entre les données issues des POCIS est généralement significatif (4 composés sur 6) et on note une tendance à la sous-estimation (médiane de -39 %) de la concentration moyenne dans le milieu, pour l'ensemble des composés. L'utilisation de constantes d'étalonnage déterminées *in situ* réduit à la fois le nombre de différences significatives (2 composés sur 6) et la sous-estimation de la concentration moyenne (médiane de -28 %). Comme attendu, l'obtention de constantes cinétique (ou taux d'échantillonnage) sur le même site et avec des conditions physiques représentatives du milieu améliore la justesse de la mesure (Harman et al. 2011c, Ibrahim et al. 2013). Quant à l'approche PRC, elle aboutit dans ce cas à aucune différence significative, quelle que soit la substance. Comme indiqué précédemment, la dispersion totale augmente légèrement avec son utilisation, ce qui favorise en partie à l'absence de différences significatives. Toutefois, il est à noter que le biais médian est réduit à 19 % dans ce cas.

*Ainsi, en d'autres termes, l'incertitude de la donnée associée au POCIS est principalement impactée par le biais, celui-ci étant généralement expliqué par les différences en termes de conditions environnementales (vitesse de courant, température) alors qu'avec l'utilisation d'une approche PRC, le biais devient plus faible alors que la dispersion augmente légèrement. Une piste envisageable afin de réduire cette dispersion pourrait être d'avoir recours à plusieurs PRC, à l'image de ce qui est réalisé pour les échantillonneurs passifs hydrophobes.*

## *Intégration de la dynamique temporelle de la contamination avec le POCIS*

Afin d'évaluer l'apport des propriétés intégratives d'un échantillonneur passif tel que le POCIS, notamment par rapport à la dynamique de la contamination dans les milieux aquatiques, une campagne additionnelle a été réalisée en 2015 en utilisant cette fois-ci un échantillonnage composite à plus haute fréquence, apportant une résolution temporelle plus élevée. Le préleveur automatique a été paramétré afin d'obtenir des échantillons composites (prélèvement horaire) moyennés sur des périodes successives de 12 h. Ceci a permis de mettre en évidence des pics de contamination en métolachlore et flurtamone survenus vers les 19-20 avril, puis du 26 au 27 avril (Figure 20). Les pics étant probablement expliqués par 2 épisodes pluvieux, avec des précipitations cumulées de 30 mm, durant les mêmes périodes. Parallèlement, des répliqués de POCIS (n=4) ont été exposés sur des périodes successives de 12 et 14 jours et des prélèvements ponctuels ont été réalisés lors de poses et retraits des dispositifs, soit les 8 et 20 avril, puis le 4 mai 2015. Les concentrations moyennes sur l'ensemble de la période (8 avril-4 mai) ont été estimées au moyen des 3 techniques d'échantillonnage.

Pour ce qui est du métolachlore, les concentrations moyennes respectives des échantillons composites et ponctuels étaient de  $0,832 \mu\text{g.L}^{-1}$  et  $0,930 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Le POCIS exposés du 8 au 20 avril a donné une estimation de  $0,585 \mu\text{g.L}^{-1}$ , puis de  $0,763 \mu\text{g.L}^{-1}$  du 20 avril au 4 mai. Bien que la concentration moyenne mensuelle obtenue avec les 3 prélèvements ponctuels soit proche de que l'on peut obtenir au moyen de l'échantillonnage automatisé composite ou intégratif (POCIS), on constate que pour les 2 pics de contamination ayant eu lieu, seul le pic du 19 avril a été échantillonné. Ainsi, le résultat est fortement dépendant de l'instant du prélèvement car, si cet échantillonnage ponctuel avait été par exemple réalisé dans un délai de 24 h seulement, la concentration estimée sur la même durée aurait été très différente avec environ  $0,4-0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Parallèlement, les POCIS (données sans correction avec le PRC) ont intégré dans tous les cas les 2 événements et nous obtenons à une estimation de  $0,680 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour l'ensemble des 26 jours de l'étude. Il en résulte un écart relatif de -18 % seulement, celui-ci n'étant pas significativement différent de la donnée de référence (moyenne de l'ensemble des échantillons composites) en considérant les dispersions précédemment définies (valeur médiane de  $\pm 41$  % pour la variabilité totale associée au POCIS sans correction).

Dans le cas de la flurtamone, nous observons des concentrations moyennes de  $0,033 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour les échantillons composites et  $0,110 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour les 3 prélèvements ponctuels. Les POCIS exposés du 8 au 20 avril ont fourni des concentrations moyennes de  $0,038 \mu\text{g.L}^{-1}$ , puis de  $0,029 \mu\text{g.L}^{-1}$  du 20 avril au 4 mai. On a cette fois-ci une surestimation de la concentration moyenne (près d'un facteur 3) sur l'ensemble de la période de 26 jours au moyen des 3 prélèvements ponctuels, ce qui est probablement dû à la surreprésentation du pic de contamination survenant le 20 avril. Un tel résultat montre à nouveau la variabilité temporelle de la contamination par les pesticides qui peut être appréhendée de façon aléatoire par des prélèvements ponctuels réalisés avec une fréquence trop faible au regard de la dynamique associée à un hydrosystème (transfert rapide des pesticides, débits variant rapidement suite à des épisodes pluvieux et/ou périodes d'application).



Figure 19. Dynamique de la contamination au niveau du Trec à Longueville et comparaison entre les concentrations moyennes associées à l'échantillonnage automatisé (composites 12 h) et ponctuels, puis concentrations intégrées au moyen de POCIS exposés sur 2 périodes successives de 12 et 14 jours (campagne additionnelle avril 2015).

Enfin, l'atrazine illustre un comportement assez différent des autres composés avec une concentration relativement stable dans le milieu (il en était de même pour ses métabolites, la DEA et la DIA). Ainsi, les concentrations moyennes associées aux échantillons composites et ponctuels sont voisines avec respectivement  $0,22 \mu\text{g.L}^{-1}$  et  $0,25 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Il a été montré auparavant, durant la campagne 2013, que le coefficient de variation lié à l'échantillonnage ponctuel n'était que 8 %, signe d'une faible variabilité temporelle et a priori expliqué par le fait qu'il s'agit d'un bruit de fond pour ce qui est de la détection de l'atrazine au niveau du bassin versant du Trec-Canale. La concentration intégrée par le POCIS est par ailleurs assez proche des deux autres techniques employées ( $0,18 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Dans ce cas de figure, on pourrait raisonnablement penser que le prélèvement ponctuel, même avec une fréquence d'échantillonnage réduite (i.e. 6 prélèvements par an, comme pratiqué dans le cadre du réseau Phyto de l'Agence), aboutirait à une estimation assez représentative de l'exposition moyenne.

A noter enfin que les vitesses du courant auxquelles ont été soumis les POCIS durant cette campagne étaient suffisamment élevées ( $25 \pm 12 \text{ cm.s}^{-1}$ ) pour s'affranchir de l'effet de la couche limite, en théorie (Alvarez et al. 2007, Li et al. 2010, Mazzella et al. 2010). Ceci expliquerait le fait que les données non corrigées étaient dans l'ensemble assez proches des concentrations moyennes fournies par l'échantillonnage de référence.

*Pour l'ensemble de ces 3 composés étudiés en 2015, on a ainsi montré que l'échantillonnage ponctuel pouvait surreprésenter certains évènements avec l'échantillonnage de pics de contamination (l'inverse pouvant se produire également, bien que non constaté ici), aboutissant à un défaut de représentativité temporelle, puis une estimation de la concentration moyenne biaisée sur une période donnée. Les échantillonneurs passifs, dont le POCIS, intègre l'ensemble des évènements, en plus de la « ligne de base de la contamination », ce qui apparaîtrait comme plus fiable en termes d'estimation de la concentration moyenne et comparaison avec les NQE-MA par la suite. La capacité à intégrer des pics de contamination été renseignée partiellement en laboratoire (Gale 1998, Mazzella et al. 2008, Shaw & Mueller 2009), aussi il s'agit des premiers résultats de ce type obtenus in situ. D'autre part, le POCIS produisant une concentration pondérée dans le temps, il ne sera jamais en mesure de fournir des informations sur l'amplitude d'un (ou des) pic(s) de contamination, ce qui impliquerait de recourir également aux prélèvements ponctuels si on se réfère au rapportage DCE, et la comparaison avec les seuils des NQE-CMA en plus des NQE-MA. Cette possible application pour le rapportage DCE étant par ailleurs soumise à une comparabilité entre la fraction actuellement analysé (eau brute) et celle échantillonné par le POCIS (dissous et partiellement colloïdal), ce que nous avons étudié également.*

## Fraction échantillonnée au niveau du Trec-Canaule

Lors de la campagne de printemps 2013 (Tableau 8), nous avons également analysé les pesticides potentiellement adsorbés sur les MES, ce qui a permis d'accéder à la fraction particulaire en plus du dissous (la somme des concentrations associées aux 2 fractions aboutissant à la concentration totale dans l'eau brute).

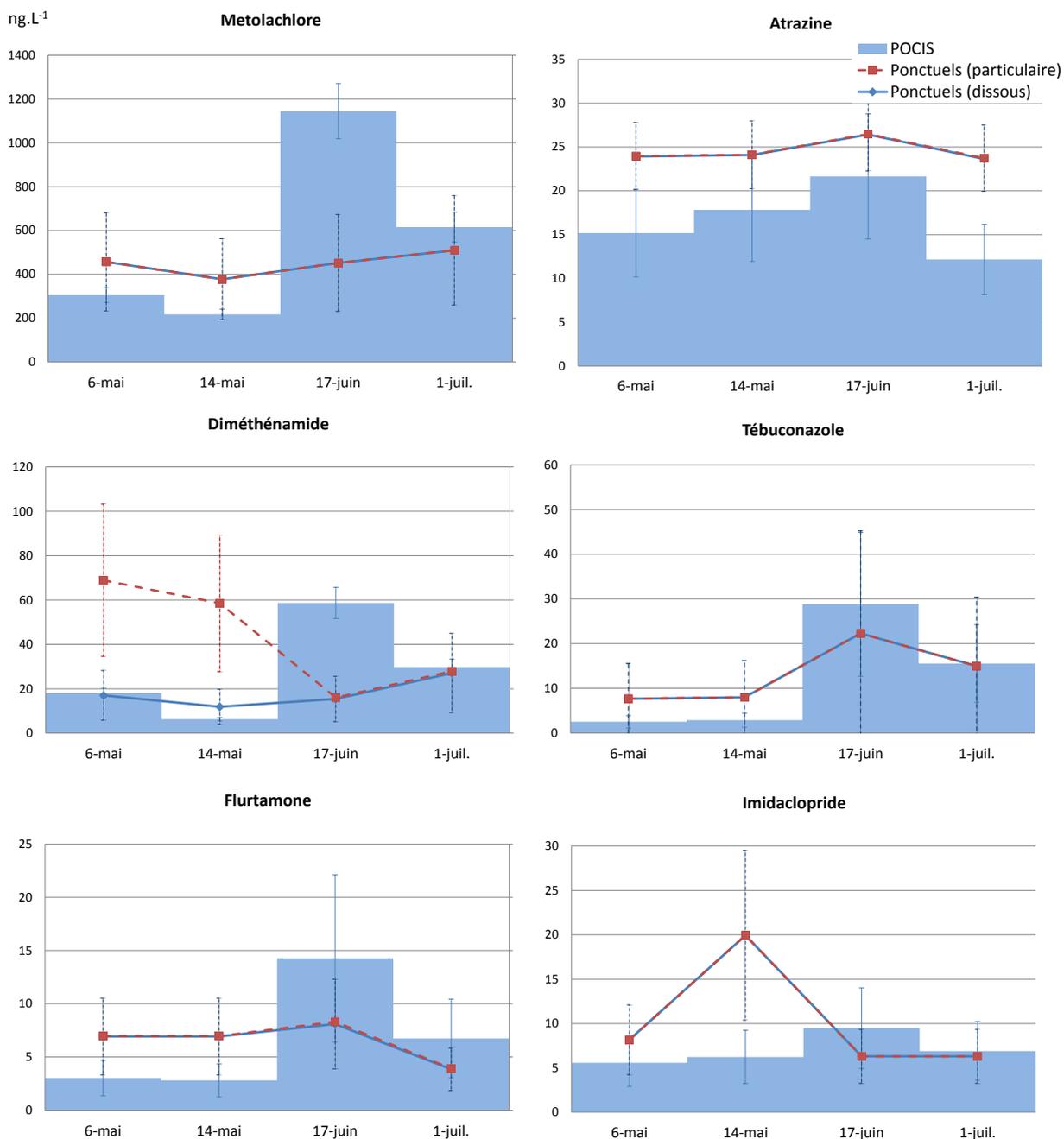


Figure 20. Comparaison des résultats obtenus des POCIS avec ceux issus des prélèvements ponctuels (fréquence hebdomadaire, analyse de la fraction dissoute et particulaire) (Gery 2013)

Dans la Figure 20, nous avons représenté les concentrations moyennes obtenues sur chacune des 4 périodes au moyen des POCIS, puis comparé avec la moyenne des 2 prélèvements ponctuels encadrant la date de pose et retrait de chaque série de POCIS. Les points bleus correspondent à l'analyse du dissous, les rouges à la fraction particulaire, les concentrations mesurées dans les 2 compartiments se cumulant pour une même date. Ainsi, lorsque les points indiquent la même valeur, cela signifie que la contribution de la fraction particulaire est faible, voire négligeable au regard du dissous. A noter par ailleurs qu'il est délicat de réaliser un dosage représentatif de la fraction particulaire dans des échantillons composites, les MES prélevées sur une période hebdomadaire sédimentent dans le contenant du préleveur et les composés au sein de cette matrice peuvent dès lors subir une biodégradation (par ex.  $DT_{50}$  moyenne de 21 jours pour le métolachlor<sup>1</sup>) qui altérerait l'intégrité de l'échantillon. De plus, nous nous plaçons dans une optique de comparaison avec les conditions de surveillance réglementaire, qui est opérée sur des échantillons ponctuels d'eau. Les barres d'erreur reportées sont celles déterminées auparavant (Tableau 9) pour les POCIS (non corrigé avec le PRC) et les prélèvements ponctuels (approximation d'une dispersion totale comparable pour les deux compartiments car, bien que la variabilité au cours du temps lié au seul échantillonnage des MES soit de 39 %, les teneurs en MES demeurent basses avec un maximum de 20 mg.L<sup>-1</sup>; Tableau 10).

Tableau 10. Taux de MES dans les échantillons ponctuels et variabilité.

Dates	23/04-06/05	06/05-14/05	27/05-17/06	17/06-01/07	Moyenne	écart-type	CV
MES <sup>a</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	12	8	12	20	13	5	39%

<sup>a</sup> Concentration moyenne à partir de 2 prélèvements en début et fin de période d'échantillonnage.

Dans le cas de l'atrazine, on a généralement observé une concordance acceptable entre les données POCIS et ponctuel dissous et total, signe d'une part de la faible influence des conditions environnementales/biais des taux d'échantillonnage et, d'autre part, d'une faible contribution des MES (< 1 % par rapport au dosage du dissous). Concernant le métolachlore, l'imidaclopride, le tébuconazole et la flurtamone, on a constaté quelques différences entre le POCIS et le dosage des prélèvements ponctuels (par ex. période du 27 mai au 17 juin), alors qu'il n'y a pas d'écart entre les données du dissous et du total. De tels écarts s'expliqueraient par la variabilité temporelle liée à chacun des modes d'échantillonnage, comme discuté auparavant. Le diméthénamide se distingue par une contribution non négligeable des MES (représente environ 27 % du dosage total, en moyenne), puisque les données POCIS et dissous demeurent comparables à chaque date par ailleurs. Le diméthénamide est un herbicide relativement polaire ( $\log K_{ow}=1,9^2$ ) et modérément mobile ( $\log K_{foc}=2,32$ ) qui, à l'instar de l'atrazine (caractéristiques physico-chimiques voisines), devrait avoir peu d'affinité avec la fraction particulaire. Le taux de carbone organique particulaire (COP), par rapport au carbone organique total, était relativement variable sur la même période de l'étude ( $5,6 \pm 7,1$  %) mais les dates présentant les valeurs les plus élevées (5,3 à 19,5 %) n'étaient pas corrélées avec les pics de diméthénamide observés dans la fraction particulaire. D'autre part, comme le métolachlore, également une chloroacétanilide néanmoins plus hydrophobe ( $\log K_{ow}=3,42$ ), le diméthénamide est peu persistant dans les sols ( $DT_{50}=7-23$  jours<sup>1</sup>), aussi l'apport de cette substance via les MES au

<sup>1</sup> <http://www.agritox.anses.fr/>

<sup>2</sup> <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/>

moment des échantillonnages ponctuels pourrait davantage s'expliquer par une application récente, précédant un transfert rapide en lien avec les épisodes de pluie et de crues observés durant la même période.

*Ainsi, sur la base de ces résultats, le POCIS échantillonne la fraction dissoute et partiellement colloïdale (car filtration à 0,7 µm en général pour les échantillons d'eau) et pourrait constituer un proxy acceptable de l'exposition des milieux aquatiques aux pesticides modérément polaires, supposés être majoritairement présents dans la phase dissoute lors de prélèvements ponctuels (ce qui est le cas de l'ensemble des composés retrouvés dans cette étude, hormis le diméthénamide pour quelques dates).*

## Identification du biais environnemental : DGT

### *Contamination des dispositifs et limite de quantification*

Les métaux étant des composés ubiquistes, il est très difficile de s'affranchir de leur présence lors de la manipulation des échantillonneurs. La sensibilité lors d'un déploiement de dispositifs peut donc être limitée par la contamination des dispositifs. Cette contamination peut avoir lieu lors de la fabrication de la phase fixante, qui est réalisée au laboratoire, ou bien lors du montage/démontage des dispositifs. Il est important d'évaluer cette contamination car la limite de quantification associée au dispositif et donc ses performances analytiques en dépendent.

Pour quantifier la contamination initiale due au processus de fabrication, un lot de phases a été préparé puis directement élué en quintuplicats. Afin de limiter la contamination liée à la fabrication, le protocole inclue la préparation en salle blanche (limitation de la contamination apportée par l'air ambiant) ainsi qu'un protocole de décontamination du matériel poussé (HNO<sub>3</sub> 10 % puis HNO<sub>3</sub> suprapur 2 %). La quantification de la contamination liée au montage/démontage des DGT a été réalisée à partir de « blancs terrain » utilisés lors de 7 campagnes de déploiement sur l'Auvezère effectuées en 2013 puis en 2014 lors de 6 campagnes de déploiement sur l'Auvezère et 4 sur le Trec. Ces « blancs terrain » correspondent à des dispositifs montés en laboratoire, amenés sur site mais non déployés en rivière puis ramenés en laboratoire et démontés après 2 semaines (stockage à 4°C) en même temps que les dispositifs déployés en rivière.

Tableau 11. Limites de quantification en éléments labiles liées à l'analyse seule (LQ « analytique »), la fabrication plus l'analyse (LQ « fabrication ») ou le processus complet (fabrication, analyse, montage/démontage ; LQ « rivière ») pour un période d'exposition de 2 semaines.

Unité (ng.L <sup>-1</sup> )	As	Cd	Cu	Ni
LQ « analytique »	6	0,2	4	9
LQ « fabrication »	6	0,9	14	19
LQ « rivière » 2013	6	0,9	700	19
LQ « rivière » 2014	6	30	900	1000

A partir du niveau de contamination moyen des différents éluats, il a été déterminé une limite de quantification (moyenne plus 10 fois l'écart type) pour le milieu d'exposition (**Error! Reference source not found.**). Ces limites correspondent à la concentration minimale d'éléments labiles dans le milieu qui est nécessaire pour être distinguée de la contamination dans le cas d'une exposition de 2 semaines. La limite « analytique » ne considère que la contamination liée à l'analyse, la limite « fabrication » considère en plus la contamination apportée lors de la fabrication de la phase fixante et la limite « rivière » considère en plus la contamination lors du montage/démontage soit le processus complet.

Le faible écart (facteur 2 à 4,5) entre la LQ « analytique » et la LQ « fabrication » montre que, bien que la procédure de fabrication puisse être améliorée, cela ne modifiera pas l'ordre de grandeur de sensibilité. Pour l'As, aucun écart n'a été retrouvé entre les LQ « fabrication » et « rivière ». En revanche, une contamination conséquente liée au montage/démontage des systèmes a été trouvée pour Cu (en 2013 et 2014) et pour Cd et Ni (en 2014 uniquement). Ces composés étant fréquemment étudiés au laboratoire, ce résultat montre qu'une contamination extérieure est susceptible d'impacter la sensibilité de la méthode et donc de limiter le domaine d'applicabilité de l'outil pour des systèmes faiblement contaminés. Le cas de l'As montre quant à lui que, avec des précautions suffisantes et un environnement relativement « propre », la procédure de manipulation des dispositifs peut ne pas limiter la sensibilité de la méthode.

*Ce type de contamination étant probablement reliée à l'activité du laboratoire et variable dans le temps, la LQ « rivière » doit être évaluée régulièrement pour chaque entité chargée du montage/démontage des dispositifs. Ainsi, l'utilisation systématique de blancs terrains semble nécessaire afin d'éliminer à posteriori les concentrations non distinguables de la contamination. De plus, l'utilisation de matériel dédié combinée à une formation des manipulateurs aux procédures de décontamination semble indispensable pour garantir une sensibilité de la méthode compatible avec des milieux faiblement contaminés (dizaine de ng.L<sup>-1</sup>).*

## Choix du coefficient de diffusion

La conversion de la masse accumulée en concentration d'exposition nécessite l'emploi d'un coefficient de diffusion  $D_g$  déterminé en laboratoire. Des biais de quantification peuvent alors apparaître si ce coefficient de diffusion est altéré par les conditions de déploiement dans le milieu. Ainsi, ces coefficients de diffusion ont été mesurés en laboratoire dans diverses conditions.

### 1) Composition du milieu

Une modification du coefficient de diffusion a été observée dans le cas de déploiements dans des milieux à faible force ionique ( $I < 10^{-3} M$ ; (Warnken et al. 2005). Le Trec et l'Engranne présentent des minéralisations importantes en rapport avec la géologie sédimentaire du secteur (conductivités de l'ordre de  $700 \mu S.cm^{-1}$ ) et ne sont pas concernés par ce problème. Cependant, l'Auvezère est un cours d'eau peu minéralisé (conductivités de l'ordre de  $100 \mu S.cm^{-1}$ ) compte tenu de son contexte géologique cristallin et présente une force ionique de l'ordre de  $10^{-3} M$ . Le coefficient de diffusion des éléments étudiés a donc été mesuré dans une solution synthétique mimant la composition moyenne de l'Auvezère (Annexe 6). Les valeurs obtenues ne montrent pas de différence significative avec la valeur théorique (Figure 21).

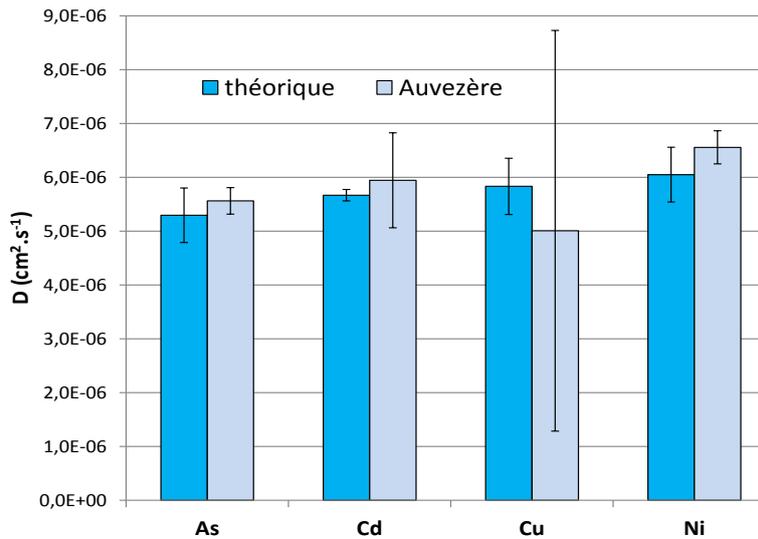


Figure 21 : coefficients de diffusion (à 25°C) théoriques et mesurés dans une solution mimant la composition de l'Auvezère

*Dans le cadre de l'étude menée, les coefficients de diffusion théoriques peuvent donc être utilisés. Néanmoins, dans le cas particulier de l'étude de milieux faiblement minéralisés plus critiques que l'Auvezère, e.g. têtes de bassin versant sur socle cristallin peu impactées par l'Homme, cette mesure de coefficient de diffusion reste une vérification préalable pertinente.*

## 2) Présence d'une membrane filtrante

De manière courante, il est postulé que le coefficient de diffusion n'est pas modifié par la présence d'une membrane filtrante devant le dispositif. Cette hypothèse n'a été validée que par une seule étude pour des filtres en polysulfone (Sally et al. 2006) alors qu'elle a été invalidée pour des filtres en polycarbonate (Uher et al. 2012b). Dans le cas de l'étude menée, des filtres en acétate de cellulose sont utilisés et les coefficients correspondants ont été déterminés (Figure 22).

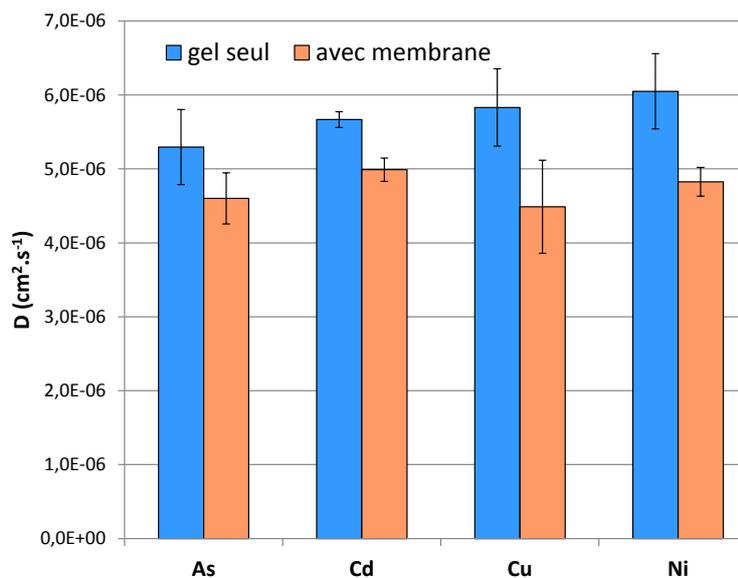


Figure 22 : coefficients de diffusion (à 25°C) dans un gel seul et un gel recouvert d'une membrane filtrante en acétate de cellulose.

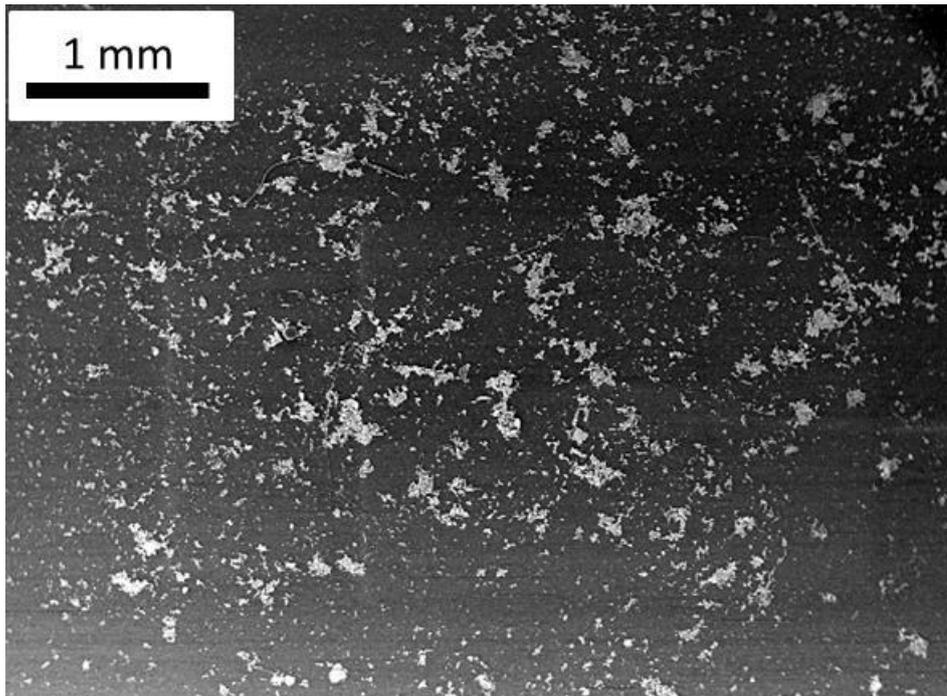
En présence de la membrane filtrante, la valeur du coefficient de diffusion est plus faible. Seule la diminution pour As n'est pas statistiquement significative. Si la présence de la membrane n'est pas considérée, il en résulte une sous-estimation de la concentration d'exposition de 13%, 12%, 23% et 20% pour As, Cd, Cu et Ni respectivement.

*Ces résultats montrent que considérer la présence de la membrane filtrante permet d'améliorer la détermination de la concentration d'exposition. A terme, l'établissement d'une table de coefficients de diffusion pour différents éléments et différentes membranes serait intéressant dans cet objectif.*

### 3) Influence des salissures

Au cours de leur déploiement en rivière, des particules biotiques (biofilm) et abiotique (MES) se déposent sur les membranes des dispositifs (Figure 23a).

(a)



(b)

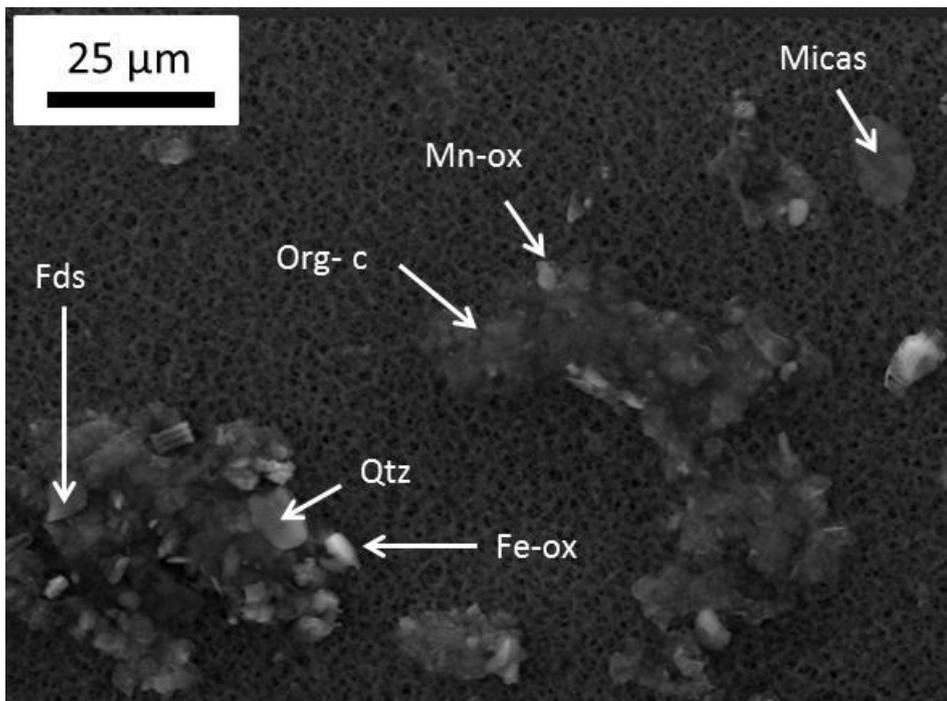


Figure 23 : (a) vue au microscope électronique d'une membrane après 15 jours d'exposition dans l'Auvézère (b) zoom sur les salissures composées de biofilm et de particules minérales

Afin d'évaluer son potentiel impact sur la diffusion des éléments, des mesures de coefficient de diffusion ont été réalisées en présence de membrane présentant des salissures après 15 jours d'immersion dans l'Auvézère (Figure 24).

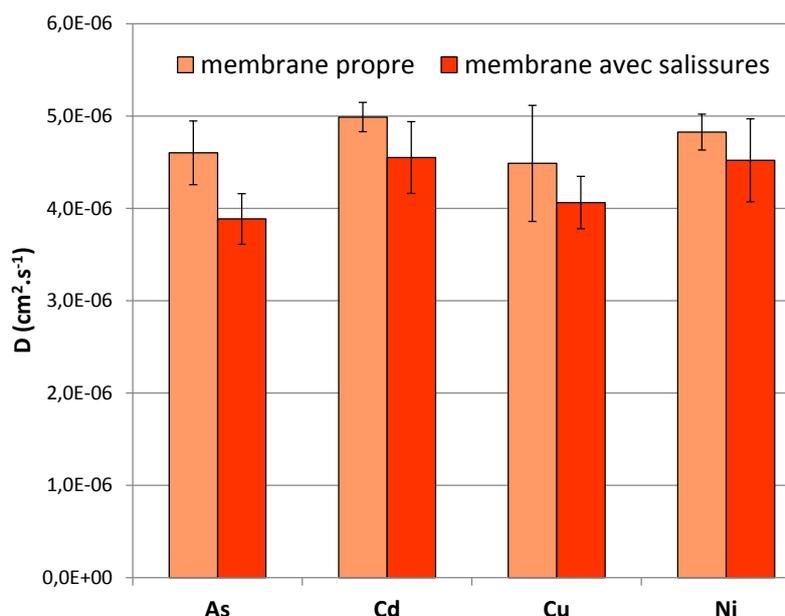


Figure 24 : Coefficients de diffusion (à 25°C) en présence d'une membrane propre ou d'une membrane présentant des salissures après exposition en rivière.

Aucune différence significative n'est observée entre les coefficients de diffusion mesurés en présence d'une membrane propre ou présentant des salissures. Dans le cadre de cette étude, la diffusion des éléments n'est pas altérée par l'accumulation de salissures sur la membrane lors de l'exposition en rivière et l'utilisation des coefficients de diffusion déterminés sur membrane propre n'engendrera pas de biais de quantification.

Il faut cependant remarquer que les salissures déposées contiennent des phases susceptibles d'interagir avec les éléments étudiés comme des oxydes de Fe, Mn et Ti (Figure 23b). Ainsi, *une altération de la diffusion des éléments reste parfaitement envisageable dans des conditions plus favorables aux dépôts de salissures minérales et au développement d'un biofilm. Ces conditions peuvent correspondre à :*

- des qualités d'eau similaires à l'Auvezère mais des temps de déploiement plus longs (mois) ou des températures plus élevées (> 15°C)
- des cours d'eau avec des teneurs plus importantes en MES (>20 mg.L<sup>-1</sup>) ou en matière organique (COD > 10 mg.L<sup>-1</sup>).

Une étude dédiée à cette problématique devrait permettre d'identifier les typologies de cours d'eau susceptible de correspondre à ces cas et ainsi établir une procédure de correction du biais engendré.

### *Importance de la couche limite d'eau*

La mesure de l'épaisseur de la couche limite d'eau a été entreprise pour 2 déploiements différents (Tableau 12).

Tableau 12 : Epaisseur médiane (1<sup>er</sup> et 3<sup>ème</sup> quartile) de la couche limite d'eau et vitesse du courant (V) mesurée ponctuellement pendant le déploiement.

	Déploiement 1	Déploiement 2
Epaisseur de la couche limite d'eau (mm)	0,14 (0.11-0.17)	1.15 (1.05-1.25)
V (cm.s <sup>-1</sup> )	24 ; 12 ; 11	8 ; 8

Au cours du premier déploiement, une épaisseur de 0,14 mm est enregistrée. Elle correspond à un ordre de grandeur couramment admis pour des milieux agités (Scally et al. 2006, Uher et al. 2013, Warnken et al. 2006). Une telle épaisseur reste relativement négligeable et n'engendre pas de biais significatif dans la quantification des concentrations d'exposition (Davison & Zhang 2012, Uher et al. 2013). La valeur retrouvée lors du 2<sup>ème</sup> déploiement (1,15 mm) est plus surprenante car elle se rapproche de l'épaisseur retrouvée dans un milieu non agité (1,5 mm ; (Warnken et al. 2006)) alors que l'agitation du milieu reste significative ( $v = 8 \text{ cm.s}^{-1}$ ). Il est probable que la manière dont les systèmes DGT sont déployés dans le milieu (Figure 16) affecte l'écoulement de l'eau devant le dispositif et augmente l'épaisseur de la couche limite. L'augmentation de l'épaisseur de la couche limite à 1,15 mm conduit à une sous-estimation de la concentration d'exposition de 40%. Cette sous-estimation monte à 50% pour une épaisseur de 1,5 mm.

*Ces résultats montrent que, tant qu'une procédure de déploiement conciliant protection et écoulement de l'eau devant le dispositif DGT n'est pas établie, l'interprétation de variation de concentration d'exposition inférieure à un facteur 2 doit être réalisée avec précautions.*

## IV. Apport de l'échantillonnage passif pour la production de connaissance

### Composés majoritaires et fréquences de détection sur le BV Trec-Canaule

Tableau 13. Concentrations médianes et maximales ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) des substances quantifiées au moins une fois durant les mois d'avril à juillet 2012-2014, dans les prélèvements ponctuels de l'Agence et les POCIS.

Unité ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )		Atrazine		Atrazine		Diméthénamide	Métolachlore	Tébuconazole
		Atrazine	Azoxystrobine	déisopropyl	déséthyl			
POCIS	Médiane	0,014	0,006	0,011	0,031	0,026	0,273	0,016
	Max	0,052	0,017	0,015	0,092	0,059	1,625	0,061
AEAG	Médiane	0,031	N.D. <sup>a</sup>	0,021	0,065	0,028	0,280	0,071
	Max	0,040	N.D. <sup>a</sup>	0,050	0,120	0,060	18,600	0,100

<sup>a</sup> Non détecté sur cette période.

Pour ce qui est des pesticides neutres, qui entrent dans le domaine d'application du POCIS (Alvarez et al. 2007, Harman et al. 2012, Mazzella et al. 2007, Morin et al. 2012), qu'il s'agisse des données issues des prélèvements ponctuels (Figure 26) ou intégrées fournies par les POCIS (Figure 27), on constate une saisonnalité assez marquée avec des pics de contamination durant le printemps-début de l'été (avril à juillet). Ces pics sont essentiellement associés à la quantification du métolachlore, ce qui serait caractéristique de traitements herbicides (en post levée) du maïs et du tournesol, ce type de cultures étant prédominantes sur le bassin-versant pour cette période de l'année. Comme souligné dans le rapport d'étape (Poulier et al. 2013), ces pics de contamination sont généralement consécutifs à un épisode pluvieux et un probable transfert par ruissèlement, ce qui est de nouveau le cas en 2014 avec de fortes précipitations observées à la fin du mois de mai (**Error! Reference source not found.**).

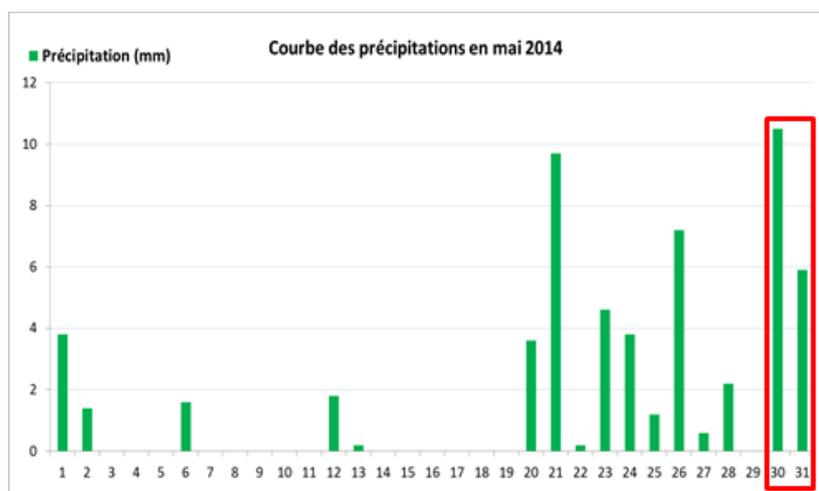


Figure 25. Précipitations à Marmande en Mai 2014 (Source : Infoclimat).

Pour le même type d'usage, on retrouve également une autre chloroacétanilide, le diméthénamide, à des concentrations bien plus faibles sur la même période (Tableau 13). Viennent ensuite l'atrazine et ses métabolites (DEA et DIA) dont la détection est essentiellement attribuable à un bruit de fond résiduel. Enfin, on retrouve quelques fongicides comme le tébuconazole, généralement à l'état de trace, puis l'azoxystrobine dont les concentrations augmentent légèrement par la suite, en été-début d'automne (jusqu'à 0,066 µg.L<sup>-1</sup> dans les échantillonnages réalisés en septembre au moyen de POCIS).

Tableau 14. Taux de quantification (%) obtenus pour les mêmes fréquences d'échantillonnage annuelles, au moyen de prélèvements ponctuels et de POCIS/POCIS-MAX. Comparaison des taux de quantification et nombre total de substances quantifiées durant les campagnes 2012 à 2014 (2014 uniquement pour les POCIS-MAX).

Substances communes <sup>1</sup>	AEAG			POCIS (et POCIS-MAX en 2014)		
	2012	2013	2014	2012	2013	2014
<i>Nombre de dates comparées</i>	4	5	5	4	5	5
Acétochlore	25	0	0	50	20	0
Alachlore	0	0	0	0	20	0
Atrazine	50	20	33	100	80	100
Azoxystrobine	0	20	17	0	0	60
Carbendazime	0	0	33	0	20	40
Chlortoluron	25	0	0	75	0	0
Cyproconazole	0	0	0	0	0	20
DEA	100	80	100	100	60	100
DIA	25	60	0	100	60	40
Diméthénamide	25	20	17	50	40	20
Dimétomorphe	0	0	0	0	20	40
Diuron	0	0	0	25	0	0
Imidaclopride	25	0	0	75	60	100
Isoproturon	25	0	17	0	0	40
Linuron	0	0	0	0	0	40
Métazachlore	25	0	0	0	0	0
Métolachlore	100	80	100	100	80	80
Simazine	0	0	0	0	0	20
Tébuconazole	50	20	33	75	40	60
2,4-D <sup>2</sup>			50			83
Bentazone <sup>2</sup>			50			100
Dicamba <sup>2</sup>			17			100
Dichlorprop <sup>2</sup>			17			33
MCPA <sup>2</sup>			17			50
Nicosulfuron <sup>2</sup>			33			50
Σ substances quantifiées au moins 1 fois par an	11	7	14	10	11	20

<sup>1</sup> Substances recherchées communément (analyse) et quantifiées au moins une fois par une des deux techniques d'échantillonnage, en 2012, 2013 ou 2014.

<sup>2</sup> Substances recherchées uniquement en 2014 au moyen de POCIS-MAX.

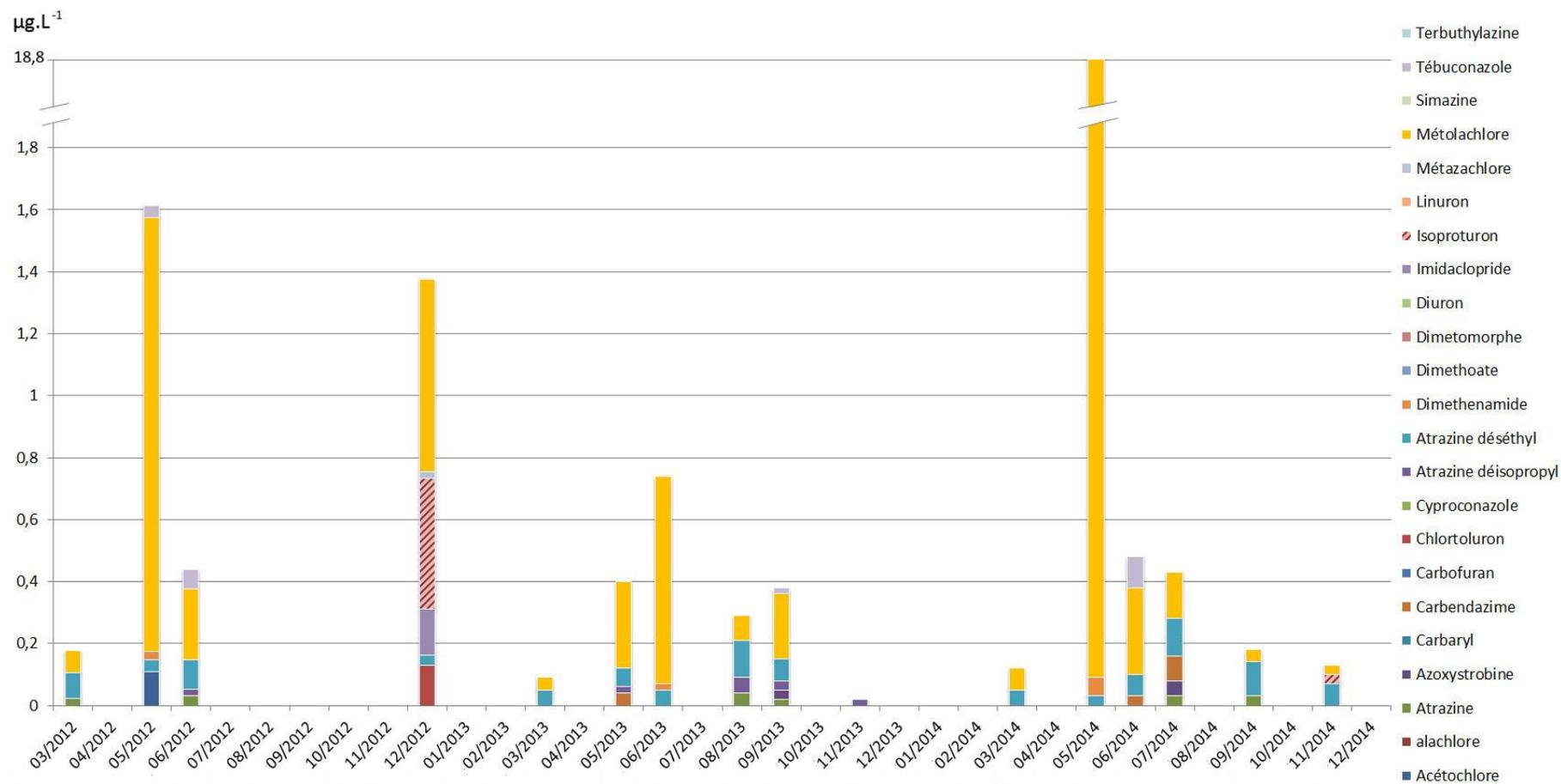


Figure 26. Suivi de la contamination en pesticides neutres sur la station du Trec à Longueville de 2012 à 2014, au moyen de prélèvements ponctuels (RCS et réseau Phyto de l'AEAG).

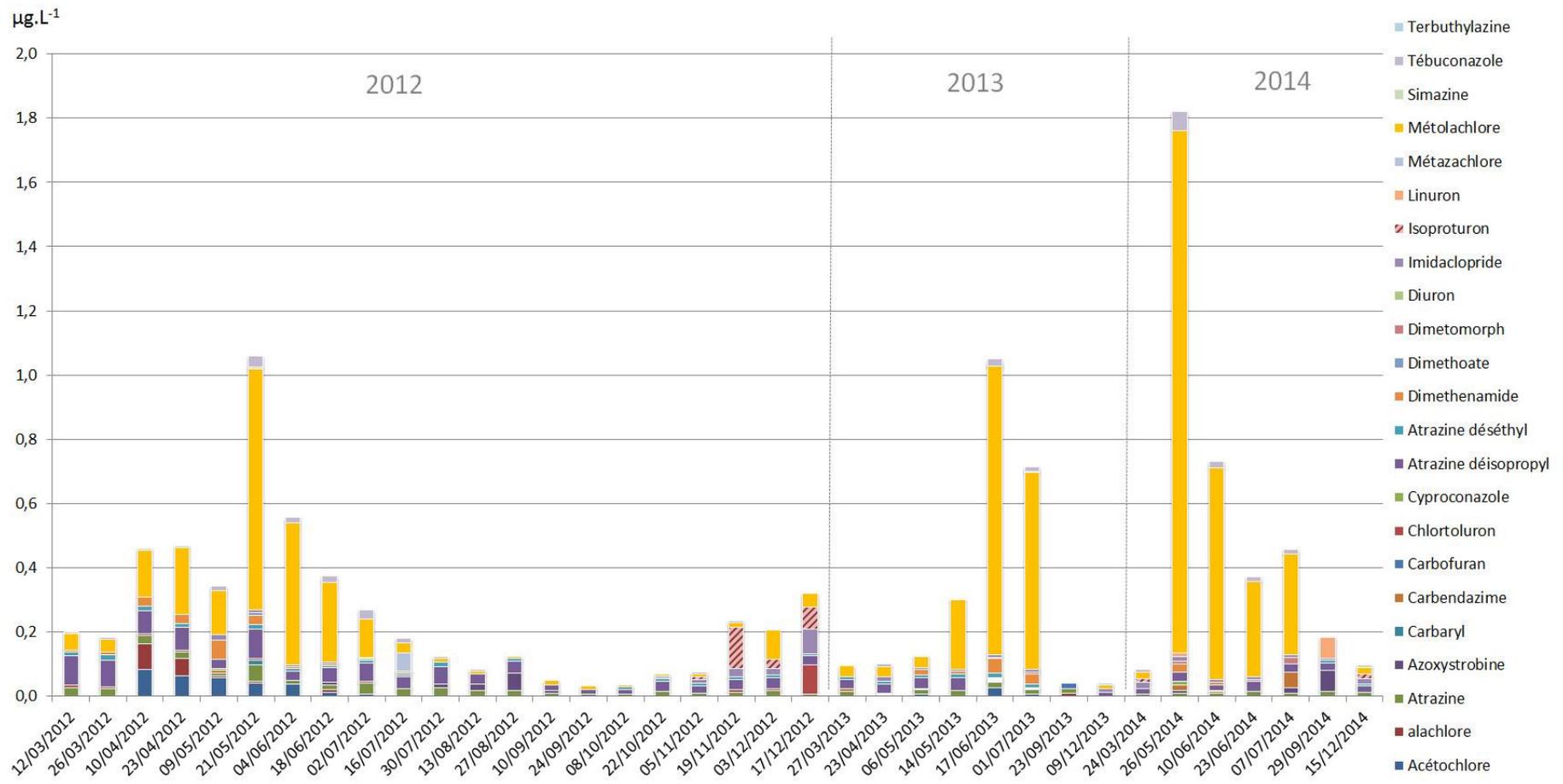


Figure 27. Suivi de la contamination en pesticides neutres sur la station du Trec à Longueville de 2012 à 2014, au moyen de POCIS exposés 14 jours à chaque date (dates indiquées correspondant au retrait des dispositifs).

Comme mentionné dans le rapport d'étape (Poulier et al. 2013), un pic avait été également mis en évidence durant le mois de décembre 2012, ce pic était essentiellement dû à l'isoproturon et le chlortoluron. Il s'agit d'herbicides généralement utilisés pour le traitement de cultures d'hiver (blé et colza). Enfin, une détection fréquente (Tableau 14) de l'imidaclopride, un insecticide, mais à des niveaux assez faibles en général (0,005 à 0,078  $\mu\text{g.L}^{-1}$  au moyen de POCIS).

En plus des composés neutres, des herbicides acides ont été suivis au moyen d'échantillonneurs passifs (POCIS-MAX) en 2014 (Tableau 1). Sur l'ensemble de l'année, les composés détectés sont assez similaires avec majoritairement le 2,4-D, la bentazone, le dicamba, le nicosulfuron, puis le MCPA (Figure 28). Comme le métolachlore et le diméthénamide, ils sont généralement appliqués en pré- ou post-levée du maïs.

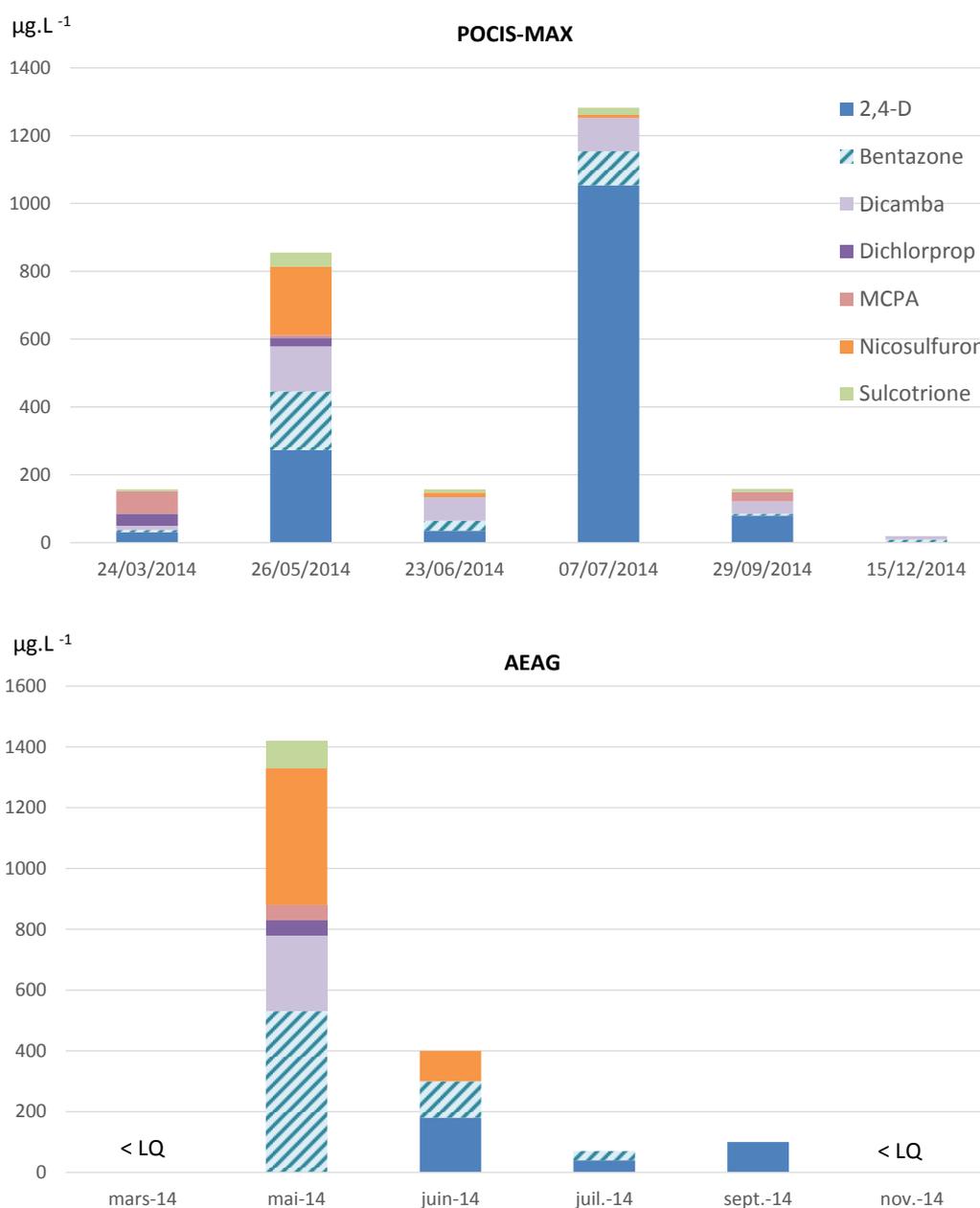


Figure 28. Suivi de la contamination en herbicides acides sur la station du Trec à Longueville en 2014, au moyen de POCIS-MAX exposés 14 jours à chaque date (dates indiquées correspondant au retrait des dispositifs) et des prélèvements ponctuels (RCS et réseau Phyto de l'AEAG) réalisés sur les mêmes périodes.

Toutefois, en fonction des dates, les données associées aux échantillonnages ponctuels et intégratifs fournissent des profils de contamination très contrastés. Si on s'intéresse au mois de mai 2014, on constate une assez bonne concordance avec des concentrations comparables en bentazone, dicamba, dichlorprop, MCPA et nicosulfuron (on observe un facteur 2, tout au plus, pour le nicosulfuron et la bentazone). En revanche, le 2,4-D n'a été quantifié (avec près de  $0,270 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) uniquement dans l'échantillonneur intégratif. Toujours pour ce même composé, qui fait partie des substances spécifiques de l'état écologique, on atteint une concentration moyenne d'environ  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  sur une durée de 2 semaines, à cheval sur la fin juin et début juillet (POCIS-MAX relevé le 7 juillet 2014). De tels écarts pourraient s'expliquer, comme montré dans la partie IV de ce rapport, par le caractère intégratif des techniques d'échantillonnage passif qui permettent de prendre en compte les pics de contamination pouvant survenir durant les périodes de traitement et/ou épisodes à risque en termes de transfert (ruissellement de surface ou lessivage des sols).

### Les fréquences de détection des pesticides de synthèse

La méthodologie employée a été identique à celle décrite dans le rapport intermédiaire (Poulier et al. 2013), à savoir une comparaison des mêmes listes de substances (2014 comprenant en plus des herbicides acides) recherchées à des dates voisines, pour les 2 techniques d'échantillonnage. Il ressort à la fois un plus grand nombre de substances quantifiées au cours de cette année ainsi que des fréquences de détection accrues pour un même composé. Ceci étant a priori expliqué par les limites de quantification plus basses pour lors de l'analyse des POCIS et POCIS-MAX (valeur médiane de  $5 \text{ ng.L}^{-1}$ , Annexe 5) par rapport aux prélèvements ponctuels (valeur médiane de  $20 \text{ ng.L}^{-1}$ , Annexe 1) ainsi que le caractère intégratif, comme montré dans la partie IV avec la prise en compte de pic de pollution plus ou moins brefs (Figure 19).

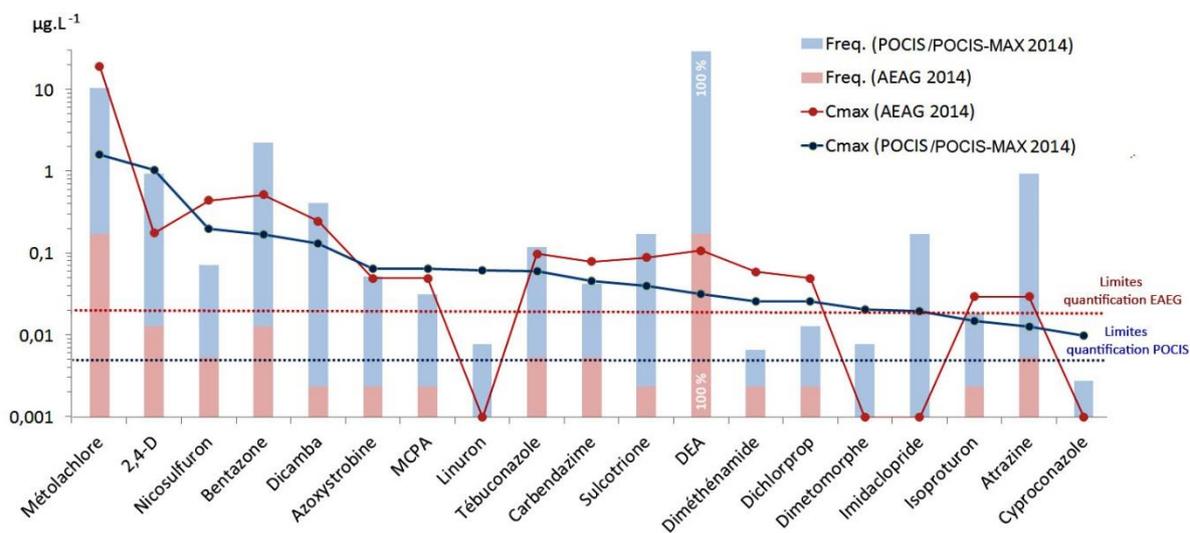


Figure 29. Comparaison de fréquences de quantification et des concentrations maximales annuelles obtenues avec les 2 techniques d'échantillonnage en 2014.

La Figure 29 résume pour 2014 les substances majoritairement retrouvées (concentrations maximales) et leurs fréquences de détection associées, pour l'échantillonnage ponctuel ou passif et intégratif. Hormis la DEA, qui est systématiquement quantifiée quelle que soit le mode d'échantillonnage, il ressort des taux de quantification systématiquement plus élevés avec les

échantillonneurs passifs, et des substances comme l'imidaclopride, le linuron, le dimétomorphe et le cyproconazole ne sont d'ailleurs pas mises en évidence au moyen de prélèvements ponctuels alors même que les concentrations maximales observées dans les POCIS sont significativement supérieures à la limites de quantification définie pour les prélèvements ponctuels (par ex. le linuron atteint une concentration moyenne de  $0,063 \mu\text{g.L}^{-1}$  en septembre 2014, ce qui est compatible avec la limites de quantification de  $0,02 \mu\text{g.L}^{-1}$  de l'échantillonnage classique). Un tel résultat montre l'apport de l'aspect intégratif de l'échantillonnage passif, en plus de l'abaissement des limites de quantification.

### *Cas des métaux/metalloïdes suivis par DGT*

Les éléments Cd, Cu et Ni se sont révélés non quantifiables (inférieurs à  $0,03$  ;  $0,9$  et  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  respectivement). La Figure 30 présente les données pour l'As.

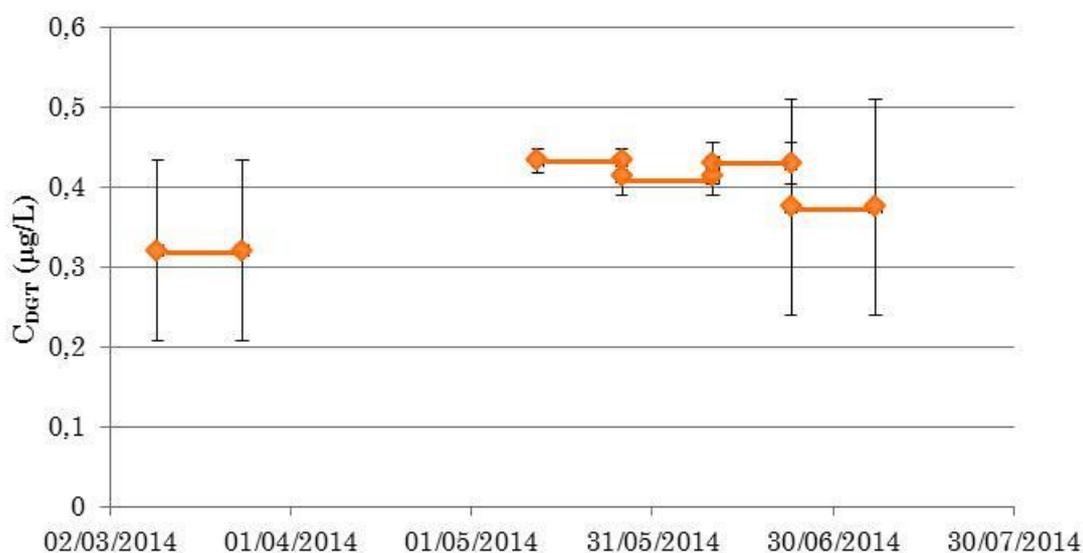


Figure 30 : concentrations en As labile mesurée en 2014 sur le Trec.

Les concentrations enregistrées en As labile ne présentent pas de variation significative pour les périodes étudiées avec une teneur proche de  $0,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Cette valeur est inférieure à la PNEC eau douce ( $4 \mu\text{g.L}^{-1}$  selon l'INERIS). Durant cette campagne, il est à noter l'absence de résultats pour les déploiements septembre et novembre 2014 suite à un mauvais stockage des dispositifs (séchage des phases devenant irrécupérables).

## Composés majoritaires et fréquences de détection sur BV de l'Engranne

Le bassin versant de l'Engranne a été suivi uniquement en 2014 avec des POCIS et POCIS-MAX, durant les mois de mai à juillet, comme proposé initialement dans l'étude. La fréquence d'échantillonnage ponctuel étant plus faible (données du RCD) avec un prélèvement en avril, puis en septembre, il n'est difficilement envisageable de faire une comparaison directe entre les deux techniques d'échantillonnage. Ainsi, les données fournies par les échantillonneurs passifs ont été envisagées indépendamment de la surveillance actuellement mise en place sur ce bassin versant, il s'agirait d'un complément en termes de connaissance sur la qualité du milieu durant le printemps, soit la période la plus à risque en termes de contamination par les pesticides.

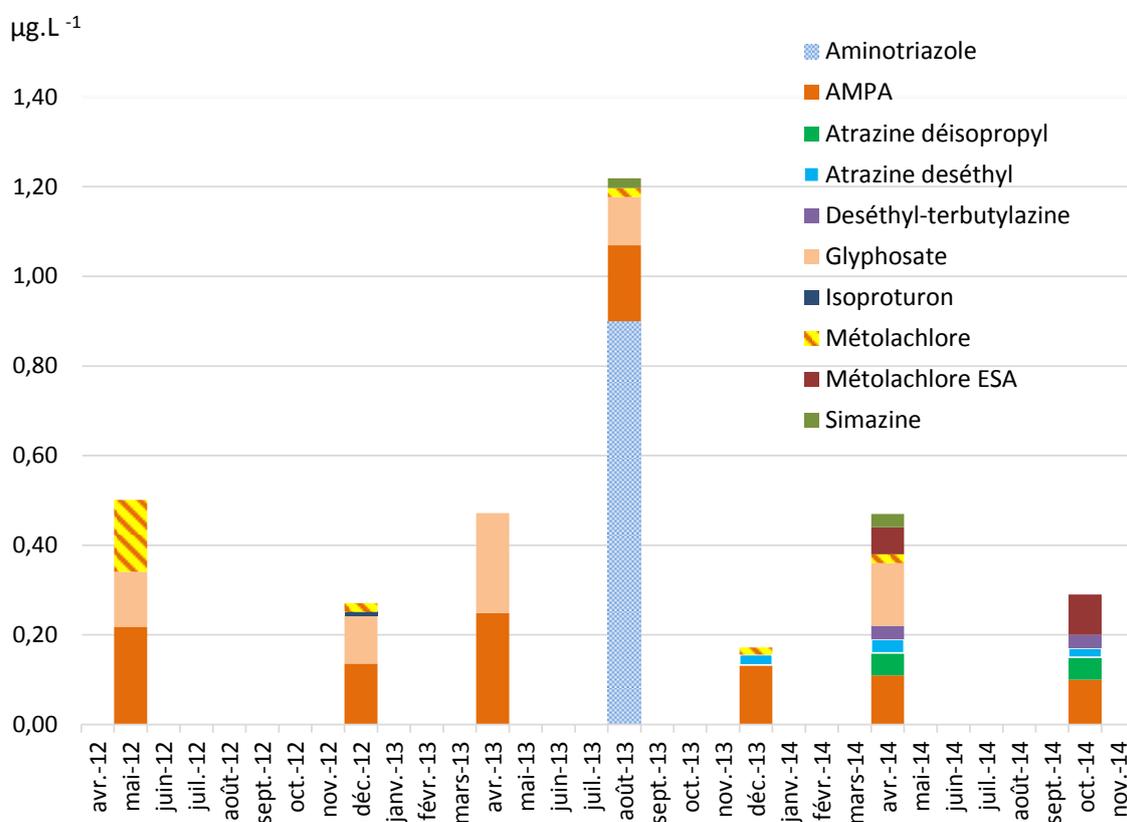


Figure 31. Pesticides quantifiées au niveau de l'Engranne à St Jean de Blaignac depuis 2012, au moyen de prélèvements ponctuels (données RCD 33).

Ce bassin versant est caractérisé par la prédominance de la viticulture et d'après les suivis antérieurs (Figure 31), les substances majoritairement (et les plus fréquemment) retrouvées sont notamment le glyphosate et l'AMPA, ce que nous n'étions pas en mesure de suivre au moyen d'échantillonneurs passifs puisqu'aucun dispositif n'est disponible commercialement et que les travaux très récemment menés aux sein d'Irstea, quant à l'application de la DGT-TiO<sub>2</sub> (Fauvelle et al.

2015), sont limités à des expérimentations en laboratoire à ce stade. Par ailleurs, hormis la détection d'un pic en aminotriazole (autorisé pour le désherbage des cultures de vignes installées), on observe épisodiquement des traces de métolachlore et un de ses produit de dégradation (métolachlore ESA), puis des métabolites de triazines (DEA, DIA et DET) à des niveaux de concentration assez faibles (0,02-0,05  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

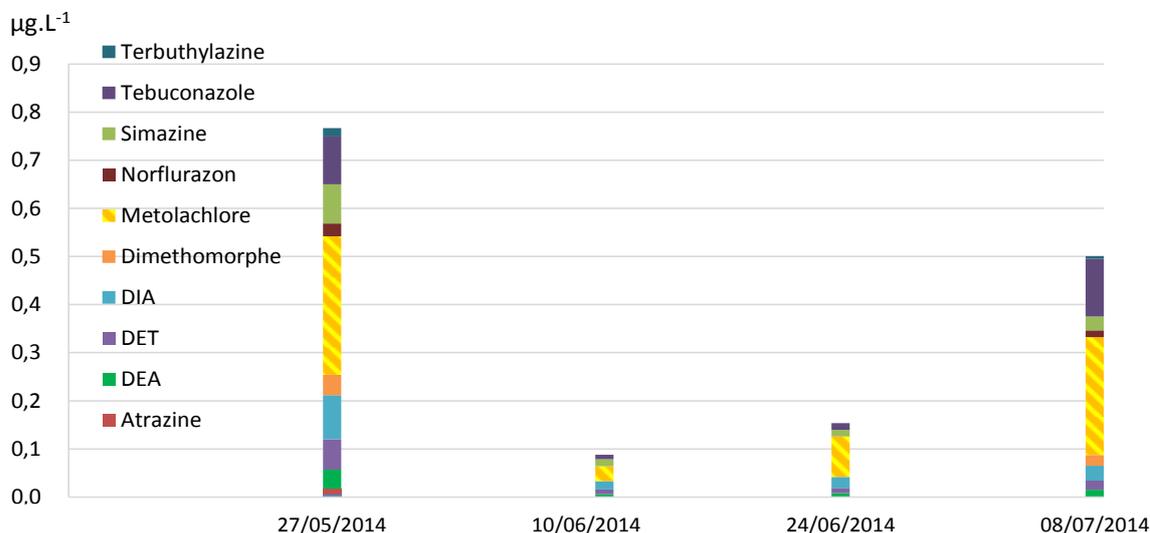


Figure 32. Suivi de la contamination en pesticides neutres sur la station de l'Engranne à St Jean de Blaignac de la mi-mai à début juillet 2014, au moyen de POCIS exposés 14 jours à chaque date (dates indiquées correspondant au retrait des dispositifs).

Le déploiement des POCIS et POCIS-MAX durant le printemps 2014 montre la présence systématique et majoritaire (concentration médiane de 0,164  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) du métolachlore, ainsi qu'un de ses métabolites, le métolachlor-OA. Il est à noter que le métolachlor-ESA, détecté auparavant dans les prélèvements ponctuels du RCD 33, est également échantillonné par le POCIS-MAX en théorie. Il nécessite toutefois, pour sa quantification, un protocole d'éluion spécifique qui n'a pas été mis en œuvre dans le cadre de cette étude (Fauvelle et al. 2012). On retrouve ensuite parmi les substances fréquemment détectées (Tableau 15), le bruit de fond résiduel en DEA, DET et DIA, en plus de traces de simazine, terbutylazine et atrazine (0,011-0,082  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

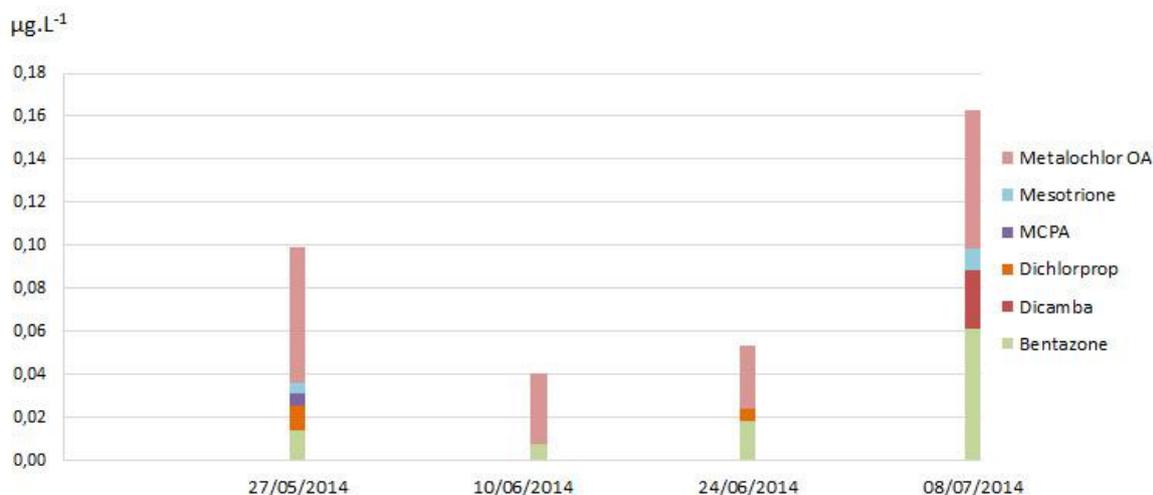


Figure 33. Suivi de la contamination en pesticides acides sur la station de l'Engranne à St Jean de Blaignac de la mi-mai à début juillet 2014, au moyen de POCIS-MAX exposés 14 jours à chaque date.

Par rapport aux suivis antérieurs (Figure 31), bien que recherchés lors du dosage des prélèvements ponctuels, on note en plus via les échantillonneurs passifs la présence d'un fongicide comme le tébuconazole (concentration médiane de 0,057  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) et un herbicides acide tel que la bentazone (concentration médiane de 0,016  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Tableau 15. Taux de quantification (%) et nombre total de substances quantifiées en 2014 au moyen de POCIS/POCIS-MAX.

Substances communes	POCIS et POCIS-MAX
Acetochlore	25
Atrazine	100
DEA	100
DET	100
DIA	50
Diméthomorphe	100
Métolachlore	50
Norflurazon	100
Simazine	100
Tébuconazole	50
Terbuthylazine	25
Bentazone	100
Dicamba	25
Dichlorprop	50
MCPA	25
Mésotrione	50
Métalochlor OA	100
$\Sigma$ substances quantifiées au moins 1 fois par an	17

Ainsi, si on exclut le glyphosate, l'AMPA et l'aminotriazole qui sortent du domaine d'application du POCIS et du POCIS-MAX, on retrouve durant le printemps 2014 des profils de contamination similaires d'un point de vue qualitatif, par rapport aux données antérieures associées à des prélèvements ponctuels. La pression par les phytosanitaires recherchés est dans l'ensemble faible, mis à part des concentrations moyennes respectives de 0,245 à 0,288  $\mu\text{g.L}^{-1}$  en métolachlore, pendant 14 jours durant les mois de mai, puis juin-juillet.

## Cas des métaux/metalloïdes suivis par DGT

Les éléments Cd, Cu et Ni se sont révélés non quantifiables (inférieurs à 0,03 ; 0,9 et 1  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  respectivement). La Figure 34 présente les données pour l'As.

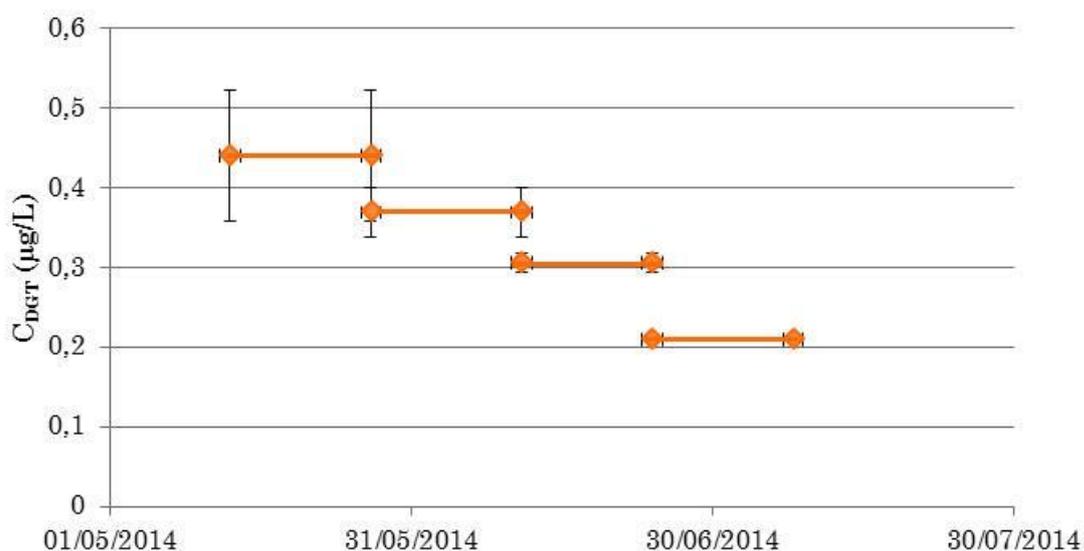


Figure 34. Concentrations en As labile mesurée en 2014 sur l'Engranne

Les concentrations enregistrées en As labile présentent une teneur variant de 0,2 à 0,4  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Néanmoins, il ne faut pas exclure l'hypothèse d'une stabilité de la teneur en As labile sur la période étudiée compte tenu des possibles variations de la couche limite d'eau devant les dispositifs (cf partie III). Cette valeur est dans tous les cas inférieure à la PNEC eau douce (4  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  selon l'INERIS).

## Composés majoritaires et fréquences de détection sur BV de l'Auvézère

L'agriculture d'élevage bovin extensif avec la mise en place récente d'actions conduisant à l'autonomie des exploitations en alimentation du bétail (culture de céréales et de prairies fourragères) est fortement implantée sur le territoire. La culture de pomme (zone AOP Pomme Golden du limousin) est également présente (1% de la SAU au total). Le réseau hydrographique est dense, composé de nombreux cours d'eau de tête de bassin versant, et de nombreuses zones humides sont présentes. Le suivi a été réalisé sur l'Auvézère au point des Quatre-Moulins et sur un affluent le Rau d'Arnac (points de suivi amont et aval). Les enjeux au point des Quatre-Moulins concernent l'alimentation en eau potable d'une grande partie du secteur. Le Rau d'Arnac est plus représentatif du contexte de tous les petits cours d'eau de la région avec plutôt des enjeux de conservation de la qualité des eaux pour le bon état écologique.

## Cas des Pesticides suivis par POCIS

La Figure 35 montre un niveau faible de contamination de la rivière principale, *i.e.* l'Auvézère par rapport aux molécules suivies par le POCIS, avec des concentrations totales n'excédant pas 35 ng.L<sup>-1</sup> sur la période suivie. Les substances détectées sont uniquement des herbicides (11 substances actives) et des métabolites d'herbicides (DEA et très ponctuellement norflurazon-desméthyl). La DEA est la substance la plus fréquemment quantifiée (50 % des POCIS) et sa concentration varie entre 1,7 et 12 ng.L<sup>-1</sup>. La substance active mère (atrazine) n'a été quantifiée qu'à 3 reprises à des niveaux très faibles (0,3 – 3,5 ng.L<sup>-1</sup>) au cours de la même période, indiquant plutôt la rémanence d'une utilisation plus ancienne. La situation apparaît comme satisfaisante vis-à-vis des substances interdites en usage agricole.

Deux cycles d'apparition sont observables sur l'Auvézère en ce qui concerne les molécules d'usage autorisé (herbicides). Le premier apparaît au printemps (mai-juin) des trois années. Les substances concernées sont principalement l'acétochlore, l'alachlore et la diméthanamide pour l'année 2012, et le métolachlore pour les années 2013 et 2014. En 2014, l'isoproturon est également quantifié mais plutôt au cours de la période mars-avril. Un second cycle d'apparition est visible à l'automne des années 2013 et 2014. Au cours de ces périodes, les substances présentes sont principalement le métazachlore et la diméthanamide (2013 et 2014) et le dimétochlore (2014). Cette seconde période d'apparition pourrait être liée à une mutation récente des pratiques agricoles sur le bassin versant avec le travail de parcelles qui auparavant été laissées en prairie et que l'on voit passer aujourd'hui en culture céréalière pour l'alimentation du bétail.

Au niveau du Rau d'Arnac aval et amont, une forte diversité de molécules est observable (Figure 36 et Figure 37) (9 herbicides, 4 fongicides, 3 insecticides et 6 métabolites au point aval). Ces substances sont également présentes en plus forte concentration par rapport au cours d'eau principal, *i.e.* l'Auvézère. Il n'est pas possible de déterminer de cycle d'apparition au vu des différences de comportement des molécules d'une année à l'autre.

L'insecticide le plus souvent rencontré est l'imidaclopride avec des fréquences de quantification de 19 % au Rau d'Arnac amont (concentrations comprises entre 1 et 40 ng.L<sup>-1</sup>) et de 64% au Rau d'Arnac aval (concentrations comprises entre 2 et 24 ng.L<sup>-1</sup>). Carbaryl et pyrimicarbe ne sont quantifiés qu'une fois au cours de l'ensemble du suivi. Les fongicides (principalement la carbendazime) contribuent généralement à moins de 10 % de la concentration totale. L'écart observé entre la somme de l'ensemble des substances quantifiées et la somme des substances actives autorisées (en agriculture) peut être attribué à la forte présence de métabolites (DEA et en moindre proportion DCPMU), d'atrazine et de diuron dans cet affluent de l'Auvézère. Au cours de l'année 2013, un pic de contamination en atrazine est observé avec des concentrations atteignant 2320 ng.L<sup>-1</sup> dans le Rau d'Arnac aval et 1120 ng.L<sup>-1</sup> dans le Rau d'Arnac amont. Les concentrations en diuron atteignent au maximum 200 ng.L<sup>-1</sup> dans le Rau d'Arnac aval et 700 ng.L<sup>-1</sup> dans la partie amont au cours de cette même année 2013. Il est donc intéressant de s'attarder sur ces 2 molécules de manière à apporter quelques hypothèses sur leur présence en quantité importante dans le Rau d'Arnac.

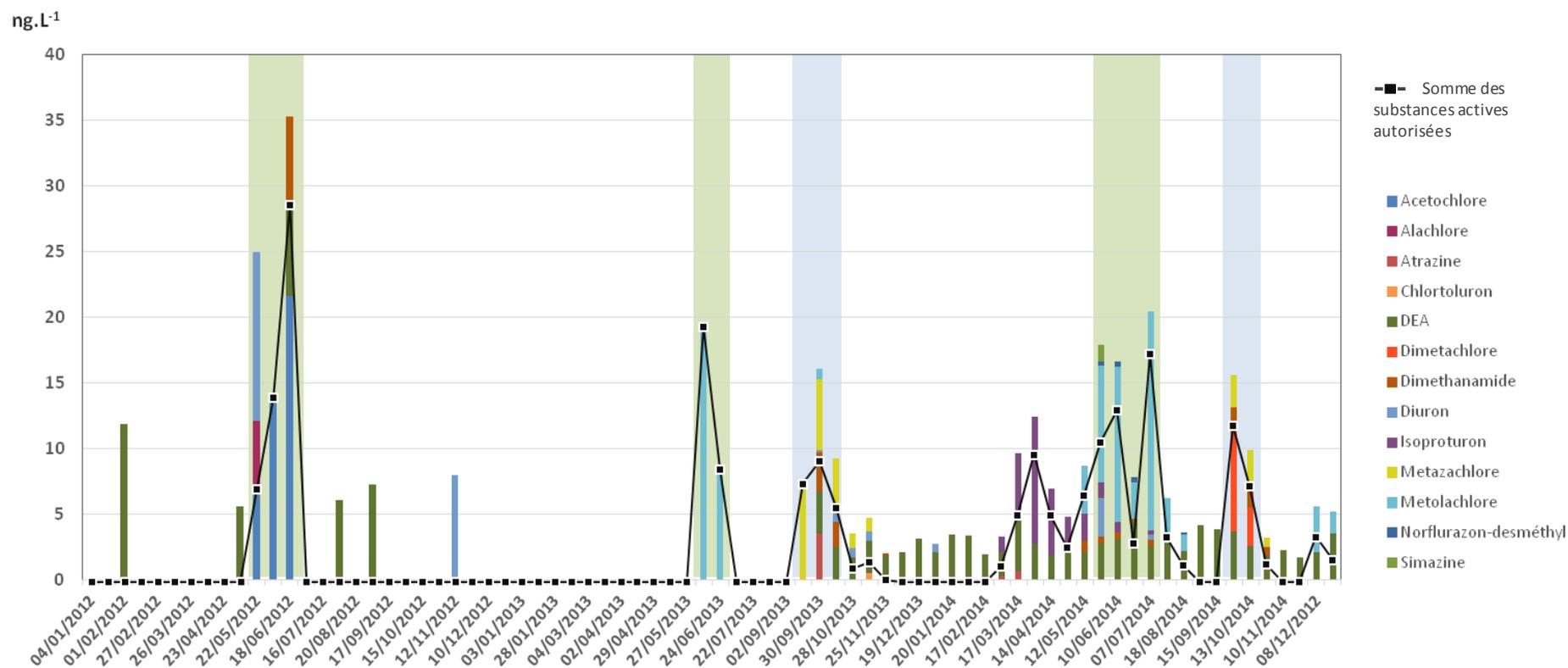


Figure 35. Suivi de la contamination en pesticides neutres sur la station des Quatre-Moulins à Lubersac de 2012 à 2014, au moyen de POCIS exposés 14 jours (concentrations en  $\text{ng.L}^{-1}$ ).

Tableau 16. Taux de quantification (%) et nombre total de substances quantifiées au moyen de prélèvements ponctuels (Le Mas RCD 19) et de POCIS au Rau d'Arnac Aval pour les années 2012 à 2014.

Substances communes <sup>1</sup>	AEAG			POCIS		
	2012	2013	2014	2012	2013	2014
<i>Nombre de dates comparées</i>	14	6	5	14	6	5
Acetochlore	0	0	0	0	17	0
Atrazine	7	33	0	43	83	100
Carbendazime	0	17	0	0	33	100
DEA	64	50	40	13	100	100
DIA	0	0	0	0	17	100
Dimethanamide	0	0	0	0	0	20
Diuron	0	0	0	57	83	100
Epoxyconazole	0	0	0	0	17	0
Imidaclopride	7	0	0	43	83	80
Linuron	0	0	0	21	0	20
Metolachlore	7	0	0	0	17	20
Norflurazon	0	0	0	0	17	100
Norflurazon desméthyl	0	0	0	0	33	100
Simazine	0	0	0	7	17	100
<b>Σ substances quantifiées au moins 1 fois par an</b>	<b>4</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>6</b>	<b>12</b>	<b>12</b>

<sup>1</sup> Substances recherchées communément (analyse) et quantifiées au moins une fois par une des deux techniques d'échantillonnage, en 2012, 2013 ou 2014.

Par rapport aux prélèvements ponctuels réglementaires effectués au lieu-dit Le Mas, les prélèvements par POCIS (Rau d'Arnac Aval) permettent de quantifier un plus grand nombre de substances avec également un taux de quantification supérieur (Tableau 16). Ainsi, le diuron n'est pas quantifié dans les échantillons ponctuels alors que sa présence dans le cours d'eau est attestée à de nombreuses reprises grâce aux échantillonneurs passifs.

*Depuis le début des années 2000, les réseaux de mesures mis en place sur le territoire de l'Auvézère montrent une pression en pesticide faible, mais avec parfois des pics de concentration dans les eaux à l'origine inexpliquée. Le suivi effectué par échantillonnage passif, qui présente l'avantage de permettre la détection plus fréquente de plus faibles teneurs en pesticides, vient confirmer la faible contamination de l'Auvézère à Quatre-Moulins. Les substances retrouvées sont des herbicides et des métabolites d'herbicides, avec une apparition plus marquée en périodes printanière et automnale. La situation du Rau d'Arnac vis-à-vis de la contamination par les pesticides apparaît comme davantage préoccupante. Les teneurs moyennes sont plus élevées que sur le cours d'eau principal avec une plus grande diversité de molécules. Des pics de contamination ont été observés ainsi que la présence notable de métabolites et de substances interdites d'usage en agriculture (diuron et atrazine).*

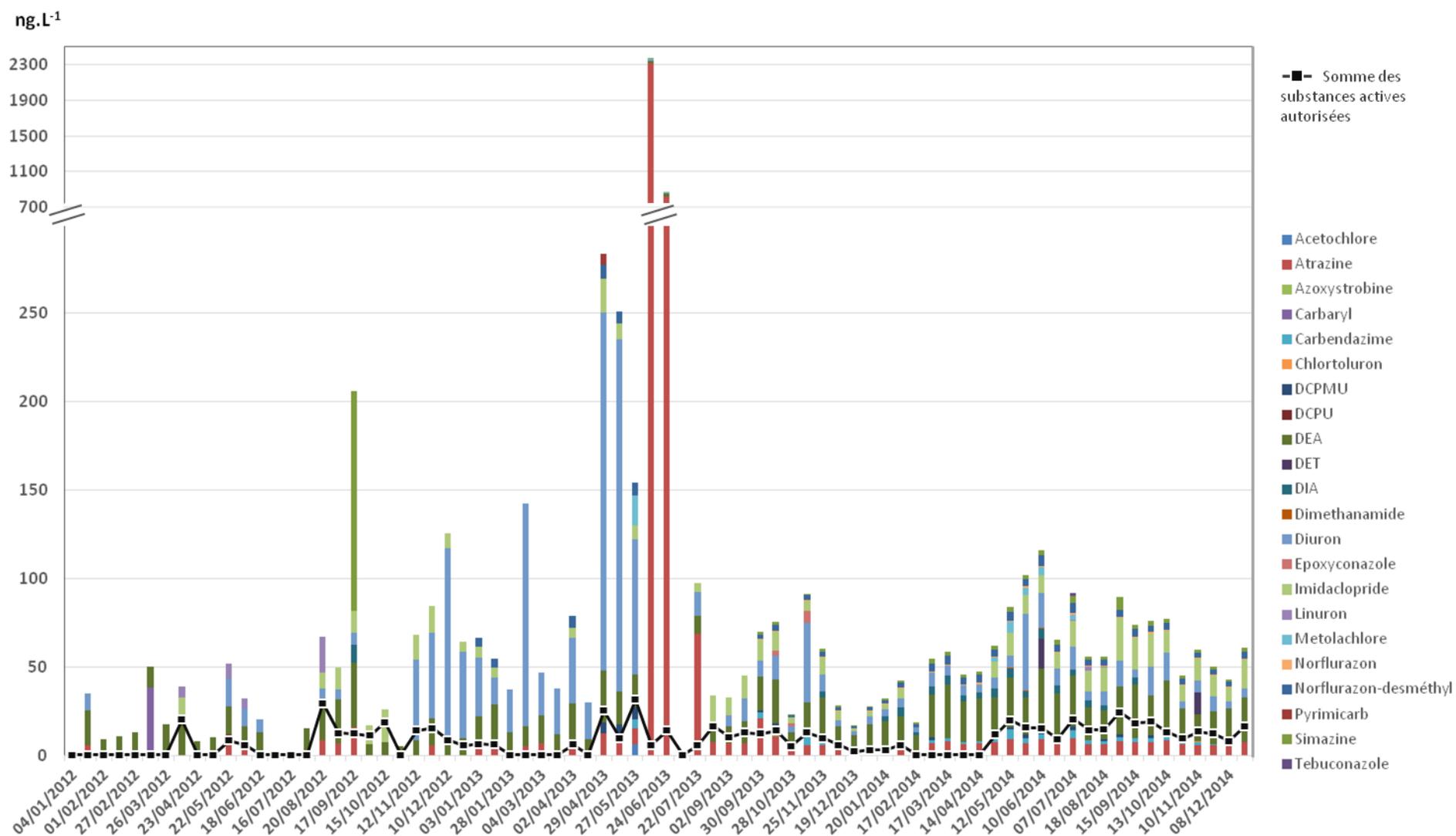


Figure 36. Suivi de la contamination en pesticides neutres sur la station aval du Rau d'Arnac à Arnac-Pompadour de 2012 à 2014, au moyen de POCIS exposés 14 jours (concentrations en ng.L<sup>-1</sup>)

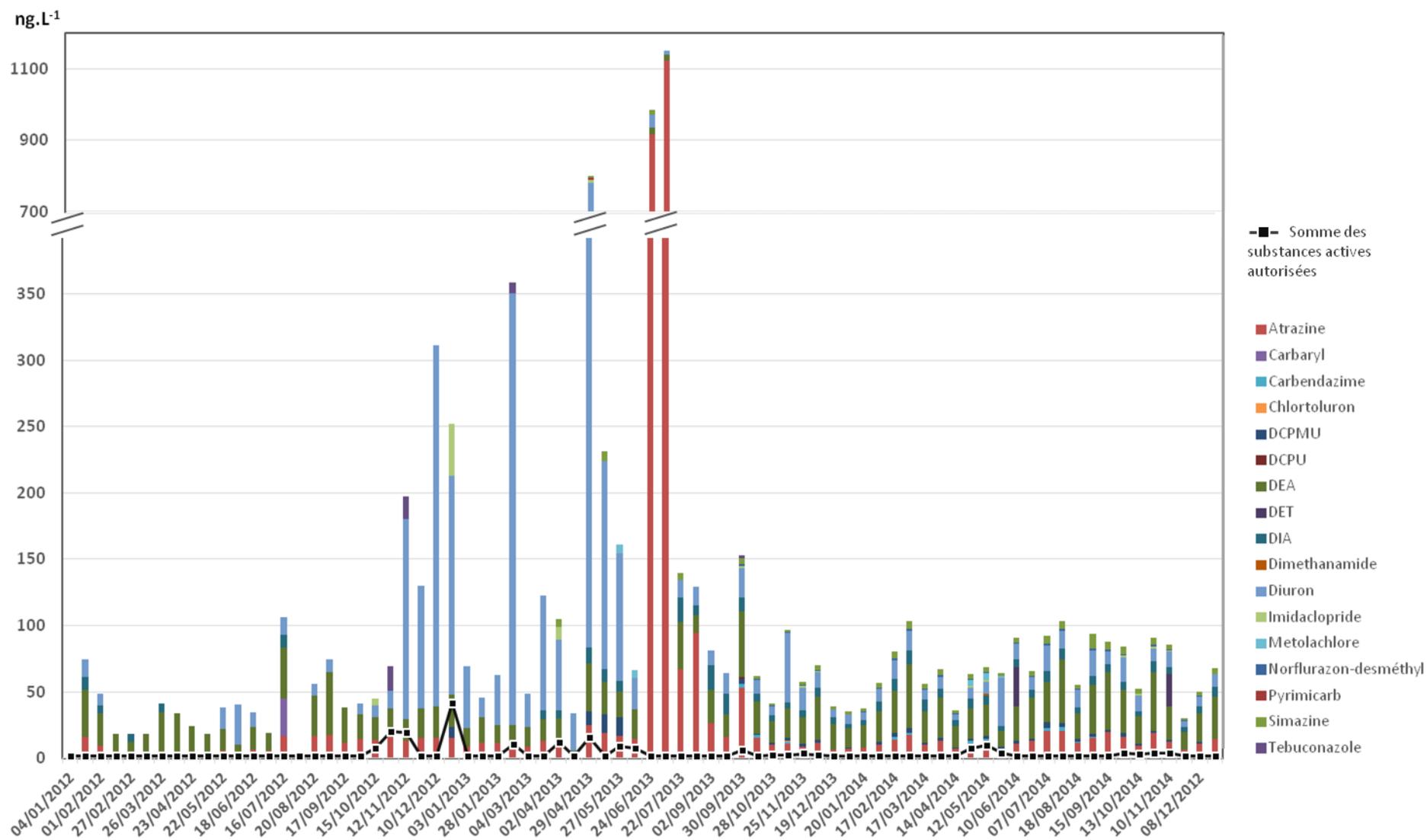


Figure 37 . Suivi de la contamination en pesticides neutres sur la station amont du Rau d'Arnac à Arnac-Pompadour de 2012 à 2014, au moyen de POCIS exposés 14 jours (concentrations en  $\text{ng.L}^{-1}$ )

## Atrazine et ses métabolites dans le Rau d'Arnac

L'atrazine est toujours présente dans le sous-bassin versant du Rau d'Arnac malgré l'interdiction de son utilisation depuis 2003. Le temps de demi-vie d'environ 123 jours dans l'eau et 600 jours dans les sédiments (possibilité de relargage) permet à cette molécule d'être détectable dans les milieux aquatiques pendant plusieurs années (Figure 36 et Figure 37). L'un de ces principaux produits de dégradation (DEA, déséthyl-atrazine) fait partie des substances les plus souvent quantifiées en France dans les eaux superficielles (durable 2011). Dans le cas du Rau d'Arnac, la DEA est quantifiée dans la presque totalité des POCIS. Le rapport molaire de concentration du métabolite sur la substance mère (DEA / Atrazine, Figure 38) est un bon indicateur de la remobilisation de stocks anciens (rapport supérieur à 1) ou au contraire d'un usage récent de la substance active (rapport faible) (Shipitalo & Owens 2003). Des valeurs proches de 0,1 ont ainsi été relevées après application d'atrazine sur des cultures aux Etats-Unis (Shipitalo & Owens 2003). Les valeurs de ce rapport sont comprises entre 1 et 4 de janvier 2012 à mai 2013. Au cours de l'été 2013, le rapport DEA / Atrazine diminue très fortement jusqu'à des valeurs de 0,01 et 0,02, respectivement pour les points aval et amont du Rau d'Arnac, ce qui oriente l'interprétation vers un usage récent et ponctuel de la molécule dans ce sous-bassin versant. A partir de septembre 2013, le rapport DEA / Atrazine retrouve son niveau initial (valeurs supérieures à 1). La DIA (désisopropyl atrazine), autre métabolite de l'atrazine, est également présente dans le cours d'eau mais avec des concentrations et des fréquences de quantification plus faibles que la DEA.

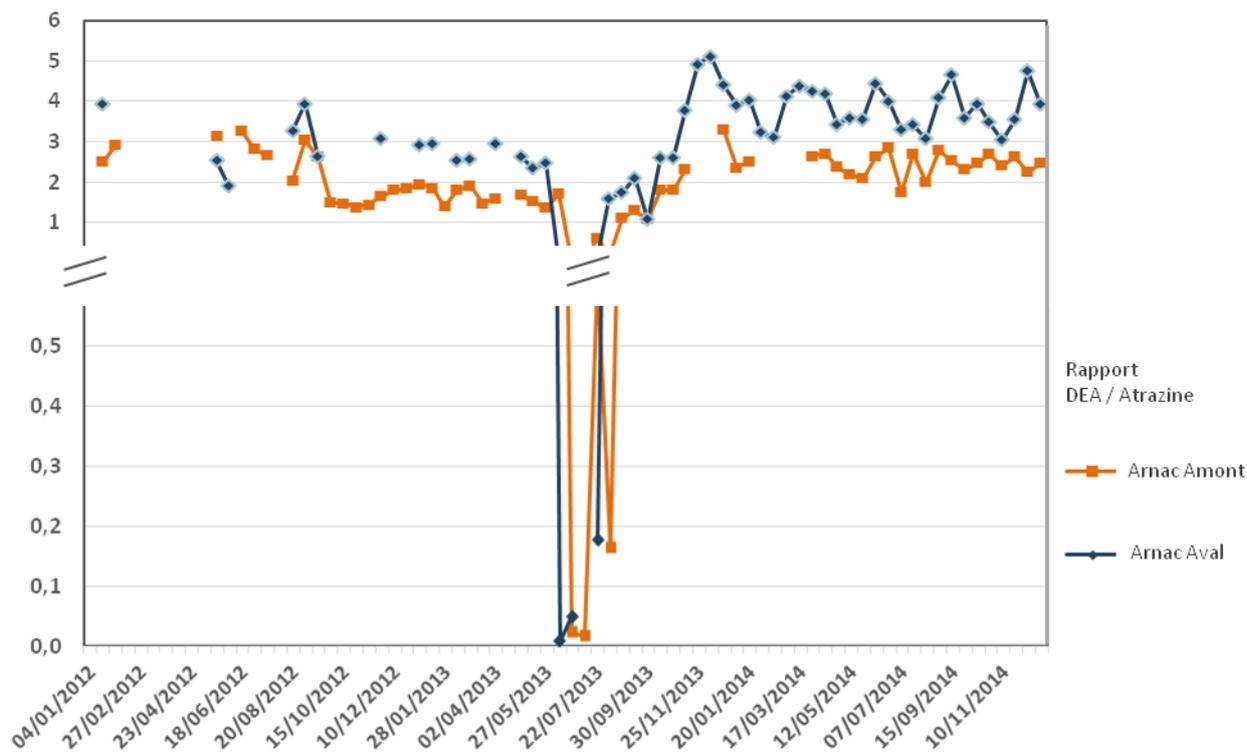


Figure 38 . Rapport DEA / Atrazine au Rau d'Arnac amont et aval de 2012 à 2014

Les POCIS ayant été exposés en continu au cours de cet épisode de contamination, les concentrations pondérées dans le temps peuvent permettre le calcul de flux représentatifs en atrazine et métabolites de l'atrazine sur des périodes de 14 jours. Les flux spécifiques ont été obtenus en rapportant à la surface de chaque sous-bassin du Rau d'Arnac (1,5 km<sup>2</sup> à l'amont et 7,5 km<sup>2</sup> à l'aval) et en soustrayant au flux aval la contribution du sous-bassin amont (Figure 39).

Pour le début de l'année 2013, les flux spécifiques en atrazine sont en moyenne de 0,01 g.jour<sup>-1</sup>.km<sup>-2</sup> et de 0,02 g.jour<sup>-1</sup>.km<sup>-2</sup>, respectivement pour l'aval et l'amont du Rau d'Arnac. Lors de l'épisode de pollution ponctuelle par l'atrazine, les valeurs maximales de flux spécifique sont de 3,3 g.jour<sup>-1</sup>.km<sup>-2</sup> et de 0,8 g.jour<sup>-1</sup>.km<sup>-2</sup>, respectivement pour l'aval et l'amont du Rau d'Arnac. Le transfert apparaît comme rapide dans ce petit bassin versant. La molécule a probablement été employée sur des surfaces imperméabilisées avec un lessivage rapide ou à des endroits intimement liés au cours d'eau lui-même comme la ripisylve ou en encore des annexes hydrauliques comme les zones humides. Le pic de concentration en atrazine est apparu à partir des POCIS déposés respectivement le 10 juin au point aval et le 24 juin au point amont. De plus, les flux spécifiques au Rau d'Arnac aval sont environ quatre fois plus importants par rapport au point amont montrant ainsi la forte contribution de la partie intermédiaire du bassin versant, située entre le point amont et le point aval, à la contamination du cours d'eau. Il n'a pas été observé d'augmentation des flux en métabolites (DEA et DIA) à la suite de cette contamination en atrazine.

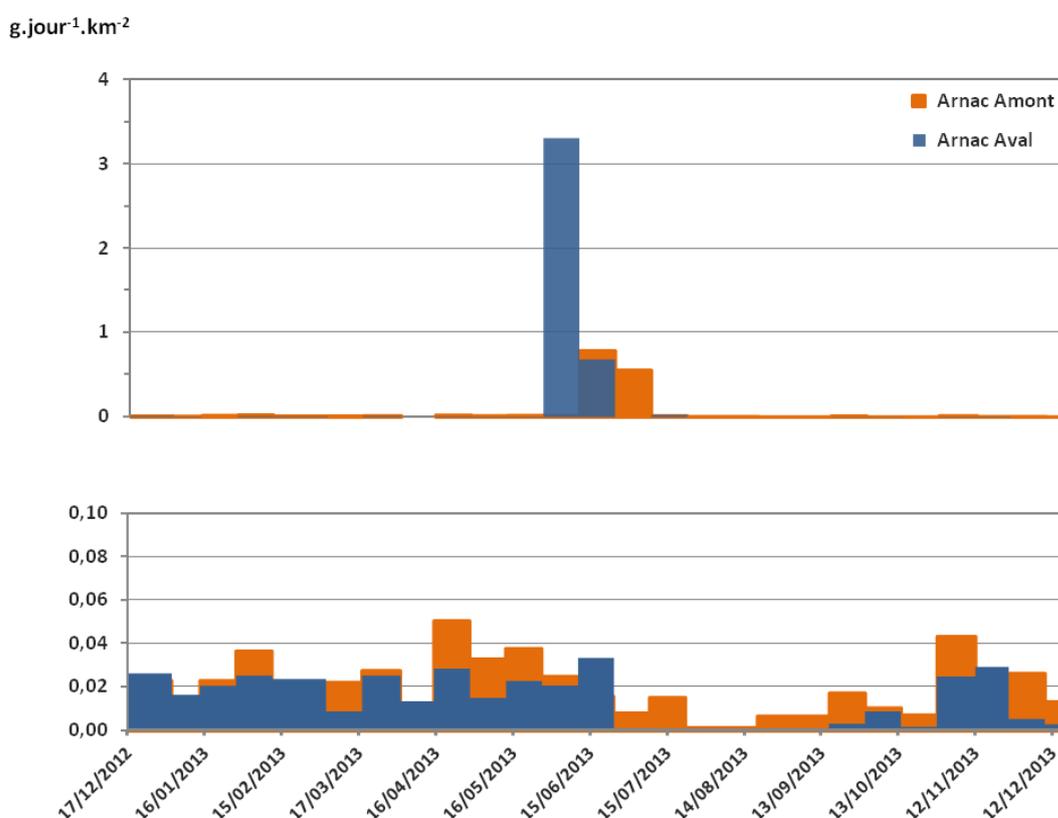


Figure 39. Flux spécifiques d'atrazine et de ses métabolites (somme DEA et DIA) aux points Aval et Amont du Rau d'Arnac au cours de l'année 2013.

Au cours de cette période en 2013 (27 mai – 22 juillet), la quantité totale exportée à l'aval du Rau d'Arnac est proche de 500 g. A titre de comparaison, la quantité exportée d'atrazine au cours d'une période similaire en 2014 (26 mai – 21 juillet) est de 1,5 g environ.

### *Diuron et ses métabolites dans le Rau d'Arnac*

L'utilisation du diuron est totalement interdite en agriculture depuis juin 2008, en revanche certaines utilisations sont encore autorisées notamment pour le traitement de surfaces (anti-mousse, peinture de façade). Certains auteurs ont souligné le risque de remobilisation du diuron appliqué sur ces surfaces en cas d'épisodes pluvieux (Wittmer et al. 2011). Le temps de demi-vie du diuron est de 90 jours dans l'eau et de 100 à 130 jours dans les sols. Les concentrations en diuron sont généralement inférieures à 50 ng.L<sup>-1</sup> dans le Rau d'Arnac à l'exception d'épisodes de plus forte contamination en novembre 2012-février 2013 et avril-mai 2013. Les teneurs en diuron atteignent alors au maximum 700 ng.L<sup>-1</sup> et 200 ng.L<sup>-1</sup>, respectivement aux points amont et aval du Rau d'Arnac.

Sur les trois années de suivi, les métabolites du diuron (DCPMU principalement et DCPU) sont détectés à plusieurs reprises sur le bassin versant du Rau d'Arnac à des teneurs comprises entre 1 et 5 ng.L<sup>-1</sup>. Il est important de noter que, sur le Rau d'Arnac amont, les teneurs les plus élevées en DCPMU (10-15 ng.L<sup>-1</sup>) sont relevées en mai-juin 2013 lorsque les concentrations de la substance mère sont également les plus élevées.

Les flux spécifiques ont été calculés de manière similaire à ceux de l'atrazine. L'importance de certains flux en particulier au printemps de l'année 2013 (Figure 40, maximum 0,8 g.jour<sup>-1</sup>.km<sup>-2</sup>) laisse envisager des utilisations de cette molécule sur le bassin versant. A l'inverse de l'atrazine vu précédemment, la contribution de l'amont du bassin versant est environ quatre fois supérieure à celle du bassin aval. La quantité exportée à l'aval du Rau d'Arnac au cours des principaux épisodes de contamination (février et avril-mai 2013) correspond à un total de 100 g environ. Cette quantité est de 4 g environ au cours d'une période similaire en 2014.

g.jour<sup>-1</sup>.km<sup>2</sup>

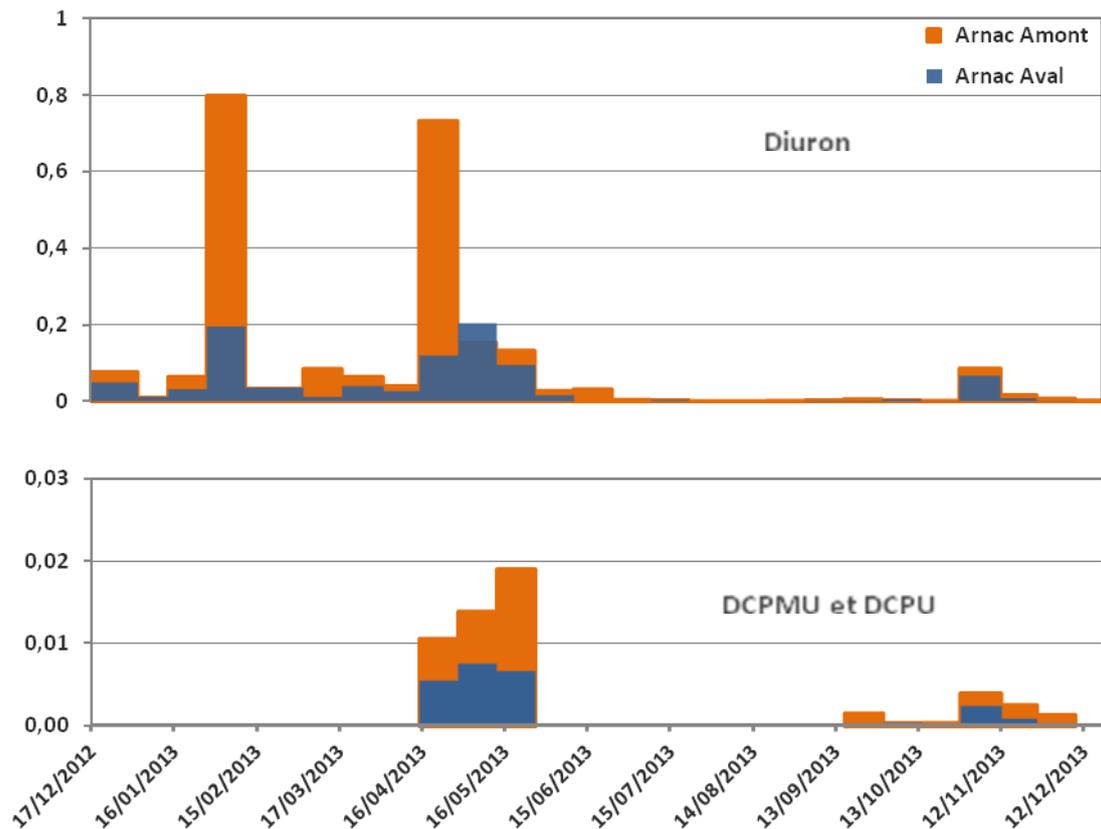


Figure 40 . Flux spécifiques du Diuron et de ses métabolites (somme DCPMU et DCPU) aux points Aval et Amont du Rau d'Arnac au cours de l'année 2013

*L'intégration de la contamination au cours des périodes d'exposition a permis de calculer des flux représentatifs en atrazine et diuron sur des périodes de 14 jours. Les contributions spécifiques des sous-bassins amont et aval du Rau d'Arnac ont pu être évaluées. Le transfert depuis la zone d'application vers le cours d'eau est facilité dans ce petit bassin versant riche en annexes hydrauliques. Les pics de contamination peuvent représenter un risque pour l'atteinte du bon état chimique.*

## Cas des métaux/metalloïdes suivis par DGT

Les éléments Cd, Cu et Ni se sont révélés non quantifiables (inférieurs à 0,03 ; 0,9 et 1  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  respectivement). La Figure 41 présente les données pour l'As.

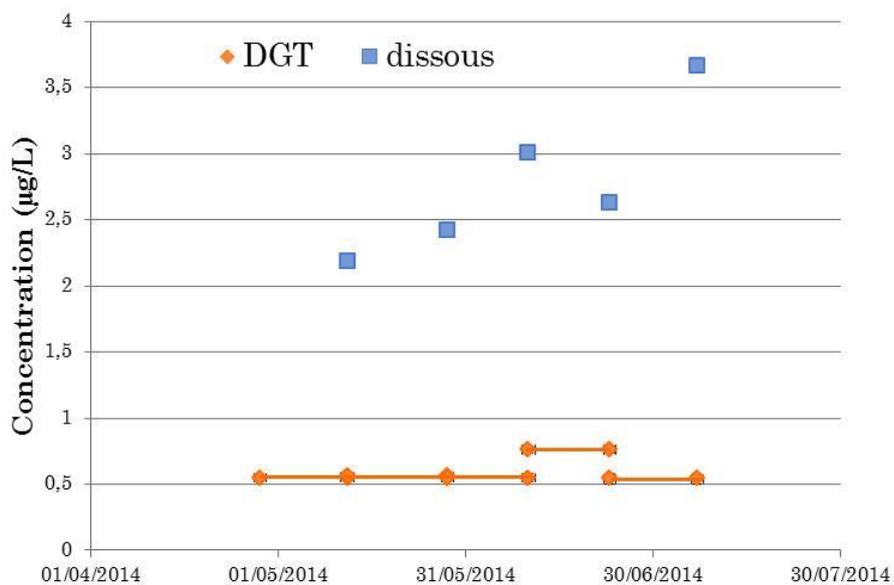


Figure 41. Concentrations en As labile dissous mesurées en 2014 sur l'Auvezère

Les concentrations enregistrées en As labile présentent une teneur variant de 0,5 à 0,8  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Alors que l'As labile est relativement constant durant la période étudiée, les teneurs en As dissous augmentent sensiblement de 2  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  à 3,7  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les légères variations d'As dissous enregistrées sur cette période seraient donc dues essentiellement à des formes réputées inertes (fortement complexées). Les valeurs mesurées restent inférieures à la PNEC eau douce (4  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  selon l'INERIS)

## V. Apport de l'échantillonnage passif pour le rapportage DCE et le suivi de tendance moyen terme

---

### Application pour le contrôle de surveillance

L'un des principaux apports du POCIS pour le contrôle de surveillance réside dans sa capacité à concentrer les analytes ce qui lui confère une limite de quantification beaucoup plus basse que celle associée aux prélèvements ponctuels. La limite de quantification (LQ) pour le suivi réalisé par l'AEAG, au moyen de dosage d'échantillons d'eau, est en effet 4 à 10 par rapport aux POCIS et POCIS-MAX (quelques dizaines de  $\text{ng.L}^{-1}$  contre quelques  $\text{ng.L}^{-1}$ , Annexe 5). Il faut par ailleurs noter que les méthodes analytiques employées par Irstea et le GRESE pour le dosage des extraits d'échantillonneurs passifs sont identiques à celles utilisées pour l'analyse d'échantillons d'eau. Les limites de quantification obtenues dans les échantillons d'eau (Annexe 5, Tableau 29) étant comparables à celles des laboratoires prestataires en charge des analyses dans le cadre du RCS et RCO sur le bassin Adour-Garonne (Annexe 1, Tableau 20, Tableau 21, Tableau 22), l'abaissement des limites de quantification est attribuable au facteur de préconcentration apporté par les échantillonneurs passifs, plus particulièrement au volume d'eau extrait sur la durée d'exposition (typiquement 3-4 L pour une exposition de 14 jours).

Par ailleurs, malgré l'intérêt montré au cours de la campagne 2013 au niveau du Trec (Tableau 9), le PRC employé (DIA-d5) n'avait pas désorbé suffisamment en 2012 (sur le même site) en raison sur système de déploiement qui avait atténué fortement la vitesse du courant ( $< 1 \text{ cm.s}^{-1}$ ), induisant ainsi des taux de désorption inférieurs à 20 % durant cette campagne. La condition requise pour la quantification d'un PRC étant d'avoir un taux de désorption compris en 20 et 80 % de la quantité initiale, notamment afin d'avoir un résultat significativement différent de l'incertitude analytique associée à son dosage (Vrana et al. 2005). L'absence d'homogénéité entre les données 2012, puis 2013 et 2014 au niveau du Trec, en termes de désorption du PRC, nous a amené par la suite à l'interprétation des données sans son utilisation. Nous avons ainsi pris en compte les concentrations moyennes estimées au moyen des POCIS (ou POCIS-MAX) en utilisant les constantes d'étalonnage établie en laboratoire, puis proposé un intervalle de confiance associée à cette estimation (Poulier et al. 2014).

Nous avons vu précédemment que les paramètres environnementaux affectent le taux d'échantillonnage  $R_s$ , induisant un biais sur l'estimation des concentrations moyennes. Nous avons également conclu dans la section IV consacrée à la robustesse des dispositifs, qu'en l'absence de correction avec une approche du type PRC ou l'utilisation de constantes d'étalonnage obtenues préalablement *in situ*, le biais associé aux conditions environnementales (vitesse de courant, température) contribuait majoritairement dans l'incertitude totale associées à la mesure. Cependant, des synthèses réalisées à partir d'un grand nombre d'études (Harman et al. 2012, Morin et al. 2012), montrent que l'amplitude de variation du  $R_s$  est généralement inférieure à un facteur 2. Ainsi, le biais serait tout plus divisé ou multiplié par 2 en fonction des conditions environnementales et l'incertitude de la donnée POCIS ( $U_{\text{POCIS}}$ ) peut s'écrire comme suit :

$$\text{Equation 16} \quad \text{biais}_{\text{inf}} - k \times CV \leq U_{\text{POCIS}} \leq \text{biais}_{\text{sup}} + k \times CV$$

biais<sub>sup</sub> et biais<sub>inf</sub> sont respectivement les limites supérieure et inférieures de la plage de justesse relative (exprimée en %) de la donnée POCIS, CV le coefficient de variation (exprimé également en %) et k un facteur d'élargissement.

En prenant k=2 (intervalle de confiance de 95 % associé au % CV), 200% pour biais<sub>sup</sub> et 50 % pour biais<sub>inf</sub>, l'intervalle de confiance associé à l'incertitude globale U<sub>POCIS</sub> s'écrirait donc :

$$\text{Equation 17} \quad 0,5 \times C_{\text{POCIS}_i} - 2 \times CV_i \leq U_{\text{POCIS}} \leq 2 \times C_{\text{POCIS}_i} + 2 \times CV_i$$

avec i, la molécule concernée. Les valeurs de U<sub>POCIS</sub> inf et U<sub>POCIS</sub> sup sont déterminées en considérant les bornes inférieures et supérieures de l'intervalle de confiance associé à cette incertitude globale (Tableau 17).

Tableau 17. Estimation des intervalles de confiance pour quelques pesticides neutres échantillonnés par le POCIS au niveau des sites d'études.

	U <sub>POCIS</sub> inf	U <sub>POCIS</sub> sup
	%	%
Acetochlor	-78	+128
Alachlor	-66	+116
Atrazine	-68	+118
Azoxystrobine	-60	+110
Carbendazim	-55	+105
DEA	-78	+128
DIA	-88	+138
Dimethanamid	-73	+123
Diuron	-61	+111
Epoxyconazol	-64	+114
Flusilazol	-60	+110
Imidacloprid	-74	+124
Metolachlor	-68	+118
Pirimicarb	-80	+130
Tebuconazol	-69	+119

Dans la perspective d'application pour le rapportage DCE, puisqu'il a été constaté auparavant que le POCIS échantillonnait uniquement la fraction dissoute et que les composés polaires, associés au domaine d'application de ce dispositif, se trouvaient majoritairement dans cette fraction (Figure 20), il a été proposé un schéma décisionnel Figure 42. La méthodologie employée afin d'établir des concentrations moyennes à comparer ensuite avec les NQE-MA est la suivante :

- L'intervalle de confiance défini dans le Tableau 17 est appliqué pour chaque substance détectée dans un POCIS exposé sur une durée de 2 semaines, puis récupéré à une date i. On

obtient une valeur  $C_{POCIS\ i\ min}$  associée à la borne inférieure de l'intervalle, et  $C_{POCIS\ i\ max}$  pour ce qui est de la borne maximale.

- Dans le cas des  $C_{POCIS\ i\ min}$ , si la concentration mesurée est inférieure à la LQ, la valeur est remplacée par 0. Pour les  $C_{POCIS\ i\ max}$ , la LQ est remplacée  $\frac{1}{2}$  de la LQ.
- Pour des séries de POCIS exposés sur l'ensemble des dates au cours d'une même année (par ex.  $i=4$  à 6 au niveau du Trec, Tableau 1), la moyenne des  $C_{POCIS\ i\ min}$  et  $C_{POCIS\ i\ max}$  est calculée, aboutissant respectivement à une moyenne annuelle MIN et MAX que l'on compare ensuite avec les NQE-MA.

Trois cas de figures peuvent alors se présenter :

1.  $MAX < NQE-MA$  : dans ce cas la NQE-MA est respectée
2.  $MIN > NQE-MA$  : la NQE-MA n'est pas respectée
3.  $MIN < NQE-MA < MAX$  : dans ce cas on ne peut pas se prononcer. Un risque de dépassement de la NQE-MA est possible et il faut dès lors confronter le résultat avec la moyenne annuelle estimée au moyen des prélèvements ponctuels.

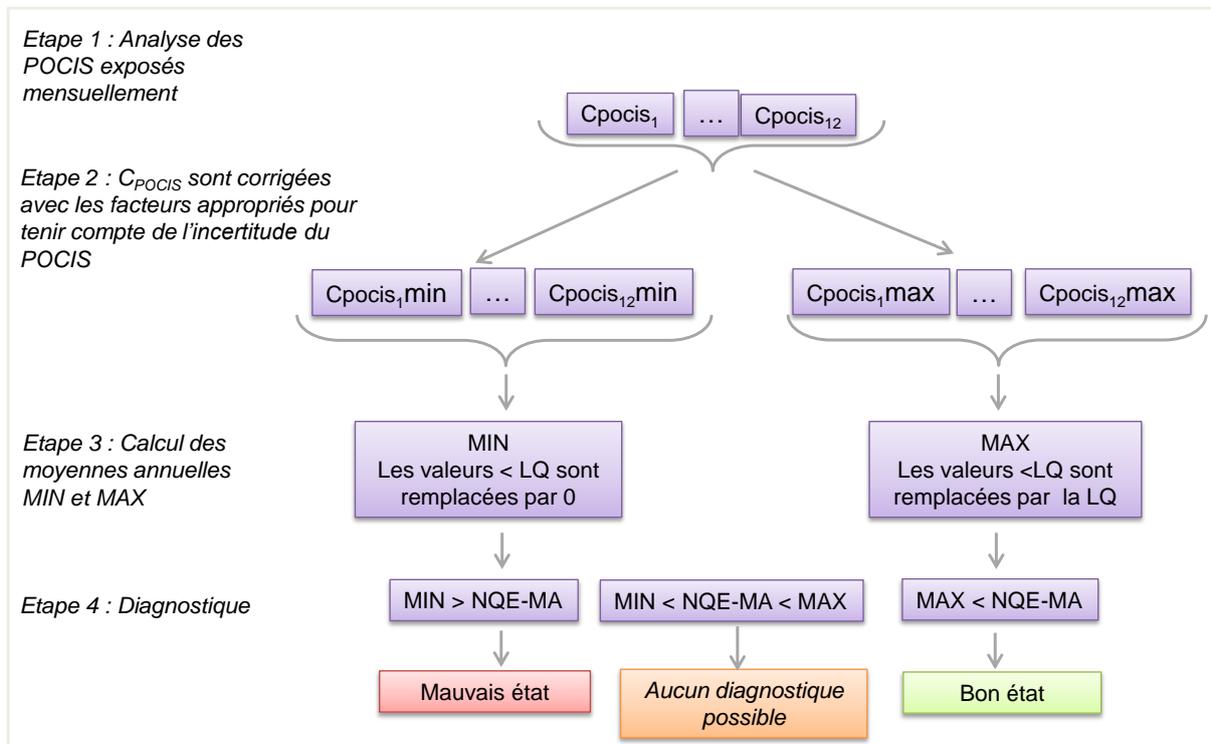


Figure 42. Proposition de procédure afin de comparer les données issues POCIS avec les normes qualité de l'environnement - moyennes annuelles (NQE-MA), dans le cadre du contrôle de surveillance.

Cette procédure a été appliquée sur l'ensemble des données POCIS des bassins versants du Ruisseau d'Arnac au Mas (Corrèze) et du Trec à Longueville (Lot et Garonne) et sont présentés Figure 43 et Figure 44, en comparaison des données obtenues par les réseaux institutionnels, à savoir le suivi RCS de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne.

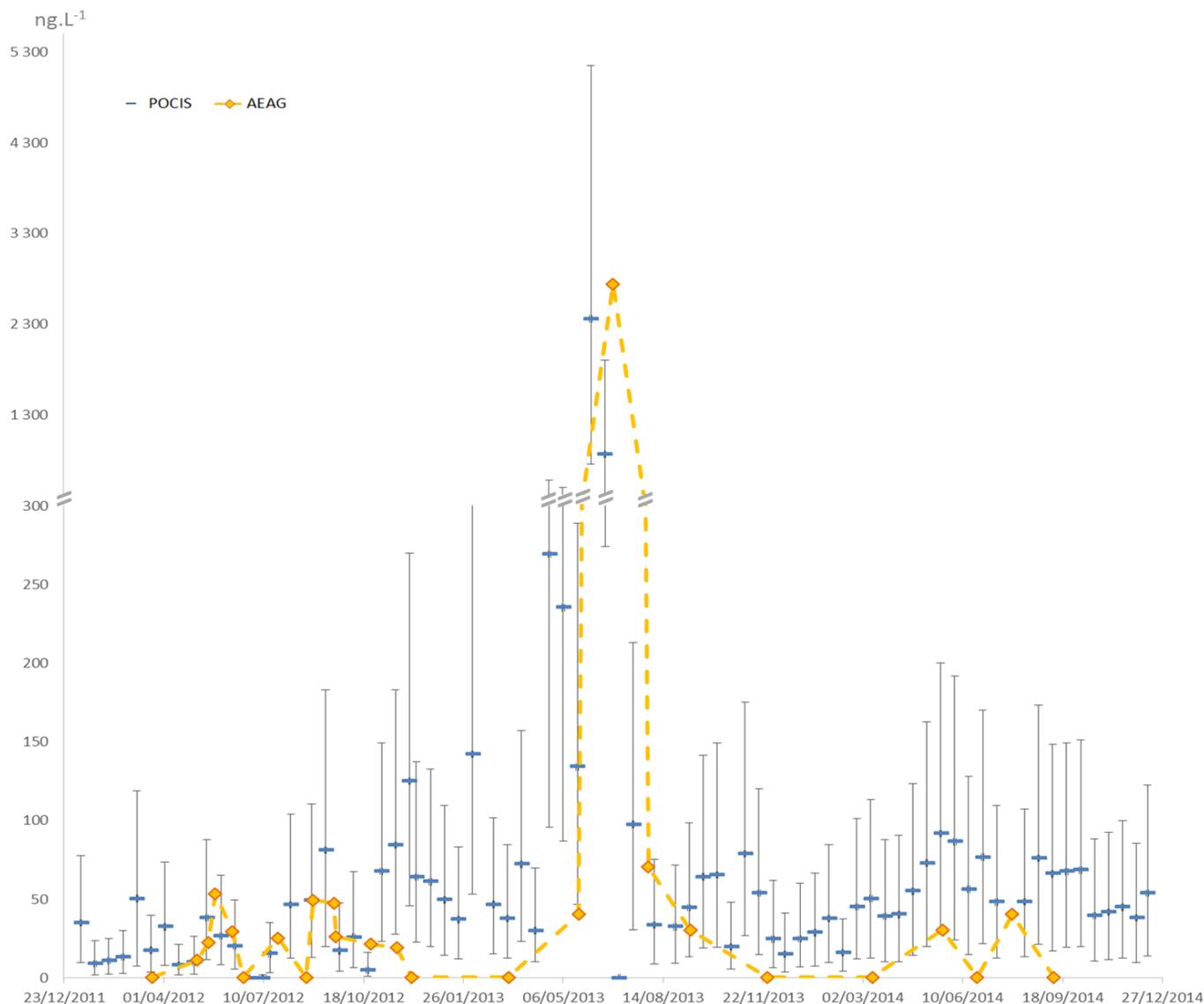


Figure 43. Suivi comparé de 2012 à 2014 de la somme des concentrations cumulées en pesticides neutres au niveau du Ruisseau d'Arnac au Mas. Les concentrations estimées avec les POCIS sont fournies avec les intervalles de confiance définis dans le Tableau 17.

Le bassin versant du Ruisseau d'Arnac au Mas a été suivi par 14 mesures ponctuelles en 2012, 6 en 2013 et 5 en 2014. Ce site a été suivi par échantillonnage passif en continu de 2012 à 2014. Nous pouvons constater, sur ce bassin versant généralement peu contaminé par les pesticides, que les prélèvements ponctuels sont en accord avec les variations enregistrées par le POCIS. Cependant, dès que les points de prélèvements sont trop espacés dans le temps, les tendances de contaminations ne concordent plus (décembre 2012-février 2013 puis mars-juin 2013 et septembre – octobre 2013 par exemple). De plus, les limites de quantification étant plus élevées avec les prélèvements ponctuels qu'avec l'échantillonnage passif, de nombreux points de mesure des réseaux institutionnels (3 en 2012, 2 en 2013 et 1 en 2014) affichent une contamination nulle alors que le POCIS permet d'obtenir une estimation et d'affiner le suivi de la contamination, même lorsqu'elle

semble faible. Dans le cas de la fin de l'année 2012-début de l'année 2013, puis fin 2013-début 2014, les prélèvements institutionnels laissent à penser que la contamination du cours d'eau est inexistante alors que le suivi POCIS révèle des niveaux de contamination intégrés compris entre 0,010 et 0,300  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , sur les mêmes périodes. Ainsi, dans le cadre de bassin versant sous faible pression par les produits phytosanitaires, le POCIS permet de garder une information semi-quantitative (associée à l'intervalle de confiance) sur toute l'année, et d'interpréter plus facilement une tendance de contamination sur l'année par la suite.

Le bassin versant du Trec à Longueville a été suivi par 4 prélèvements ponctuels en 2012, 6 en 2013 et 6 en 2014. Ce bassin a été suivi par échantillonnage passif en continu sur 2012 puis sur les périodes communes avec les mesures ponctuelles de l'AEAG pour 2013 et 2014. Les tendances obtenues par les deux modes d'échantillonnage sont assez similaires dans l'ensemble. Toutefois, comme vu auparavant, certaines concentrations associées à l'échantillonnage ponctuel sont significativement plus élevées que les données obtenues avec le POCIS pour les mêmes périodes. C'est le cas en décembre 2012 avec près de 1,4  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour l'échantillonnage ponctuel et 0,416  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour l'estimation  $C_{\text{POCIS } i \text{ max}}$ , puis en mai 2014 avec 18,6  $\mu\text{g.L}^{-1}$  mesuré ponctuellement contre une concentration intégrée maximale de 2,174  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Comme indiqué auparavant, l'échantillonnage ponctuel a probablement eu lieu durant des pics de contamination, principalement associé au métolachlore et l'isoproturon durant la fin 2012, puis le métolachlore pendant le printemps 2014 (Figure 26).

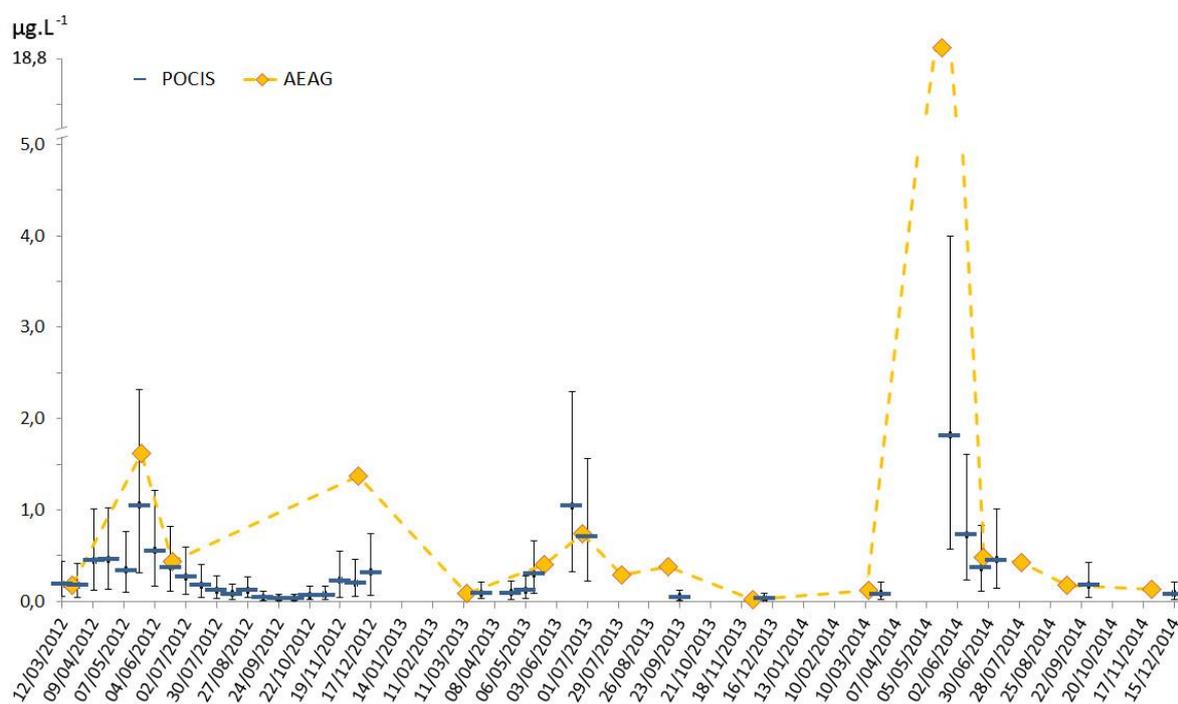


Figure 44. Suivi comparé de 2012 à 2014 de la somme des concentrations cumulées en pesticides neutres au niveau du Trec à Longueville. Les concentrations estimées avec les POCIS sont fournies avec les intervalles de confiance définis dans le Tableau 17.

La procédure proposée dans la Figure 42 a été appliquée à l'ensemble des données POCIS des bassins versants du Ruisseau d'Arnac au Mas et du Trec à Longueville afin d'évaluer l'état chimique de ces deux masses d'eau, au regard de quelques substances réglementaires recherchées dans cette étude. Le 2,4 D et le MCPA n'ont été suivis que sur le bassin du Trec à Longueville en 2014 au moyen

de POCIS-MAX. Les résultats sont présentés dans les Tableau 18 et Tableau 19, aussi lorsqu'on se réfère aux NQE-MA, le bon état serait atteint sur les stations de mesure situées à l'aval des 2 cours d'eau. Par définition, le POCIS fournit des concentrations pondérées dans le temps, ce type de donnée ne serait donc pas compatible avec la notion de NQE-CMA. Toutefois, il est intéressant de noter, en juin 2013, que les concentrations en atrazine sur le ruisseau d'Arnac au Mas atteint  $2,7 \mu\text{g.L}^{-1}$  dans les prélèvements ponctuels ainsi que  $1,5-2,9 \mu\text{g.L}^{-1}$ , en considérant l'intervalle de confiance associé à la concentration moyenne de  $2,3 \mu\text{g.L}^{-1}$  fournie par le POCIS. Dans ce cas précis, on peut remarquer que les deux informations concordent et permettent d'affirmer qu'il ne s'agit pas d'une valeur aberrante liée au mode d'échantillonnage ou une éventuelle contamination (ce d'autant que les POCIS et les échantillons ponctuels ont été prélevés et analysés par 2 laboratoires distincts).

Tableau 18. Application de la procédure définie dans la Figure 42 pour les substances réglementaires quantifiées au moyen des POCIS et POCIS-MAX au niveau du Trec à Longueville.

		NQE-MA (ng.L <sup>-1</sup> )	MAX (ng.L <sup>-1</sup> )	MIN (ng.L <sup>-1</sup> )	Statut
2012	Alachlore	300	56	9	Bon état
	Atrazine	600	39	6	Bon état
	Diuron	200	13	2	Bon état
	Isoproturon	300	113	5	Bon état
	Simazine	1000	7	0	Bon état
	<i>Chlortoluron</i>	5000	35	2	Bon état
	<i>Linuron</i>	1000	2	0	Bon état
2013	Alachlore	300	16	3	Bon état
	Atrazine	600	26	4	Bon état
	Diuron	200	6	0	Bon état
	Isoproturon	300	2	0	Bon état
	Simazine	1000	3	0	Bon état
	<i>Chlortoluron</i>	5000	4	0	Bon état
	<i>Linuron</i>	1000	3	0	Bon état
2014	Alachlore	300	0	0	Bon état
	Atrazine	600	22	3	Bon état
	Diuron	200	6	0	Bon état
	Isoproturon	300	11	1	Bon état
	Simazine	1000	6	0	Bon état
	<i>Chlortoluron</i>	5000	2	0	Bon état
	<i>Linuron</i>	1000	89	4	Bon état
	<i>2,4-D</i>	1500	653	82	Bon état
	<i>MCPA</i>	100	70	15	Bon état

Tableau 19. Application de la procédure définie dans la Figure 42 pour les substances réglementaires quantifiées au moyen des POCIS au niveau du Ruisseau d'Arnac au Mas.

	Substances	NQE-MA (ng.L <sup>-1</sup> )	MAX (ng.L <sup>-1</sup> )	MIN (ng.L <sup>-1</sup> )	Statut
2012	Alachlore	300	3	0	Bon état
	Atrazine	600	4	1	Bon état
	Diuron	200	13	7	Bon état
	Isoproturon	300	0	0	Bon état
	Simazine	1000	7	4	Bon état
	Chlortoluron	5000	0	0	Bon état
	Linuron	1000	2	1	Bon état
2013	Alachlore	300	0	0	Bon état
	Atrazine	600	158	91	Bon état
	Diuron	200	41	23	Bon état
	Isoproturon	300	0	0	Bon état
	Simazine	1000	1	1	Bon état
	Chlortoluron	5000	0	0	Bon état
	Linuron	1000	0	0	Bon état
2014	Alachlore	300	0	0	Bon état
	Atrazine	600	8	5	Bon état
	Diuron	200	10	6	Bon état
	Isoproturon	300	0	0	Bon état
	Simazine	1000	3	2	Bon état
	Chlortoluron	5000	0	0	Bon état
	Linuron	1000	0	0	Bon état

*L'utilisation de la procédure proposée permettrait ainsi d'évaluer l'état des masses d'eau au regard de certains pesticides polaires figurant parmi les substances prioritaires et/ou de l'état écologique de la DCE. Bien qu'exploité de façon semi-quantitatifs dans cette étude, le POCIS (ou POCIS-MAX) permet d'avoir des estimations de concentrations pour la plupart des dates de suivi, même à l'état de trace, contrairement au ponctuel. En outre, cette technique d'échantillonnage passif peut s'avérer utile lors d'observation d'un dépassement de la concentration maximale admissible dans les milieux aquatiques, au cours d'une même année, en confortant les résultats obtenus de manière ponctuelle.*

## Application pour le suivi tendance

De par ses propriétés de mesure intégrée dans le temps et d'abaissement des limites de quantification, le POCIS semble être un outil particulièrement adapté au suivi de tendance de la contamination. Les Figure 45, Figure 46 et Figure 47 présentent les résultats de dispersion des données obtenues par les suivis POCIS et réglementaires sur les bassins versants du Trec à Longueville et du Ruisseau d'Arnac au Mas. Seules les dates communes sont prises en compte afin d'avoir la même fréquence d'échantillonnage.

Il ressort de ces résultats plusieurs informations :

- La différence de contamination entre les deux sites est très franche. Ainsi, sur un site considéré comme étant sous faible pression phytosanitaire (ruisseau d'Arnac), le POCIS permet de dégager une tendance inter-annuelle alors que les prélèvements ponctuels réglementaires affichent des données très sporadiques dans le cas de l'imidaclopride, voire aucune quantification pour ce qui est du diuron (Figure 45). Bien que les concentrations moyennes soient de l'ordre de 0,05 à 0,020  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , il est observé des valeurs plus fortes atteignant parfois 0,1  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .
- Nous avons également le cas de substances généralement présentes à l'état de bruit de fond comme l'atrazine (Figure 46). Cela est vérifié dans le cas du Trec avec des dispersions et des moyennes équivalentes d'une année à une autre. Toutefois, pour ce qui est de l'Arnac, on a une tendance très différente avec une forte augmentation observée en 2013. Comme souligné précédemment, il s'agit d'un apport en atrazine dans le milieu qui a été mis en évidence à la fois dans le prélèvement ponctuel du mois de juin et l'échantillonnage intégratif du 27 mai au 22 juillet. Toutefois, comme noté précédemment
- Le métolachlore est utilisé en grandes cultures, ce qui explique les différences observées entre les 2 bassins versants, tant en termes de dispersion, de concentrations moyennes, que de tendance appréhendées au moyen de prélèvements ponctuels ou intégratifs passifs. Ce type de cultures (maïs, tournesol) est peu présent sur le bassin versant de l'Auvézère, alors qu'elles sont dominantes au niveau du Trec-Canale en période de printemps et d'été. Comme montré précédemment, il a été observé un pic assez élevée en mai 2014 (Figure 26) au moyen des prélèvements ponctuels. En s'intéressant à la dispersion des données (Figure 47), on constate que cette valeur extrême (près de 18  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) tire fortement la moyenne (3,2  $\mu\text{g.L}^{-1}$  contre une médiane voisine de 0,1  $\mu\text{g.L}^{-1}$  seulement), ce qui pourrait amener à l'interprétation d'une augmentation du niveau de concentration en métolachlore, entre 2013 et 2014. La concentration intégrée fournie par le POCIS (intervalle allant de 1,1 à 1,9  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour 14 jours d'exposition) sur la même période conforte l'idée d'une forte contamination du milieu à cette date. En outre, en considérant les données associées aux POCIS pour l'ensemble des 3 années, on constate que les moyennes sont nettement moins variables (0,161 à 0,400  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) et indiqueraient une tendance plutôt stable, dans le cadre de ce PAT. Il apparaîtrait dans ce cas de figure que le POCIS permettrait de prendre en compte la saisonnalité (les concentrations les plus élevées étant dans tous les cas observées durant le printemps) mais minimiserait le poids des pics de contamination potentiellement surreprésentés au moyen de prélèvements ponctuels. Enfin, ne disposant pas de NQE pour

cette substance, on peut toutefois se référer à la PNEC de 6,7 µg.L<sup>-1</sup> qui est dépassée en mai 2014.

*L'étude du suivi de tendance à l'aide des POCIS permettrait d'approcher les tendances de manière plus fiable, notamment lors de la mise en œuvre d'un PAT. D'une part, on a abaissement des limites de quantification qui permet d'acquérir des données inaccessibles avec les prélèvements ponctuels, et donc de se prononcer de façon plus précise pour des milieux a priori sous faible pression phytosanitaire. D'autre part, l'aspect intégratif amène à une prise en compte des pics de contamination, en lien avec la saisonnalité des applications ainsi que le transfert des substances vers les milieux aquatiques. Toutefois, il réduit leur poids lors de la détermination d'une concentration moyenne annuelle, rendant ces dernières a priori plus robustes lorsqu'il s'agit ensuite de réaliser des évaluations interannuelles.*

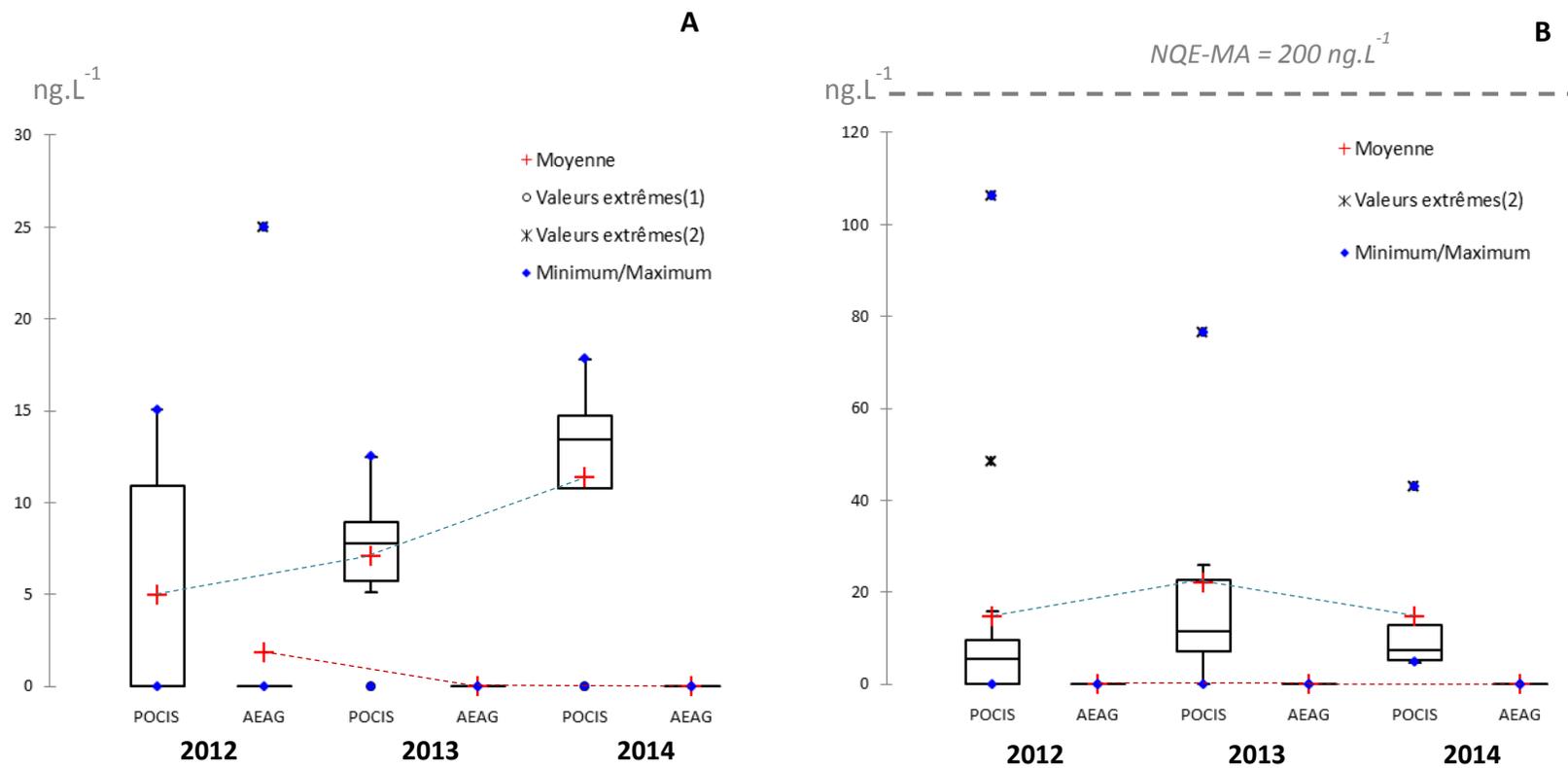


Figure 45. Evolution comparée de la dispersion des données et des concentrations moyennes annuelles (2012-2014) obtenues pour l'imidaclopride (A) et le diuron (B) avec les données POCIS et les prélèvements ponctuels (fréquences et périodes d'échantillonnage équivalentes) pour le bassin versant du ruisseau d'Arnac au Mas.

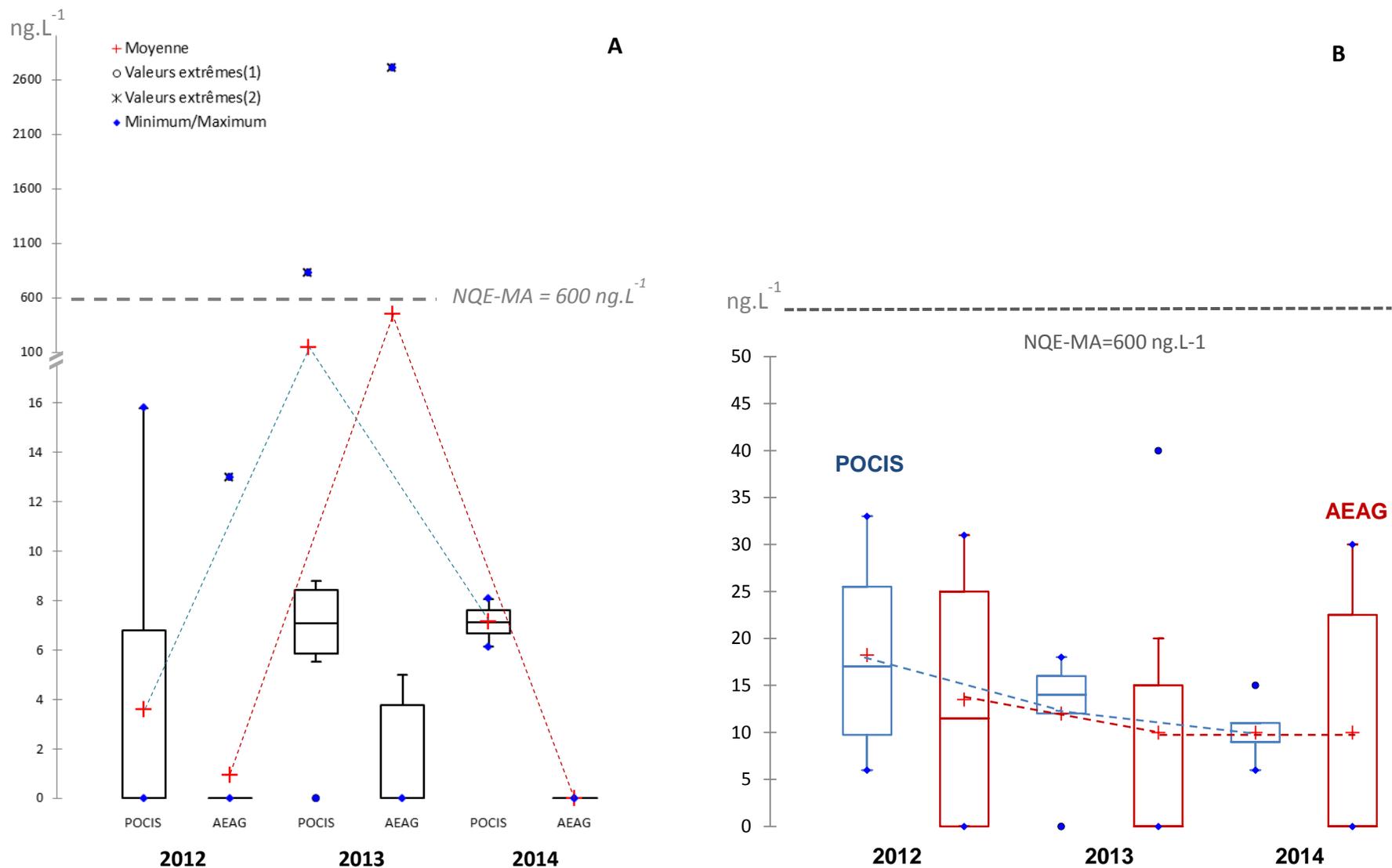


Figure 46. Evolution comparée de la dispersion des données et des concentrations moyennes annuelles (2012-2014) obtenues pour l'atrazine avec les données POCIS et les prélèvements ponctuels (fréquences et périodes d'échantillonnage équivalentes) pour les bassins versants de ruisseau d'Arnac au Mas (A) et du Trec à Longueville (B).

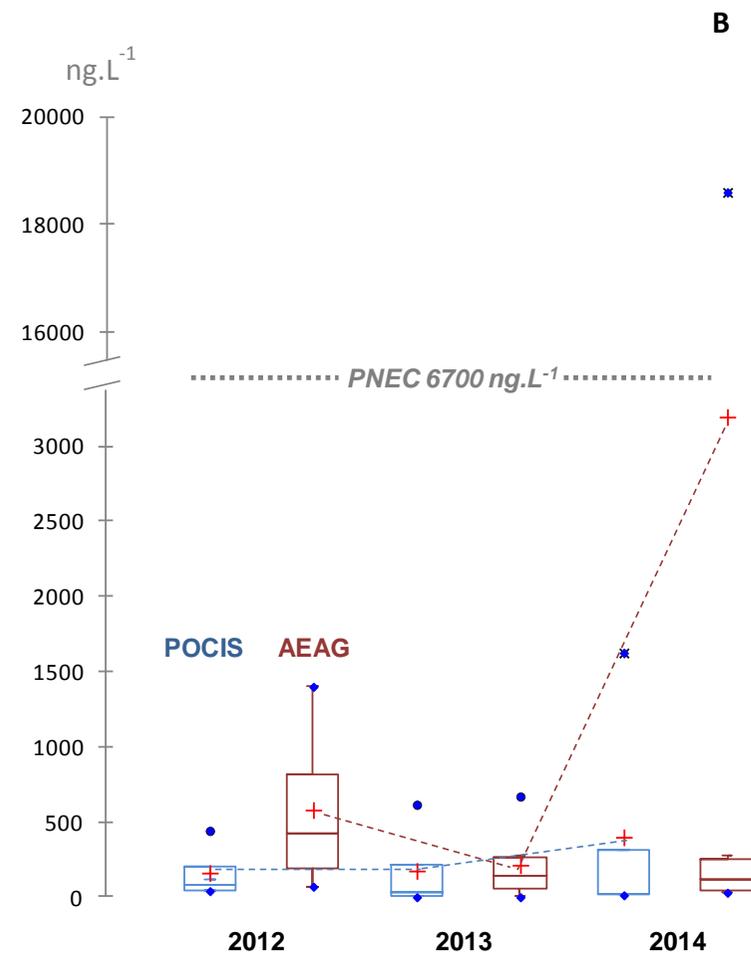
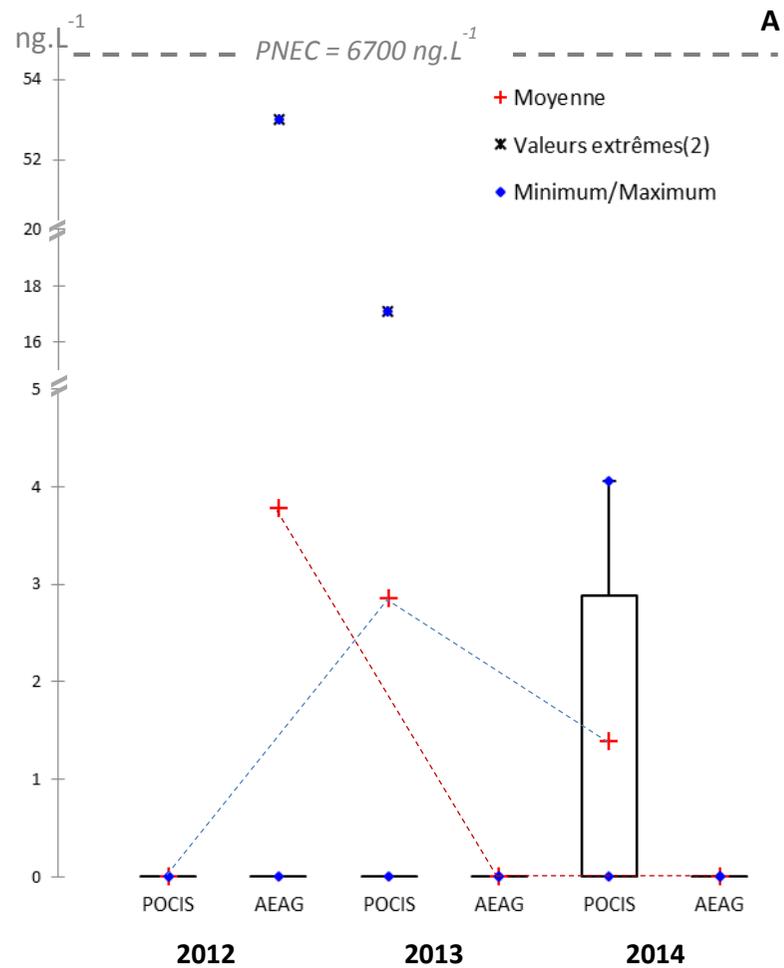


Figure 47. Evolution comparée de la dispersion des données et des concentrations moyennes annuelles (2012-2014) obtenues pour le métolachlore avec les données POCIS et les prélèvements ponctuels (fréquences et périodes d'échantillonnage équivalentes) pour le ruisseau d'Arnac au Mas (A) et le Trec à Longueville (B).



## VI. Conclusions et perspectives

---

Au cours des dernières décennies, les échantillonneurs passifs sont apparus comme un moyen de pallier certaines limitations liées à l'échantillonnage ponctuel. Leurs performances en termes de sensibilité (baisse des limites de quantification) et de représentativité temporelle (obtention d'une concentration moyenne pondérée dans le temps) en font un outil de choix pour le suivi des contaminants en général, et des pesticides en particulier, dans les milieux aquatiques. Toutefois, la méconnaissance de certains processus et donc de la robustesse de la donnée fournie par les techniques d'échantillonnage passif, notamment pour ce qui est des substances hydrophiles, restreint aujourd'hui leur utilisation dans les réseaux de surveillance réglementaires.

Un des premiers verrous, pour ce qui est des pesticides organiques et des éléments étudiés, porte sur l'incertitude associée à la concentration pondérée dans le temps ainsi estimée. Dans le cadre de cette étude, nous avons pu montrer que pour le POCIS (comme pour le POCIS-MAX), la principale contribution était l'influence des paramètres environnementaux sur la justesse. Les pistes possibles pour réduire un tel biais reposent sur des étapes d'étalonnage *in situ*, non réalisables dans la perspective d'utilisation en routine dans les réseaux de surveillance, ou l'utilisation de composés de référence et de performance (PRC). Bien que cette approche PRC soit encore empirique, elle a montré son intérêt pour améliorer la justesse de la mesure pour des composés ayant différentes polarités et appartenant à différentes familles (triazines, chloroacétanilides, néonicotinoïdes, pyridazinones,...). Toutefois, il a été montré que cette approche augmentait sensiblement la dispersion de la donnée et que les possibles améliorations devraient porter par la suite sur l'utilisation de plusieurs PRC, ainsi que la meilleure compréhension des mécanismes impliqués dans leur désorption. En d'autres termes, dans le cas du POCIS, les PRC pourraient être utilisés pour qualifier l'état physique du milieu lors de l'exposition (estimer l'épaisseur de la couche limite, puis sa contribution, par ex.) plutôt que d'apporter un terme correctif aux constantes cinétiques des composés accumulés, comme cela se fait pour les échantillonneurs passifs hydrophobes. Dans le cas du dispositif DGT, l'incertitude associée à la concentration pondérée dans le temps estimée peut provenir, comme pour le POCIS, de l'influence des paramètres environnementaux. Néanmoins, cette influence semble moindre pour le DGT car l'étalonnage en laboratoire s'est révélé robuste pour le site étudié (Auvezère). Bien qu'il soit probablement robuste pour une majorité de sites semblables (force ionique équivalente ou supérieure, tendance similaire ou plus faible à la formation de bio salissures), il reste à identifier la typologies des sites pour lesquels cet étalonnage en laboratoire n'est plus adapté pour pouvoir, le cas échéant, envisager des méthodes de correction. La majorité de l'incertitude sur la concentration déterminée par DGT mise en évidence dans le cadre de cette étude est liée à la mise en œuvre des dispositifs. D'une part, la manipulation des dispositifs (montage/démontage) peut engendrer une contamination, du à l'ubiquité des éléments traces métalliques, qui limitera la sensibilité de la méthode pour l'étude des milieux faiblement contaminés (dizaine de  $\text{ng.L}^{-1}$ ). Ainsi des procédures adaptées de conditionnement et de manipulation du matériel devront être établies pour l'étude de ces milieux. D'autre part, dans certaines conditions hydrodynamiques défavorables (faibles vitesses de courant), il a été montré que la concentration en éléments pouvait être sous-estimée de 50 %. Cette sous-estimation, causée par le dispositif de déploiement combiné aux faibles vitesses de courant, n'empêche pas le suivi de tendances mais, dès

lors que les concentrations doivent être connues avec justesse (à moins de 50 %), une méthodologie de déploiement adaptée devra être établie.

Par ailleurs, il faut retenir que l'incertitude liée à la seule étape d'échantillonnage serait a priori plus faible dans le cas du POCIS, sans étalonnage *in situ* ni prise en compte de PRC, que dans celui du prélèvement ponctuel. Ceci serait notamment attribuable aux propriétés intégratives dans le temps, sur la durée d'exposition, qui permettrait de prendre en compte les valeurs extrêmes (événement du type pic de contamination ou au contraire donnée inférieure à la limite de quantification), tout en réduisant leur poids (en lien avec la durée de l'évènement sur la durée d'exposition totale), contrairement à l'échantillonnage ponctuel. L'intérêt des techniques d'échantillonnage passif afin de minimiser l'incertitude quant à l'estimation d'une concentration moyenne annuelle, sur la base de quelques périodes de prélèvement/exposition (6 à 12 par an en se basant sur la fréquence employée pour le contrôle de surveillance), pourrait être renforcé en réalisant par la suite une étude comparative suffisamment étendue dans le temps.

En termes de production de connaissances, les techniques d'échantillonnage passif employées dans cette étude ont montré leur apport pour caractériser le type de pressions, en lien avec les substances majoritairement quantifiées. Elles ont également permis de confirmer l'usage ponctuel et localisé de substances interdites sur certains sites suivis de 2012 à 2014. Il a été également montré une augmentation du nombre de substances quantifiées ainsi que des fréquences de quantification, pour chacune de ces substances, par rapport à l'analyse classique d'échantillons ponctuels. Ce type d'information peut s'avérer utile dans le cadre de BV supposés être soumis à de faibles pressions agricoles, mais aussi pour identifier les périodes les plus à risques en termes de traitements et transfert de pesticides. Ce type d'approche pourrait servir à optimiser les plans d'échantillonnage actuellement mis en œuvre dans le cadre des réseaux de contrôle réglementaires. Il ressortirait également une évaluation plus fiable des tendances interannuelles du fait de la prise en compte de la saisonnalité, par exemple, tout en diminuant l'impact de valeurs extrêmes sur le calcul d'une concentration moyenne annuelle. Ainsi, les échantillonneurs passifs du type POCIS se révèlent être d'ores et déjà pertinents pour une application complémentaire, au suivi ponctuel, dans le cadre du contrôle d'enquête, la préparation et/ou optimisation d'un plan d'échantillonnage d'une masse d'eau ou encore le suivi de tendance suite à des mesures correctives.

Enfin, dans l'optique du rapportage DCE et de qualification de l'état chimique en lien avec les pesticides polaires, il était nécessaire de déterminer la compatibilité avec la fraction isolée par de tels dispositifs. Il est apparu que les substances échantillonnées par le POCIS, sur les sites étudiés, étaient essentiellement présentes dans la fraction dissoute, ce qui amènerait à une absence de différence significative en termes de fraction analysée (eau brute) dans le cadre des suivis réglementaires. Toutefois, il serait encore nécessaire d'acquérir des données à ce niveau, pour un plus grand nombre de substances issues de différentes familles chimiques, selon des contextes physico-chimiques (charge en matières organique et en suspension) variés. Si pour les dispositifs DGT, l'échantillonnage de la fraction labile d'un ETM est bien établie, il conviendra de préciser à quoi correspond opérationnellement cette fraction de l'ETM, et le cas échéant de réviser les NQE par rapport à la fraction de l'ETM échantillonné.

Par ailleurs, suite au renseignement de la dispersion et de l'incertitude globale associée aux concentrations pondérées dans le temps, nous avons défini un intervalle de confiance, puis proposé un schéma décisionnel afin de mener la comparaison avec les seuils des NQE-MA, pour les

substances réglementaires recherchées et détectées. Bien qu'exploité de façon semi-quantitatives dans ces travaux, il est apparu que le POCIS (ou POCIS-MAX) apportait des estimations de concentrations pour la plupart des dates de suivi, même à l'état de trace, contrairement au ponctuel. En outre, cette technique d'échantillonnage passif peut s'avérer utile lors d'observation d'un dépassement de la concentration maximale admissible dans les milieux aquatiques, au cours d'une même année, en confortant les résultats obtenus par ailleurs de manière ponctuelle. Les pistes d'amélioration ultérieures pourraient viser à réduire l'intervalle de confiance associée à la donnée fournie par de tels dispositifs. Cela pourrait se faire d'une part en améliorant de manière ciblée notre connaissance sur les mécanismes mis en jeu, puis les modèles cinétiques, voire l'utilisation de PRC pour qualifier l'état physique du milieu, comme évoqué auparavant, puis d'autre part en faisant l'acquisition d'un jeu de donnée à large échelle, sur une durée suffisamment représentative dans le temps par rapport aux enjeux de surveillance.





## REFERENCES

- 2000/60/EC (2000): Directive 2000/60/EC of The European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. . OJ L 327, 22.12.2000, 1-73
- 2008/105/EC (2008): 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy. OJ L 348 24.12.2008, 84-97
- Allan IJ, Vrana B, Greenwood R, Mills GA, 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
- Allan IJ, Booij K, Paschke A, Vrana B, Mills GA, Greenwood R (2009): Field performance of seven passive sampling devices for monitoring of hydrophobic substances. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5383-90
- Alvarez DA, Petty JD, Huckins JN, Jones-Lepp TL, Getting DT, Goddard JP, Manahan SE (2004): Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 1640-1648
- Alvarez DA, Stackelberg PE, Petty JD, Huckins JN, Furlong ET, Zaugg SD, Meyer MT (2005): Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream. *Chemosphere* 61, 610-622
- Alvarez DA, Huckins JN, Petty JD, Jones-Lepp T, Stuer-Lauridsen F, Getting DT, Goddard JP, Gravell A, R. Greenwood GMaBV (2007): Chapter 8 Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS), *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, pp. 171-197
- Arrêté du 11 janvier (2007): relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique. *JORF* n°36, pages 2180-2187
- Arrêté du 29 juillet (2011): modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement. *JORF* N°0217, 15627-15655
- Bauerlein PS, Mansell JE, ter Laak TL, de Voogt P (2012): Sorption Behavior of Charged and Neutral Polar Organic Compounds on Solid Phase Extraction Materials: Which Functional Group Governs Sorption? *Environmental Science & Technology* 46, 954-961
- Belles A, Pardon P, Budzinski H (2014a): Development of an adapted version of polar organic chemical integrative samplers (POCIS-Nylon). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 406, 1099-1110
- Belles A, Tapie N, Pardon P, Budzinski H (2014b): Development of the performance reference compound approach for the calibration of "polar organic chemical integrative sampler" (POCIS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 406, 1131-1140
- Beneš P, Steinnes E (1974): In situ dialysis for the determination of the state of trace elements in natural waters. *Water Research* 8, 947-953
- Booij K, Sleiderink HM, Smedes F (1998): Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17, 1236-1245
- Booij K, Smedes F (2010): An improved method for estimating in situ sampling rates of nonpolar passive samplers. *Environ Sci Technol.* 44, 6789
- Chambre d'Agriculture de la Corrèze (2006): La gestion des phytosanitaires : une préoccupation d'aujourd'hui pour préserver demain. *Phytobul* (Bulletin d'informations élaboré par la Chambre d'Agriculture de la Corrèze dans le cadre de l'Action Test Auvézère) n°1, 4 p

- Chambre d'Agriculture du Lot et Garonne 2009: PAT Trec Canaule en Lot et Garonne : Suivi de la qualité des rivières. Bilan 2009.
- Dalton RL, Pick FR, Boutin C, Saleem A (2014): Atrazine contamination at the watershed scale and environmental factors affecting sampling rates of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS). *Environmental Pollution* 189, 134-142
- Davison W, Zhang H (1994): In situ speciation measurements of trace components in natural-waters using thin film gels. *Nature* 367, 546-548
- Davison W, Zhang H (2012): Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT) "back to basics". *Environmental Chemistry* 9, 1-13
- Dias NC, Poole CF (2002): Mechanistic study of the sorption properties of OASIS HLB and its use in solid-phase extraction. *Chromatographia* 56, 269-275
- durable Cgad 2011: Bilan de présence des micropolluants dans les milieux aquatiques continentaux - Période 2007-2009
- Fauvelle V, Mazzella N, Delmas F, Madarassou K, Eon M, Budzinski H (2012): Use of Mixed-Mode Ion Exchange Sorbent for the Passive Sampling of Organic Acids by Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS). *Environmental Science & Technology* 46, 13344-13353
- Fauvelle V, Mazzella N, Belles A, Moreira A, Allan I, Budzinski H (2014): Optimization of the polar organic chemical integrative sampler for the sampling of acidic and polar herbicides. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 406, 3191-3199
- Fauvelle V, Nhu-Trang T-T, Feret T, Madarassou K, Randon J, Mazzella N (2015): Evaluation of Titanium Dioxide as a Binding Phase for the Passive Sampling of Glyphosate and Aminomethyl Phosphonic Acid in an Aquatic Environment. *Analytical Chemistry*
- Gale RW (1998): Three-Compartment Model for Contaminant Accumulation by Semipermeable Membrane Devices. *Environmental Science & Technology* 32, 2292-2300
- Gatignol MC, Etienne JC (2010): Rapport de l'Office Parlementaire des d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologiques sur les pesticides et la santé. N°2463, 1-262
- Gery K 2013: Développement, validation et application d'une méthode de dosage des pesticides organiques dans les matières en suspension par HPLC-MS/MS
- Gunold R, Schäfer RB, Paschke A, Schüürmann G, Liess M (2008): Calibration of the Chemcatcher passive sampler for monitoring selected polar and semi-polar pesticides in surface water. *Environ. Pollut.* 155, 52-60
- Harman C, Thomas KV, Tollefsen KE, Meier S, Bøyum O, Grung M (2009): Monitoring the freely dissolved concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and alkylphenols (AP) around a Norwegian oil platform by holistic passive sampling. *Marine Pollution Bulletin* 58, 1671-1679
- Harman C, Allan IJ, Bäuerlein PS (2011a): The challenge of exposure correction for polar passive samplers the PRC and the POCIS. *Environmental Science and Technology* 45, 9120-9121
- Harman C, Allan IJ, Bäuerlein PS (2011b): The Challenge of Exposure Correction for Polar Passive Samplers—The PRC and the POCIS. *Environmental Science & Technology* 45, 9120-9121
- Harman C, Reid M, Thomas KV (2011c): In Situ Calibration of a Passive Sampling Device for Selected Illicit Drugs and Their Metabolites in Wastewater, And Subsequent Year-Long Assessment of Community Drug Usage. *Environmental Science & Technology* 45, 5676-5682
- Harman C, Allan IJ, Vermeirssen ELM (2012): Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler—a critical review. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31, 2724-2738
- Hesslein R (1976): An in situ sampler for close interval pore water studies. *Limnology and Oceanography* 21, 912-914
- Huckins JN, Tubergen MW, Manuweera GK (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 JN, Petty JD, Orazio CE, Lebo JA, Clark RC, Gibson VL, Gala WR, Echols KR (1999): Determination of uptake kinetics (Sampling rates) by lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water. *Environmental Science & Technology* 33, 3918-3923
- Huckins JN, Petty JD, Lebo JA, Almeida FV, Booij K, Alvarez DA, Cranor WL, Clark RC, Mogensen BB (2002): Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environ. Sci. Technol.* 36, 85-91
- Huckins JN, Petty JD, Booij K (2006): *Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices*. Springer Science+Business Media, New York, NY (USA), 223 pp
- Ibrahim I, Togola A, Gonzalez C (2013): In-situ calibration of POCIS for the sampling of polar pesticides and metabolites in surface water. *Talanta* 116, 495-500
- Ipolyi I, Brunori C, Bercaru O, Ricci M, Morabito R, Muntau H, Sahuquillo A 2007: 3rd SWIFT-WFD Proficiency Testing Schemes - Evaluation Report
- Jacquet R, Miège C, Bados P, Schiavone S, Coquery M (2012): Evaluating the polar organic chemical integrative sampler for the monitoring of beta-blockers and hormones in wastewater treatment plant effluents and receiving surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31, 279-288
- Kaserzon SL, Kennedy K, Hawker DW, Thompson J, Carter S, Roach AC, Booij K, Mueller JF (2012): Development and Calibration of a Passive Sampler for Perfluorinated Alkyl Carboxylates and Sulfonates in Water. *Environmental Science & Technology* 46, 4985-4993
- Kaserzon SL, Hawker DW, Booij K, O'Brien DS, Kennedy K, Vermeirssen ELM, Mueller JF (2014): Passive sampling of perfluorinated chemicals in water: In-situ calibration. *Environmental Pollution* 186, 98-103
- Kingston JK, Greenwood R, Mills GA, Morrison GM, Persson LB (2000): Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *Journal of Environmental Monitoring* 2, 487-495
- Lardy-fontan. S, Lalère. B (2010): Une vision metrologique sur les approches integratives de suivi de l'environnement : Etat de l'art et perspectives. In: (LNE) LNdmedE (Hrsg.), Programme Aquaref 2009. Convention ONEMA· LNE n01187/09 · Document DMSI/1. Aquaref, pp. 20
- Li H, Vermeirssen ELM, Helm PA, Metcalfe CD (2010): Controlled field evaluation of water flow rate effects on sampling polar organic compounds using Polar Organic Chemical Integrative Samplers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29, 2461-2469
- Lissalde S 2010: Application et validation des échantillonneurs passifs du type POCIS pour l'échantillonnage intégré des pesticides dans les eaux du bassin versant charentais, Université de Poitiers, 268 pp
- Lissalde S, Mazzella N, Fauvelle V, Delmas F, Mazellier P, Legube B (2011): Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches. *J. Chromatogr. A* 1218, 1492-1502
- Lissalde S, Mazzella N, Mazellier P (2014): Polar organic chemical integrative samplers for pesticides monitoring: Impacts of field exposure conditions. *Science of The Total Environment* 488-489, 188-196
- Lobpreis T, Vrana B, Dominiak E, Dercová K, Mills GA, Greenwood R (2008): Effect of housing geometry on the performance of Chemcatcher™ passive sampler for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environmental Pollution* 153, 706-710
- Mazzella N, Dubernet J-F, Delmas F (2007): Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *J. Chromatogr. A* 1154, 42-51

- Mazzella N, Debenest T, Delmas F (2008): Comparison between the polar organic chemical integrative sampler and the solid-phase extraction for estimating herbicide time-weighted average concentrations during a microcosm experiment. *Chemosphere* 73, 545-550
- Mazzella N, Lissalde S, Bonnet M, Boudigues M, Boutry S, Delest B, Huppert J, Méchin B, Moreira S, Delmas F 2009: Suivi de la contamination du bassin versant charentais par les pesticides : Améliorations méthodologiques et propositions pour les réseaux de surveillance. Rapport final (campagne 2008), Cemagref
- Mazzella N, Lissalde S, Moreira S, Delmas F, Mazellier P, Huckins JN (2010): Evaluation of the use of performance reference compounds in an Oasis-HLB adsorbent based passive sampler for improving water concentration estimates of polar herbicides in freshwater. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1713-1719
- Mazzella N, Coquery M, Miège C, Berho C, Ghestem JP, Togola A, Gonzalez C, Tixier C, Lardy-Fontan S 2011: Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE, Irstea, France
- Mazzella N, Assoumani A, Byers H, Margoum C 2013: Evaluation expérimentale de la robustesse des échantillonneurs passifs POCIS et SBSE pour les pesticides Aquaref- Irstea
- Meadows JC, Echols KR, Huckins JN, Borsuk FA, Carline RF, Tillitt DE (1998): Estimation of uptake rate constants for PCB congeners accumulated by semipermeable membrane devices and brown trout (*Salmo trutta*). *Environmental Science & Technology* 32, 1847-1852
- Miège C, Mazzella N, Schiavone S, Dabrin A, Berho C, Ghestem J-P, Gonzalez C, Gonzalez J-L, Lalere B, Lardy-Fontan S, Lepot B, Munaron D, Tixier C, Togola A, Coquery M (2012): An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 36, 128-143
- Ministère de l'agriculture de l'agroalimentaire et de la forêt (2012): GraphAgri France 2012. GraphAgri
- Morin N, Miège C, Coquery M, Randon J (2012): Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 36, 144-175
- Morin N, Camilleri J, Cren-Olivé C, Coquery M, Miège C (2013): Determination of uptake kinetics and sampling rates for 56 organic micropollutants using "pharmaceutical" POCIS. *Talanta* 109, 61-73
- Müller JF, Manomanii K, Mortimer MR, McLachlan MS (2001): Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in the polyethylene/water system. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 371, 816-822
- Ort C, Lawrence MG, Reungoat J, Mueller JF (2010a): Sampling for PPCPs in Wastewater Systems: Comparison of Different Sampling Modes and Optimization Strategies. *Environmental Science & Technology* 44, 6289-6296
- Ort C, Lawrence MG, Rieckermann J, Joss A (2010b): Sampling for Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) and Illicit Drugs in Wastewater Systems: Are Your Conclusions Valid? A Critical Review. *Environmental Science & Technology* 44, 6024-6035
- Paschke A, Schwab K, Brummer J, Schuurmann G, Paschke H, Popp P (2006): Rapid semi-continuous calibration and field test of membrane-enclosed silicone collector as passive water sampler. *Journal of Chromatography A* 1124, 187-195
- Poulier G, Mazzella N, Lissalde S, Charriau A, Buzier R, Delmas F, Guibaud G 2013: Etude de la contamination en pesticides des bassins versants du Trec (47) et de l'Auvézère (19) : application de l'échantillonnage intégratif passif (campagne 2012), Rapport d'étude Irstea, FST de Limoges et Agence de l'eau Adour-Garonne (rapport d'étape)
- Poulier G, Lissalde S, Charriau A, Buzier R, Delmas F, Gery K, Moreira A, Guibaud G, Mazzella N (2014): Can POCIS be used in Water Framework Directive (2000/60/EC) monitoring networks? A study focusing on pesticides in a French agricultural watershed. *Sci Total Environ* 497-498, 282-92

- Rusina TP, Smedes F, Koblizkova M, Klanova J (2010): Calibration of silicone rubber passive samplers: Experimental and modeled relations between sampling rate and compound properties. *Environmental Science and Technology* 44, 362-367
- Scally S, Davison W, Zhang H (2006): Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films. *Analytica Chimica Acta* 558, 222-229
- Schäfer RB, Paschke A, Liess M (2008): Aquatic passive sampling of a short-term thiacloprid pulse with the Chemcatcher: Impact of biofouling and use of a diffusion-limiting membrane on the sampling rate. *Journal of Chromatography A* 1203, 1-6
- Sellin MK, Snow DD, Akerly DL, Kolok AS (2009): Estrogenic Compounds Downstream From Three Small Cities in Eastern Nebraska: Occurrence and Biological Effect1. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association* 45, 14-21
- Shaw M, Mueller JF (2009): Time Integrative Passive Sampling: How Well Do Chemcatchers Integrate Fluctuating Pollutant Concentrations? *Environmental Science & Technology* 43, 1443-1448
- Shipitalo MJ, Owens LB (2003): Atrazine, Deethylatrazine, and Deisopropylatrazine in Surface Runoff from Conservation Tilled Watersheds. *Environmental Science & Technology* 37, 944-950
- Södergren A (1987): Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms. *Environmental Science and Technology* 21, 855-859
- Togola A, Budzinski H (2007): Development of polar organic integrative samplers for analysis of pharmaceuticals in aquatic systems. *Analytical Chemistry* 79, 6734-6741
- Uher E, Zhang H, Santos S, Tusseau-Vuillemin M-H, Gourlay-France C (2012a): Impact of Biofouling on Diffusive Gradient in Thin Film Measurements in Water. *Analytical Chemistry* 84, 3111-3118
- Uher E, Zhang H, Santos S, Tusseau-Vuillemin M-H, Gourlay-France C (2012b): Impact of Biofouling on Diffusive Gradient in Thin Film Measurements in Water. *Analytical Chemistry* 84, 3111-3118
- Uher E, Tusseau-Vuillemin M-H, Gourlay-France C (2013): DGT measurement in low flow conditions: diffusive boundary layer and lability considerations. *Environmental Science: Processes & Impacts* 15, 1351-1358
- Vrana B, Allan IJ, Greenwood R, Mills GA, Dominiak E, Svensson K, Knutsson J, Morrison G (2005): Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends Anal. Chem.* 24, 845-868
- Vrana B, Mills GA, Dominiak E, Greenwood R (2006): Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environmental Pollution* 142, 333-343
- Warnken KW, Zhang H, Davison W (2005): Trace Metal Measurements in Low Ionic Strength Synthetic Solutions by Diffusive Gradients in Thin Films. *Analytical Chemistry* 77, 5440-5446
- Warnken KW, Zhang H, Davison W (2006): Accuracy of the Diffusive Gradients in Thin-Films Technique: Diffusive Boundary Layer and Effective Sampling Area Considerations. *Analytical Chemistry* 78, 3780-3787
- Wittmer IK, Scheidegger R, Stamm C, Gujer W, Bader H-P (2011): Modelling biocide leaching from facades. *Water Research* 45, 3453-3460
- Zhang H, Davison W (1995): Performance characteristics of diffusion gradients in thin-films for the in-situ measurement of trace-metals in aqueous-solution. *Analytical Chemistry* 67, 3391-3400
- Zhang H, Davison W (1999): Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Analytica Chimica Acta* 398, 329-340

# ANNEXES



## ANNEXE 1 : liste des molécules analysées dans les Réseaux de contrôle de surveillance, départementaux et Phyto

Tableau 20. Substances phytosanitaires recherchées par l'IPL Atlantique dans le cadre du RCS et réseau Phyto (Trec-Canale) et limites de quantification associées (substances recherchées communément avec les POCIS et POCIS-MAX sont surlignées en orange).

Substances	Limites de quantification ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Substances	Limites de quantification ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
2,4-D	0,02	Glufosinate	0,05
2,4-MCPA	0,02	Glyphosate	0,05
Acétochlore	0,02	Heptachlore	0,005
Aclonifen	0,05	Hexaconazole	0,02
Alachlore	0,02	Hydroxyterbuthylazine	0,01
Aldicarbe	0,02	Imazabéthabenz	0,02
Aldrine	0,003	Imidaclopride	0,02
Aminotriazole	0,05	loxynil	0,02
AMPA	0,05	Iprodione	0,05
Asulame	0,02	Isodrine	0,01
Atrazine	0,02	Isoproturon	0,02
Atrazine déséthyl	0,07	Kresoxim Méthyl	0,02
Azoxystrobine	0,02	Lambda-cyhalothrine	0,02
Benoxacor	0,02	Lindane	0,005
Bentazone	0,02	Linuron	0,02
Betacyfluthrine	0,02	Malathion	0,003
Bromacil	0,02	Mancozebe	1
Bromoxynil	0,02	Mécoprop	0,02
Bromoxynil octano	0,02	Meptyldinocap	0,05
Cadusaphos	0,02	Metadathion	0,02
Captane	0,05	Métalaxyl	0,02
Carbaryl	0,02	Métaldéhyde	0,14
Carbendazime	0,02	Metamitrone	0,02
Carbofuran	0,02	Métazachlore	0,02
Chlorfenvinphos	0,02	Méthabenzthiazuron	0,02
Chlormephos	0,02	Méthamidophos	0,02
Chlorothalonil	0,02	Méthomyl	0,02
Chlorprophame	0,02	Métolachlore	0,03
Chlorpyriphos	0,01	Molinate	0,02
Chlortoluron	0,02	Monolinuron	0,01
Clomazone	0,02	Napropamide	0,02
Clopyralid	0,02	Nicosulfuron	0,02
Cyanazine	0,02	Norflurazon	0,02
Cyfluthrine	0,02	Omethoate	0,05
Cymoxanil	0,02	Oryzalin	0,02
Cyproconazole	0,02	Oxadiazon	0,02

Cyprodinil	0,02	Oxadixyl	0,02
Deltaméthrine	0,02	Oxy-Demeton-Methyl	0,02
Désisopropylatrazine	0,02	Paraquat	0,05
Dicamba	0,02	Parathion Ethyl	0,02
Dichlorprop-P (Sel de DMA)	0,02	Parathion Methyl	0,02
Dichlorovos	0,02	Pendiméthaline	0,02
Dichlorprop	0,02	Phoxime	0,02
Dieldrine	0,003	Proctmidone	0,02
Diflufénicanil	0,02	Propyzamide	0,02
Diméthénamide	0,02	Pyrazone	0,02
Dimethoate	0,02	Pyridate	0,02
Diméthomorphe	0,02	Pyrifenox	0,02
Dinoterbe	0,02	Pyrimethanyl	0,02
Diquat	0,05	Rimsulfuron	0,05
Diuron	0,02	Simazine	0,02
Endosulfan	0,002	Sulcotrione	0,02
Endrine	0,003	Sulfosate	0,05
Epoxiconazole	0,02	Tébuconazole	0,02
Ethofumesate	0,02	Tebufenozide	0,02
Ethoprophos	0,02	Tébutame	0,02
Fenbutatin Oxydef	0,02	Terbufos	0,02
Fenitrothion	0,003	Terbuthylazine	0,02
Fénoxicarbe	0,02	Terbuthylazinedéséthyl	0,01
Fenpropathrin	0,02	Tetraconazole	0,02
Fenpropidine	0,02	Tolyfluanide	0,02
Fenpropimorphe	0,02	Triadimefon	0,02
Fenthion	0,02	Trichlorfon	0,05
Fludioxonil	0,02	Triclopyr	0,02
Flumioxazine	0,02	Trifluraline	0,01
Fluquinconazole	0,02	Vamidothion	0,02
Fluroxypyr	0,02	Vinclozoline	0,02
Fluzilazole	0,02	Zirame	1
Folpel	0,02		
Formeténate	0,05		
Foséthyl-Aluminium	0,1		

Tableau 21. Substances phytosanitaires recherchées par le LDAR 24 dans le cadre du RCD 33 (Engranne) et limites de quantification associées (substances recherchées communément avec les POCIS et POCIS-MAX sont surlignées en orange).

Substances	Limites de quantification ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Substances	Limites de quantification ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
2,4,5-T	0,02	Mécoprop	0,02
2,4-D	0,02	Méfonoxan	0,03
2,4-MCPA	0,02	Mésosulfuron-méthyl	0,02
2,4-MCPB	0,02	Mésotrione	0,05
Acétochlore	0,01	Métabenzthiazuron EN	0,02
Aclonifen	0,03	Métalaxyl	0,04
Alachlore	0,01	Métamitrone	0,02
Alachlore ESA	0,02	Métazachlore EN	0,02
Alachlore OXA	0,02	Métazachlore ESA	0,02
Aldicarb	0,06	Métazachlore OXA	0,02
Aldrine EN	0,01	Metconazole	0,02
Alphaméthrine	0,03	Méthamidophos	0,1
Amétryne EN	0,02	Méthidathion	0,01
Amidosulfuron	0,05	Méthomyl	0,02
Aminotriazole	0,05	Métobromuron EN	0,02
AMPA EN	0,10	Métolachlore EN	0,02
Asulame	0,05	Métolachlore ESA	0,09
Atrazine désisopropyl EN	0,05	Métolachlore OXA	0,02
Atrazine déséthyl EN	0,02	Métoxuron EN	0,02
Atrazine EN	0,02	Métribuzine	0,02
Atrazine hydroxy EN	0,06	Metsulfuron méthyl	0,02
Azoxystrobine	0,02	Molinate	0,01
Benfuracarbe	0,05	Monolinuron EN	0,02
Benoxacor	0,01	Monuron EN	0,02
Bentazone	0,02	Napropamide	0,02
Beta cyfluthrine	0,02	Néburon	0,06
Bifenthrine	0,01	Nicosulfuron	0,02
Boscalide	0,01	Norflurazon	0,04
Bromacil	0,02	Ométhoate	0,05
Bromoxynil	0,02	Oryzalin	0,02
Bromoxynil octanoate	0,03	Oxadiazon	0,01
Captane	0,03	Oxadixyl	0,02
Carbaryl	0,04	Oxazépam	0,01
Carbendazime	0,02	Oxydéméton-méthyl	0,04
Carbofuran	0,01	Oxyfluorène	0,01
Carbosulfan	0,05	Parathion éthyl EN	0,03
Carfentrazone éthyl	0,01	Parathion méthyl EN	0,01
Chlordane cis	0,01	Penconazole	0,02
Chlordane trans	0,01	Pendiméthaline	0,01
Chlorfenvinphos EN	0,01	Perméthrine	0,01
Chloridazon	0,02	Phénothrine	0,01
Chlormephos	0,01	Picoxystrobine	0,02
Chlorothalonil	0,01	Pirimicarbe	0,02
Chloroxuron	0,02	Prochloraze	0,04
Chlorpropham	0,01	Procymidone	0,01

Chlorpyriphos éthyl EN	0,01	Prométryne EN	0,02
Chlorpyriphos méthyl EN	0,01	Propachlore	0,02
Chlortoluron EN	0,02	Propazine EN	0,02
Clopyralid	0,1	Propham	0,01
Cyanazine EN	0,02	Propiconazole	0,04
Cycloxydime	0,05	Propyzamide	0,01
Cymoxanil	0,1	Prosulfocarbe	0,02
Cyproconazole	0,02	Prosulfuron	0,05
Cyprodinil	0,02	Pyraclostrobine	0,02
DDD-2,4' EN	0,01	Pyridate	0,05
DDD-4,4' EN	0,01	Pyrifénox	0,05
DDE-2,4' EN	0,01	Pyriméthamine	0,05
DDE-4,4' EN	0,01	Pyriméthanyl	0,02
DDT-2,4' EN	0,01	Pyroxsulame	0,05
DDT-4,4' EN	0,01	Quinmérac	0,05
Deltaméthrine	0,03	Rimsulfuron	0,02
Deséthyl-terbutylazine	0,03	Sebuthylazine EN	0,02
Diazinon EN	0,01	Símazine EN	0,02
Dicamba	0,04	Sulcotrione	0,02
Dichlormid	0,02	Tébuconazole	0,02
Dichlorprop	0,02	Tébufénoside	0,05
Dichlorprop-P	0,02	Tébutam	0,02
Diclofénac	0,01	Terbuméton	0,02
Diclofop méthyl	0,01	Terbutylazin EN	0,02
Dieldrine EN	0,01	Terbutryne EN	0,02
Diéthylaniline	0,03	Tétraconazole	0,02
Difénoconazole	0,02	Tétraméthrine	0,01
Diflufénicanil	0,02	Thifensulfuron méthyl	0,02
Diméfuron	0,02	Triadimefon	0,03
Dimétachlore	0,02	Triadiménol	0,03
Diméthénamide	0,02	Triazamate	0,02
Diméthomorphe	0,02	Tribénuron méthyl	0,05
Dinocap	0,05	Trichlorfon	0,1
Dinoterbe	0,05	Triclopyr	0,02
Diuron EN	0,02	Trifuraline EN	0,01
Endosulfan alpha EN	0,01	Vamidotion	0,02
Endosulfan beta	0,01	Vinclozoline	0,03
Endrine EN	0,01		
Epoxyconazole	0,02		
Ethidimuron	0,02		
Ethofumesate	0,01		
Ethoprophos	0,01		
Fenbuconazole	0,02		
Fenbutatin oxyde	0,05		
Fenitrothion EN	0,03		
Fénoxaprop-éthyl	0,02		
Fénoxycarbe	0,02		
Fenpropathrine	0,01		
Fenpropidine	0,02		
Fenpropimorphe	0,02		
Fenthion EN	0,01		

Fénuron EN	0,02
Fenvalerate	0,01
Florasulam	0,05
Fluazifop buthyl	0,02
Fludioxonil	0,02
Fluméquine	0,02
Flumioxazine	0,01
Fluométuron EN	0,02
Fluoxastrobine	0,05
Fluquinconazole	0,01
Flurochloridone	0,01
Fluroxypyr	0,02
Flurtamone	0,02
Flusilazole	0,02
Folpel	0,01
Formetanate	0,05
Glufosinate	0,1
Glyphosate EN	0,1
HCH alpha EN	0,01
HCH bêta EN	0,01
HCH delta EN	0,01
HCH epsilon	0,01
HCH gamma (lindane) EN	0,005
Heptachlore EN	0,01
Heptachlore époxyde EN	0,02
Heptachlore époxyde cis	0,01
Heptachlore époxyde trans	0,01
Hexachlorobenzène	0,01
Hexachlorobutadiène EN	0,03
Hexachloroéthane	1,0
Hexaconazole	0,02
Hexazinone	0,02
Hydroxyterbuthylazine	0,02
Imazamox	0,05
Imidaclopride	0,02
Iodosulfuron-méthyl sodium	0,02
Ioxynil	0,02
Iprodione	0,03
Iprovalicarb	0,05
Isodrine	0,01
Isoproturon EN	0,02
Isoxaben	0,02
Isoxaflutole	0,02
Krésoxym-méthyl	0,02
Lambda cyhalotrine	0,01
Linuron EN	0,02
Malathion EN	0,01

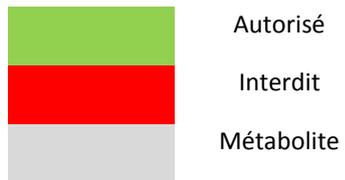
Tableau 22. Substances phytosanitaires recherchées par le laboratoire départemental de Tulle dans le cadre du RCS et réseau Phyto (Arnac-Le Mas) et limites de quantification associées (substances recherchées communément avec les POCIS et POCIS-MAX sont surlignées en orange).

Substance	Limite de quantification ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Substance	Limite de quantification ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
2,4,5,T	0,02	Formeténate	0,05
2,4-D	0,02	Foséthyl-Aluminium	0,1
2,4-MCPA	0,02	Glufosinate	0,05
Acétochlore	0,02	Glyphosate	0,05
Aclonifen	0,05	Heptachlore	0,005
Alachlore	0,02	Hexaconazole	0,02
Aldicarbe	0,02	Hydroxyterbuthylazine	0,01
Aldrine	0,003	Imazabèthabenz	0,02
Aminotriazole	0,05	Imidaclopride	0,02
AMPA	0,05	Ioxynil	0,02
Asulame	0,02	Iprodione	0,05
Atrazine	0,02	Isodrine	0,01
Atrazine déséthyl	0,02	Isoproturon	0,02
Azoxystrobine	0,02	Kresoxim Méthyl	0,02
Benoxacor	0,02	Lambda-cyhalothrine	0,02
Bentazone	0,02	Lindane	0,005
Betacyfluthrine	0,02	Linuron	0,02
Biphényle	0,05	Malathion	0,003
Bromacil	0,02	Mancozebe	1
Bromoxynil	0,02	Mécoprop	0,02
Bromoxynil octano	0,02	Metadathion	0,02
Cadusaphos	0,02	Métalaxyl	0,02
Captane	0,05	Métaldéhyde	0,02
Carbaryl	0,02	Metamitron	0,02
Carbendazime	0,02	Métazachlore	0,02
Carbofuran	0,02	Méthabenzthiazuron	0,02
Chlorfenvinphos	0,02	Méthamidophos	0,02
Chlormephos	0,02	Méthomyl	0,02
Chlorothalonil	0,02	Métolachlore	0,02
Chlorprophame	0,02	Molinate	0,02
Chlorpyriphos	0,01	Monolinuron	0,01
Chlortoluron	0,02	Napropamide	0,02
Clomazone	0,02	Nicosulfuron	0,02
Clopyralid	0,02	Norflurazon	0,02
Cyanazine	0,02	Omethoate	0,05
Cyfluthrine	0,02	Oryzalin	0,02
Cymoxanil	0,02	Oxadiazon	0,02
Cyproconazole	0,02	Oxadixyl	0,02
Cyprodinil	0,02	Oxy-Demeton-Methyl	0,02
DDD 24'	0,004	Paraquat	0,05
Deltaméthrine	0,02	Parathion Ethyl	0,02
Désisopropylatrazine	0,01	Parathion Methyl	0,02
Dicamba	0,02	Pendiméthaline	0,02
Dichloroprop-P (Sel de DMA)	0,02	Phoxime	0,02
Dichlorovos	0,02	Procymidone	0,02

Dichlorprop	0,02	Propargite	0,02
Dieldrine	0,003	Propyzamide	0,02
Diflufénicanil	0,02	Pyrazone	0,02
Diméthénamide	0,02	Pyridate	0,02
Dimethoate	0,02	Pyrifenox	0,02
Diméthomorphe	0,02	Pyrimethanyl	0,02
Dinoterbe	0,02	Rimsulfuron	0,05
Diquat	0,05	Simazine	0,02
Diuron	0,02	Sulcotrione	0,02
Endosulfan	0,002	Sulfosate	0,05
Endrine	0,003	Tébuconazole	0,02
Epoxiconazole	0,02	Tebufenozide	0,02
Ethofumesate	0,02	Tébutame	0,02
Ethoprophos	0,02	Terbufos	0,02
Fenbutatin Oxydef	0,02	Terbuthylazine	0,02
Fenitrothion	0,003	Terbuthylazine déséthyl	0,01
Fénoxicarbe	0,02	Tetraconazole	0,02
Fenpropathrin	0,02	Tolyfluanide	0,02
Fenpropidine	0,02	Triadimefon	0,02
Fenpropimorphe	0,02	Trichlorfon	0,05
Fenthion	0,02	Triclopyr	0,02
Fludioxonil	0,02	Trifluraline	0,01
Flumioxazine	0,02	Vamidothion	0,02
Fluquinconazole	0,02	Vinclozoline	0,02
Fluroxypyr	0,02	Zirame	1
Fluzilazole	0,02		
Folpel	0,02		

## ANNEXE 2 : Tableau sur l'autorisation des pesticides, leurs emplois ainsi que leurs utilisations

Source : <http://e-phy.agriculture.gouv.fr/>



	Autorisations	Usages	Type culture	Périodes	Mois concernés
Acetochlore	uniquement désherbage maïs	Herbicides	maïs	post semis, pré levée et post levée précoce	avril-mai-juin
Alachlore	juin-08	Herbicides			
Atrazine	juin-03	Herbicides			
Carbaryl	novembre-08	Insecticides			
Carbendazime					
DCPMU	métabolite diuron				
DCPU	métabolite diuron				
DEA	métabolite atrazine				
DET	métabolite terbuthylazine				
DIA	métabolite atrazine				
Dimethanamide	juin-08	Herbicides			
Dimethanamide p		Herbicides	betterave, chicorée, maïs, sorgho		avril-mai-juin-juillet
Diuron	déc 2008 (usage agricole)	Herbicides			
Epoxyconazole		Fongicides	Céréales (blé, ...), riz, betteraves, navets	traitement feuillage	avril-mai-juin
Imidaclopride	maïs suspension sur tournesol et interdiction sur maïs	Insecticides	Traitement semences (betterave, avoine, blé, orge seigle, triticales), traitement arbre fruitiers (pommiers, pruniers, pêchers, abricotier), traitement rosier, batiments élevages, batiments stockage graines.		Semences (octobre, novembre, décembre, janvier) Fruitiers (avril-septembre) Batiments ?? Année complète
Isoproturon		Herbicides	Céréales (blé hiver, orge hiver, seigle hiver, orge printemps, triticales)	trois feuilles à fin tallage	octobre-novembre -décembre
Linuron		Herbicides	Carotte, céleri, poireau, pomme de terre, plantes aromatiques, lin, soja	pré et post levée pour graines, après buttage carotte	avril-octobre
Metolachlore	décembre-03	Herbicides			
S Metolachlore		Herbicides			
Metoxuron	décembre -03 (dérogation 2007)	Herbicides			
Norflurazon	décembre-03	Herbicides			
Norflurazon-desméthyl	métabolite				
Pyrimicarb		Insecticides	Fruitiers (Abicotier, amandier, cassisier, cerisier, chataignier, noyer, pêcher, pommier, prunier), arbres arbustes, artichaut, asperges, aubergines, bettes, betteraves, rottes, chou, chicorée, colza, sorgho, tournesol	traitements parties aériennes	avril-octobre en fonction des usages
Simazine	septembre-03	Herbicides			
Terbuthylazine	juin-03	Herbicides			

## ANNEXE 3 : Méthodes analytiques

Deux appareillages différents ont été utilisés à l'Irstea et au GRESE. L'équipe de l'IRSTEA est équipée d'une HPLC Ultimate 3000 de Dionex, comprenant un dégazeur SRD-3600 à six canaux, une pompe DGP-3600 M, un passeur automatique WPS-3000 TSL et un four thermostaté (40 °C) TCC-3100 HP 1xRH 2P-6P. Cet appareil chromatographique est couplé à un spectromètre de masse API 2000 triple quadripôle de AB/SCIEX. Le GRESE a acquis au cours de l'étude un couplage UHPLC-Q-Tof. La chaîne UHPLC 1290 de chez Agilent est composée d'un dégazeur, d'une pompe binaire 4 voies, d'un passeur automatique et d'un four thermostaté (30°C). Celle-ci est couplée à un spectromètre de masse quadripôle temps de vol Q-Tof 6540 de chez Agilent. La spectrométrie de masse nécessite que les molécules soient sous forme ionisées, alors qu'après élution les molécules sont des solutés dissous dans un solvant. Il faut donc vaporiser le solvant dans une première étape. Cela est réalisé au moyen d'une source d'ionisation positive de type electrospray (ESI) (turboionspray pour le triple quadripôle et JetStream pour le Q-Tof). Le nuage de gouttelettes chargées formé par le spray traverse simultanément un gradient de champ électrique et un gradient de pression (gaz séchant), ce qui permet de réduire progressivement la taille des gouttelettes, jusqu'à libérer des ions totalement désolvatés. Les ions ainsi formés sont ensuite transférés dans l'analyseur de masse fonctionnant en mode SRM (Selective Reaction Monitoring) pour le triple quadripôle et en mode All Ions MS pour le Q-Tof.

### *ANALYSE HERBICIDES NEUTRES PAR RPLC-ESI-MS/MS (Triple Quadripôle)*

#### *Matériel analytique*

HPLC Dionex ultimate 3000.

Spectromètre de masse AB Sciex API2000.

Colonne Phenomenex Gemini-NX C18 3 µm, 110 Å, 100 mm × 2 mm munie d'une cartouche SecurityGuard Gemini-NX C18 4 mm × 2,0 mm.

Tableau 23. Conditions de gradient utilisées en Chromatographie liquide.

Temps (min)	Débit (µl min <sup>-1</sup> )	% Acétonitrile	% de solution d'acétate d'ammonium
0	400	10	90
1	400	10	90
4	400	30	70
8	400	40	60
9.5	400	80	20
10.5	400	80	20
11	400	10	90
15	400	10	90

Tableau 24. Paramètres de détection des pesticides neutres en HPLC-ESI-MS/MS (DP, Declustering Potential ; EC, énergie de collision, CXP, cell exit potential).

Pesticides	Transition 1	DP (V)	CE (V)	CXP (V)	Transition 2	DP (V)	CE (V)	CXP (V)
Acétochlore	270>224	25	20	5	270>148	25	20	5
Alachlore	270>162	25	30	4	270>238	25	30	4
Atrazine	216>174	25	25	4	216>104	25	25	4
Azoxystrobine	404>372	46	21	14	404>329	46	41	10
Carbaryl	202>145	41	15	6	202>127	41	39	6
Carbendazime	192>160	26	27	4	192>105	26	53	6
Carbofuran	222>165	41	17	6	222>123	41	31	6
Chlorfenvinphos	359>99	51	45	6	359>170	51	45	6
Chlorpyriphos	350>198	51	51	4	350>97	51	51	4
Chlortoluron	213>72	25	35	4	213>46	25	35	4
DCPMU	219>127	35	40	4	219>162	35	40	4
DCPU	205>127	30	40	4	205>162	30	40	4
DEA	188>146	30	25	3	188>104	30	25	3
DET	202>146	30	25	4	202>104	30	25	4
DIA	174>104	30	35	3	174>132	30	35	3
Dimethoate	230>199	41	13	6	230>125	41	29	6
Dimetomorphe	388>301	26	29	10	388>165	26	41	6
Diuron	233>72	25	40	3	233>46	25	40	3
Hexazinone	253>171	21	21	6	253>71	21	49	4
IPPMU	193>94	30	30	4	193>151	30	30	4
IPPU	179>137	30	30	4	179>94	30	30	4
Irgarol	254>198	30	30	4	254>91	30	30	4
Isoproturon	207>72	30	35	4	207>165	30	35	4
Linuron	249>160	30	30	4	249>182	30	30	4
Métazachlore	278>134	25	30	4	278>210	25	30	4
Méthomyl	163>88	21	13	4	163>106	21	13	4
Métolachlore	284>252	25	30	4	270>176	25	30	4
Métoxuron	229>72	30	40	3	229>46	30	40	3
Pyrimicarbe	239>72	21	35	4	239>182	21	21	6
Simazine	202>132	30	30	4	202>124	30	30	4
Terbutylazine	130>174	30	25	4	230>146	30	25	4
Atrazine-d5 <sup>a</sup>	221>179	25	25	4				
Carbaryl-d3 <sup>a</sup>	205>145	14	15	6				
Carbofuran-d3 <sup>a</sup>	225>123	41	31	6				
Chlorpyriphos-d10 <sup>a</sup>	360>107	51	51	4				
DEA-d6 <sup>a</sup>	194>147	30	25	3				

DIA-d5 <sup>b</sup>	179>101	30	35	3
Diuron-d6 <sup>a</sup>	239>78	25	40	3
Methomyl-d3 <sup>a</sup>	166>88	11	15	6
Métolachlore-d6 <sup>a</sup>	290>258	25	30	4
Monuron-d6 <sup>c</sup>	205>78	30	30	4
Prometryn-d6 <sup>c</sup>	248>159	25	25	4
Simazine-d5 <sup>c</sup>	207>137	30	30	4

<sup>a</sup> Etalon interne <sup>b</sup> PRC <sup>c</sup> Traceur pour les extractions SPE.

### Quantification

Etalonnage interne, gamme d'étalonnage en huit points : 0, 1, 2, 5, 10, 25, 50 et 100 ng.mL<sup>-1</sup>.

### ANALYSE HERBICIDES NEUTRES PAR UHPLC-ESI-Q-ToF (Quadripôle-ToF)

#### Matériel analytique

UHPLC Agilent 1290.

Spectromètre de masse Agilent Q-ToF 6540.

Colonne Zorbax Eclipse Plus C18 Rapid Resolution High Definition, 150 mm × 2.1 mm, 1.8µm.

Tableau 25. Conditions de gradient utilisées en Chromatographie liquide.

Temps (min)	Débit (µl min <sup>-1</sup> )	% Méthanol, 5mM formiate d'ammonium, 0.1% acide formique	% eau ultrapure
0	400	10	90
0.5	400	10	90
3.5	400	50	50
14	400	70	30
17	400	90	10
20	400	90	10

Tableau 26. Paramètres de détection des pesticides neutres en UHPLC-ESI-Q-ToF.

Pesticides	Masse (Da)	Masse exacte [M+H] <sup>+</sup>
Acétochlore	269.1183	270.1245
Alachlore	269.1183	270.1245
Atrazine	215.0938	216.1003
Azoxystrobine	403.1168	404.1228
Benoxacor	259.0167	260.024
Carbaryl	201.079	202.0863
Carbendazime	191.0695	192.0768
Carbofuran	221.1052	222.1125

3-hydroxycarbofuran	237.1001	238.1071
Chlorfenvinphos	357.9695	358.9752
Chlortoluron	212.0716	213.0789
Cyproconazole	291.1138	292.1199
DCPMU	218.0014	219.0086
DCPU	203.9857	204.9930
DEA	187.0625	188.0697
DET	201.0781	202.0855
DIA	173.0468	174.0541
Dimethachlore	255.1026	256.1091
Diethenamid-p	275.0747	276.0805
Dimethoate	228.9996	230.0062
Dimetomorphe	387.1237	388.1301
Diuron	232.0170	233.0239
Epoxyconazole	329.0731	330.0806
Fluorochloridone	311.0092	312.0165
Flurtamone	333.0977	334.1038
Flusilazole	315.1003	316.1061
Hexazinone	252.1586	253.1659
Imidaclopride	255.0523	256.0596
IPPMU	192.1263	193.1335
IPPU	178.1106	179.1179
Irgarol	253.1361	254.1435
Isoproturon	206.1419	207.1492
Linuron	248.0119	249.0184
Métazachlore	277.0982	278.1046
Méthomyl	162.0463	163.0536
Métolachlore	283.1339	284.1407
Métoxuron	228.0666	229.0738
Norflurazon	303.0386	304.0458
Norflurazon-desméthyl	289.0230	290.0288
Pyrimicarbe	238.1430	239.1503
Simazine	201.0781	202.0854
Tebuconazole	307.1451	308.1524
Terbutylazine	229.1094	230.1155
Atrazine-d5 <sup>a</sup>	220.1252	221.1320
Carbaryl-d3 <sup>a</sup>	204.0978	205.1059
Carbofuran-d3 <sup>a</sup>	224.1240	225.1312
Chlorpyriphos-d10 <sup>a</sup>	358.9891	359.9956
DEA-d6 <sup>a</sup>	193.1001	194.1080

DIA-d5 <sup>b</sup>	178.0782	179.0855
Diuron-d6 <sup>a</sup>	238.0547	239.0616
Methomyl-d3 <sup>a</sup>	165.0651	166.8722
Métolachlore-d6 <sup>a</sup>	289.1716	290.1785
Monuron-d6 <sup>c</sup>	204.0937	205.1009
Prometryn-d6 <sup>c</sup>	247.1738	248.1811
Simazine-d5 <sup>c</sup>	206.1095	207.1168

<sup>a</sup> Etalon interne <sup>b</sup> PRC <sup>c</sup> Traceur pour les extractions SPE.

## ANALYSE HERBICIDES ACIDES PAR HILIC-ESI-MS/MS

### Matériel analytique

HPLC Dionex ultimate 3000.

Spectromètre de masse AB Sciex API2000.

Colonne Machrey-Nagel Nucleodur HILIC 3  $\mu$ m, 110 Å, 125 mm  $\times$  2 mm munie d'une précolonne Nucleodur HILIC 8 mm  $\times$  3 mm.

Tableau 27. Gradient d'élution HILIC pour la séparation des herbicides acides.

Temps (min)	Débit ( $\mu$ L.min <sup>-1</sup> )	UPW + ammonium acetate 200 mM (%)	ACN (%)	MeOH (%)
0	200	5	95	0
3	200	5	95	0
4	200	5	0	95
5	200	5	95	0
9	200	5	95	0

Tableau 28. Paramètres de détection des pesticides neutres en HILIC-ESI-MS/MS.

Herbicide	Transition 1	DP (V)	CE (V)	CXP (V)	Transition 2	DP (V)	CE (V)	CXP (V)
2,4-D	219>161	-20	-20	-18	219>125	-20	-34	-18
Acétochlore-ESA	314>121	-30	-28	-6	314>80	-30	-56	-4
Acétochlore-OA	264>146	-30	-12	-6	264>129	-30	-32	-6
Bentazone	239>132	-30	-35	-12	239>175	-30	-25	-15
Chlorsulfuron	356>139	-20	-46	-12	356>107	-20	-74	-12
Dicamba	219>175	-20	-6	-16	219>145	-20	-6	-16
Dichlorprop	233>161	-20	-14	-16	233>125	-20	-36	-16
Diclofop	325>253	-20	-20	-24	325>71	-20	-25	-8
Fenoprop	269>197	-20	-18	-18	269>161	-20	-40	-18
Iodosulfuron	506>139	-20	-50	-12	506>308	-20	-40	-30
Ioxynil	370>127	-20	-60	-10	370>215	-20	-30	-20

MCPA	199>141	-20	-20	-15	199>155	-20	-10	-15
Mecoprop	213>141	-20	-20	-8	213>71	-20	-18	-15
Mesotrione	338>291	-10	-14	-24	338>212	-10	-42	-20
Métolachlore-ESA	328>80	-35	-65	-6	328>121	-35	-30	-6
Métolachlore-OA	278>206	-20	-12	-18	278>174	-20	-20	-16
Metsulfuron-Me	380>139	-20	-20	-12	380>214	-20	-10	-20
Nicosulfuron	409>154	-20	-30	-14	409>227	-20	-18	-20
Sulcotrione	327>291	-20	-20	-26	327>212	-20	-40	-20
Bentazone-d6 <sup>a</sup>	245>132	-40	-36	-6				
Dicamba-d3 <sup>b</sup>	222>178	-20	-6	-8				
MCPA-d3 <sup>a</sup>	202>144	-20	-20	-15				
Metsulfuron-d3 <sup>a</sup>	383>142	-40	-50	-4,5				

<sup>a</sup> Etalon interne <sup>b</sup> Traceur pour les extractions SPE.

### *Quantification*

Etalonnage interne, gamme d'étalonnage en huit points : 0, 1, 2, 5, 10, 25, 50 et 100 ng.mL<sup>-1</sup>.

## ANNEXE 4 : Préparation et traitement des échantillons

### *Préparation des solutions*

SM (Solutions Mères monomoléculaires 100  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) :

Peser 10 mg du composé désiré dans une fiole de 100 mL, compléter avec un solvant organique (ACN, MeOH). La liste des composés neutres et acides sont indiqués respectivement dans les Tableau 24 et Tableau 26.

SF (Solutions Filles 1  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) :

Prélever 250  $\mu\text{L}$  de la solution mère de chaque pesticide d'intérêt dans une fiole de 25 mL. Compléter avec un solvant organique (ACN, MeOH).

IS HILIC-ESI-MS/MS (solution d'étalons internes pour l'analyse des herbicides anioniques) :

Prélever 250  $\mu\text{L}$  de SM de metsulfuron-d3, MCPA-d3 et bentazone-d6 dans une fiole de 25 mL. Compléter avec un solvant organique (ACN, MeOH).

IS RPLC-ESI-MS/MS (solution d'étalons internes pour l'analyse des pesticides neutres par LC) :

Dans un vial de 1,5 mL, mélanger 100  $\mu\text{L}$  de 7 composés à 100  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  (atrazine-d5, carbaryl-d3, carbofuran-d3, dea-d6, diuron-d6, methomyl-d3, métolachlore-d6) et 300  $\mu\text{L}$  de chlorpyriphos-d10.

Traceurs HILIC-ESI-MS/MS (solution de traceurs pour contrôler l'extraction des herbicides anioniques) :

Prélever 250  $\mu\text{L}$  de SM de dicamba-d3 dans une fiole de 25 mL et compléter avec un solvant organique (ACN, MeOH).

Traceurs RPLC-ESI-MS/MS (solution de traceurs pour contrôler l'extraction des pesticides neutres) :

Prélever 250  $\mu\text{L}$  de SM de monuron-d6, prométryn-d6 et simazine-d5 dans une fiole de 25 mL et compléter avec un solvant organique (ACN, MeOH).

### *Extraction SPE des pesticides neutres dans les échantillons d'eau*

#### *Prélèvement*

Prélever 500 mL d'eau dans un flacon en verre.

Conserver à 4°C (traiter l'échantillon dans les 24 h après prélèvement).

#### *Traitement de l'échantillon*

Filtrer environ 200 mL d'eau de rivière sous vide avec des filtres GF/F (0,7  $\mu\text{m}$ ).

Ajuster le pH du filtrat à 7.

Remplir des fioles jaugées de 100 mL et ajouter 10  $\mu\text{L}$  de solution traceurs RPLC-ESI-MS/MS, puis agiter.

#### *Contrôle qualité*

Préparer un blanc (Evian) et 2 eaux dopées (Evian également sauf si dopages dans la matrice spécifiée) à 0,04  $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  (4  $\mu\text{L}$  de SF) et à 0,20  $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  (20  $\mu\text{L}$  de SF des herbicides neutres (Tableau 24), ajouter 10  $\mu\text{L}$  de solution traceurs RPLC-ESI-MS/MS au blanc et aux eaux dopées.

#### *Préparation de l'extraction*

Placer les cartouches SPE Chromabond HR-X (3 cc, 60 mg, 85,4 µm, Machery-Nagel) sur le module d'extraction (Visiprep) et ajouter des réservoirs de 200 mL au-dessus de chaque cartouche.

#### *Conditionnement des cartouches*

Rincer les cartouches avec 5 mL de méthanol puis 5 mL d'eau ultra-pure (EUP).

#### *Percolation de l'échantillon*

Faire percoler les 100 mL d'échantillon à travers la cartouche (débit 5 à 10 mL.min<sup>-1</sup>).

#### *Rinçage de l'adsorbant*

Rincer l'adsorbant avec 5 mL d'EUP/MeOH 85:15 (v/v).

Sécher sous un courant d'azote pendant 30 minutes.

Les cartouches peuvent être stockées à -18 °C jusqu'à l'étape d'élution.

#### *Elution*

Eluer les cartouches avec 3 mL de MeOH puis 3 mL de MeOH/EA 75:25 (v/v) dans des tubes en verre gradués de 15 mL. Ajouter 10 µL de la solution IS RPLC-ESI-MS/MS.

Evaporer sous azote, puis reprendre dans 1 mL de solvant d'injection (EUP/ACN, 80:20, v/v) avant analyse RPLC-ESI-MS/MS.

#### *Extraction SPE des pesticides acides dans les échantillons d'eau*

##### *Prélèvement*

Prélever 500 mL d'eau dans un flacon en plastique (polypropylène ou polyéthylène).

Conserver à 4°C (traiter l'échantillon dans les 24 h après prélèvement).

##### *Traitement de l'échantillon*

Filtrer environ 500 mL d'eau de rivière sous vide avec des filtres GF/F (0,7 µm).

Ajuster le pH du filtrat à 5.

Remplir des fioles jaugées de 200 mL et ajouter 100 µL de la solution solution traceurs HILIC-ESI-MS/MS, puis agiter

##### *Contrôle qualité*

Préparer un blanc (Evian) et 2 eaux dopées (Evian également sauf si dopages dans la matrice spécifiée) à 0,02 ng.mL<sup>-1</sup> (4 µL de SF) et à 0,20 ng.mL<sup>-1</sup> (40 µL de SF des herbicides acides (Tableau 26), ajouter 100 µL de solution traceurs HILIC-ESI-MS/MS au blanc et aux eaux dopées.

#### *Préparation de l'extraction*

Placer les cartouches SPE Oasis HLB (6 cc, 150 mg, 30 µm, Waters) sur le module d'extraction (Visiprep) et ajouter des réservoirs de 200 mL au dessus de chaque cartouche.

#### *Conditionnement des cartouches*

Rincer les cartouches avec 3 mL de méthanol puis 3 mL d'EUP.

#### *Percolation de l'échantillon*

Faire percoler les 200 mL d'échantillon à travers la cartouche (débit 10 à 20 mL.min<sup>-1</sup>).

#### *Rinçage de l'adsorbant*

Rincer l'adsorbant avec 5 mL d'UPW/MeOH 70:30 (v/v),

Sécher sous un courant d'azote pendant 30 minutes.  
Les cartouches peuvent être stockées à -18 °C jusqu'à l'étape d'élution.

#### *Elution*

Eluer les cartouches avec 5 mL de MeOH.  
Ajouter 60 µL d'IS RPLC-ESI-MS/MS.  
Evaporer à sec sous flux d'azote.  
Reprendre les tubes avec 150 µL d'UPW, agiter, puis 2850 µL d'ACN et agiter.  
Transférer 1000 µL en vial.

#### *Dopages de la phase HLB avec le PRC*

Rincer 6 g de phase Oasis HLB (30 µm) avec 20 mL de MeOH, puis la sécher sous flux d'azote.  
Dissoudre 20 µg de chaque PRC dans 25 mL de MeOH.  
Dans un ballon de 500 mL, peser 5 g de phase et ajouter la solution de PRC.  
Passer le mélange aux ultrasons pendant 5 min.  
Evaporer ensuite le MeOH à l'aide d'un évaporateur rotatif (attention aux projections de phase).  
Finir d'évaporer en laissant quelques heures à l'étuve (50 °C).  
Conserver la phase dopée à 4 µg.g<sup>-1</sup> à 4 °C.  
Pour chaque série d'échantillonneurs préparée, associer trois cartouches dites « de référence » contenant 200 mg de phase pour quantifier la concentration initiale réelle en PRC.

#### *Assemblage des POCIS*

Disposer une membrane de PES (PALL Corp., 90 mm, 0,1 µm) sur un anneau de POCIS.  
Peser la masse voulue (env. 200 mg) de phase choisie (Oasis HLB, Oasis MAX) directement au centre de la membrane.  
Disposer une seconde membrane sur la phase, puis refermer avec un deuxième anneau.  
Disposer les écrous et boulons de manière à verrouiller le dispositif.  
Conservez les échantillonneurs au réfrigérateur dans une enceinte remplie d'azote.  
Après exposition, nettoyer les dispositifs à l'eau déminéralisée, et laisser sécher quelques heures.  
Disposer des cartouches avec entonnoirs (Supelco, 6 cc) sur le module d'extraction.  
Enlever les boulons et écrous du POCIS, et récupérer la phase réceptrice sur chaque membrane avec un volume total de 5 mL d'UPW (2 mL par membrane, 1 mL pour rincer l'entonnoir).  
Sécher la cartouche (1 h sous flux d'azote), et les conserver au congélateur avant élution.

#### *Elution des POCIS*

Tasser les cartouches et les disposer sur le module d'élution.  
Mettre des tubes coniques en verre de 15 mL sous chaque cartouche.  
Faire percoler les fractions suivantes en fonction de la nature de la phase réceptrice :  
- Oasis HLB : 5 mL MeOH + 5 mL MeOH/EA 50:50 (v/v)  
- Oasis MAX: 5 mL MeOH/EA 50:50 (v/v) + 5 mL MeOH/HCOOH 90:10 (v/v)  
Evaporer les éluats à sec sous flux d'azote.  
Reprendre les résidus secs avec 1000 µL d'ACN.  
Aliquoter et effectuer un changement de solvant en fonction de l'analyse désirée avant analyse LC-MS/MS.

## ANNEXE 5 : Constantes cinétiques des molécules étalonnées en laboratoire pour les POCIS et POCIS-MAX

Tableau 29. Taux d'échantillonnage et limites de quantification des POCIS pour une durée d'exposition de 14 jours. Rendements et limites de quantification dans les eaux et matières en suspension (échantillons du Trec et de l'Engranne prélevés et analysés par Irstea).

Compound	POCIS		Echantillons d'eau		MES	
	Taux d'échantillonnage	LQ <sub>p</sub>	LQ <sub>w</sub>	Rendements	LQ <sub>SPM</sub>	Rendements
	L.j <sup>-1</sup>	ng.L <sup>-1</sup>	ng.L <sup>-1</sup>	% (% CV)	ng.g <sup>-1</sup>	% (% CV)
Acétochlore	0,333	2	10	93 (20)	8	127 (15,2)
Alachlore	0,345	2	10	96 (17,2)	8	85 (29,7)
Atrazine	0,283	3	10	116 (14,5)	8	81 (25,1)
Azoxystrobine	0,336	2	10	104 (11,6)	8	86 (27,1)
Carbaryl	0,169	4	10	95 (19,4)	8	85 (12,8)
Carbendazime	0,304	2	10	28 (12,7)	8	47 (10,2)
Carbofuran	0,425	2	10	80 (13,6)	8	87 (22,1)
Chlortoluron	0,341	2	10	101 (11,5)	8	109 (41,2)
Cyproconazole	0,316	2	10	113 (5,6)	8	107 (38,1)
1-(3,4-dichlorophenyl)-3-methyl urée (DCPMU)	0,356	4	40	122 (13)	8	83 (34,2)
3,4-dichlorophenyl urée (DCPU)	0,431	3	100	120 (14,9)	8	118 (44,3)
Desethylatrazine (DEA)	0,305	2	10	77 (27,4)	8	81 (11,5)
Desethylterbutylazine (DET)	0,29	2	10	103 (9,2)	8	94 (42,1)
Desisopropylatrazine (DIA)	0,149	5	10	96 (21,2)	8	62 (17,2)
Dimétachlore	0,292	2	10	81 (9,7)	8	79 (15,3)
Diméthanamide	0,462	2	10	87 (11,1)	8	118 (34,1)
Dimétomorphe	0,395	2	10	77 (11,2)	8	71 (25,6)
Diuron	0,234	6	10	120 (18,6)	8	82 (20,1)
Epoxyconazole	0,404	2	10	107 (19,4)	8	83 (41,1)
Flusilazole	0,437	2	10	99 (10,8)	8	53 (17,2)
Hexazinone	0,288	2	10	78 (11,3)	8	107 (16,2))
Imidaclopride	0,29	2	10	88 (15,2)	8	124 (23,3)
1-(4-isopropylphenyl)-3-methyl urée (IPPMU)	0,349	4	20	91 (11,3)	8	99 (37,8)
1-(4-isopropylphenyl)-urée (IPPU)	0,362	4	20	99 (11,6)	8	99 (33,7)
Isoproturon	0,316	2	10	97 (9,5)	8	102 (34,1)
Linuron	0,306	2	10	100 (31,2)	8	91 (54,9)
Métazachlor	0,289	2	10	73 (7,9)	8	73 (13,4)
S-Métolachlor	0,338	2	10	89 (19,4)	8	105 (12,8)
Métoxuron	0,274	3	10	68 (9,3)	8	93 (26,2)
Norflurazon	0,285	3	10	82 (9,2)	8	99 (31,4)
Norflurazon-desméthyl	0,284	3	10	112 (13,6)	8	109 (46,6)
Pirimicarb	0,285	3	10	95 (7,2)	8	66 (15,3)
Simazine	0,281	3	10	98 (10,1)	8	29 (52,1)
Tébuconazole	0,351	2	10	112 (11,5)	8	67 (33,8)

Tableau 30. Taux d'échantillonnage et limites de quantification des POCIS-MAX pour une durée d'exposition de 14 jours.

Herbicides	POCIS-MAX	
	Taux d'échantillonnage	LQ <sub>p</sub>
	L j <sup>-1</sup>	ng.L <sup>-1</sup>
2,4-D	135	5
Acétochlore OA	76	9
Bentazone	171	4
Chlorsulfuron	92	8
Dicamba	91	8
Dichlorprop	138	5
Diclofop	186	4
Fénoprop	163	4
Iodosulfuron	102	7
Ioxynil	302	2
MCPA	149	5
Mécoprop	122	6
Mésotrione	48	15
Métolachlor OA	69	10
Metsulfuron-Me	90	8
Nicosulfuron	58	12
Sulcotrione	80	9

## ANNEXE 6 : Composition ionique de l'Auvezere

Tableau 31 : Composition moyenne de l'Auvezère à la station de Quatre-Moulins basée sur 19 mesures réalisées entre Janvier et Septembre 2012.

Ions	concentration ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	490 ± 120
Na <sup>+</sup>	413 ± 62
Cl <sup>-</sup>	260 ± 37
Ca <sup>2+</sup>	172 ± 28
Mg <sup>2+</sup>	133 ± 26
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	133 ± 22
K <sup>+</sup>	64 ± 33
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	61 ± 4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	43 ± 3
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.55 ± 0.47
Force ionique (mmol.L <sup>-1</sup> )	1.4 ± 0.2
pH	7.1 ± 0.1

## ANNEXE 7 : Stabilité des composés dans les contenants de préleveurs automatiques

Afin d'étudier la stabilité des composés d'intérêt dans les flacons utilisés dans le préleveur automatique, de l'eau issue de l'étang de Gazinet, situé sur le site de l'Irstea a été utilisée comme échantillon représentatif d'une eau naturelle. Cette eau (non filtrée) a été dopée avec 0,5 à 1  $\mu\text{g.L}^{-1}$  afin d'évaluer l'influence de la matière organique dissoute (7,5  $\text{mg.L}^{-1}$ ) et des MES (4,6  $\text{mg.L}^{-1}$ ), ainsi que de l'eau Evian, afin de mettre en évidence une possible biodégradation dans l'eau étang en comparant avec l'eau de l'Evian (Tableau 32 et Tableau 33). Des traceurs (Monuron D6, Prometryn D6 et Simazine D5) sont rajoutés dans tous les échantillons en tant que contrôle qualité dans le but d'avoir un aperçu du rendement d'extraction par la suite.

Les autres paramètres étaient sensiblement comparables (pH=7,2-7,4 et conductivité de 300-400  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ ), aussi le suivi sur 7 jours montre aucune perte significative à température ambiante ( $20 \pm 2$  °C) qui s'avère proche de la température moyenne mesurée ensuite lors des campagnes terrain durant les printemps 2012 et 2013 (période de mise en place de préleveurs automatiques).

Tableau 32 : Concentrations des pesticides ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) suite au test de stabilité pour l'étang dopé.

Evian dopé	T <sub>0</sub>	J1	J2	J3	J4	J7	(C <sub>J7</sub> /C <sub>T0</sub> ) %
Acetochlore	0,5	0,4	0,3	0,4	0,4	0,6	109,7
Atrazine	0,5	0,5	0,2	0,4	0,5	0,5	106,6
Azoxystrobine	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	117,6
Carbaryl	0,4	0,4	0,2	0,3	0,4	0,3	84,8
Carbendazime	0,3	0,2	0,1	0,2	0,3	0,3	121,7
Carbofuran	0,5	0,5	0,1	0,4	0,4	0,5	105,5
DEA	0,4	0,4	0,1	0,4	0,4	0,5	111,1
DIA	0,2	0,2	0,0	0,2	0,2	0,3	108,4
Dimethoate	0,3	0,3	0,1	0,2	0,2	0,3	122,9
Dimetomorph	1,5	1,5	1,5	1,5	1,6	1,9	129,9
Hexazinone	0,4	0,3	0,4	0,3	0,4	0,4	112,2
Isoproturon	0,4	0,4	0,1	0,4	0,4	0,4	91,2
Methomyl	0,6	0,5	0,0	0,5	0,4	0,6	114,6
Pyrimicarb	0,4	0,4	0,3	0,4	0,5	0,5	113,2
Simazine	0,4	0,3	0,2	0,3	0,4	0,4	104,3
Terbuthylazine	0,5	0,4	0,2	0,3	0,4	0,5	106,8
MonuronD6*	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	95,1
PrometrynD6*	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	108,9
SimazineD5*	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	104,7
Alachlore	0,5	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	84,1
Chlortoluron	0,8	0,7	0,2	0,7	0,7	1,0	125,6
DCPMU	0,7	0,6	0,2	0,6	0,6	0,8	111,5

DCPU	0,8	0,9	0,2	0,8	0,9	0,9	113,4
DET	0,3	0,3	0,1	0,2	0,3	0,3	118,8
Diuron	0,7	0,6	0,3	0,7	0,6	0,8	123,8
IPPMU	0,7	0,6	0,2	0,6	0,6	0,8	116,7
IPPU	0,7	0,7	0,1	0,6	0,6	0,8	116,3
Linuron	0,9	0,7	0,5	0,7	0,8	0,9	103,9
Metazachlore	0,5	0,4	0,3	0,4	0,4	0,5	98,9
Metolachlore	0,5	0,4	0,3	0,4	0,5	0,5	90,3
Metoxuron	0,4	0,4	0,2	0,4	0,4	0,5	120,6
Kresoxim-méthyl	0,5	0,2	0,5	0,3	0,3	0,2	48,8
Epoxyconazole	0,6	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	97,2
Cyproconazole	0,6	0,5	0,3	0,5	0,6	0,6	93,8
Flusilazole	0,5	0,4	0,3	0,4	0,5	0,4	93,1
Norflurazon-desméthyl	0,7	0,6	0,1	0,6	0,6	0,9	126,0
Norflurazon	0,6	0,5	0,3	0,5	0,5	0,6	108,6
Dimethanamide	0,5	0,6	0,3	0,5	0,4	0,6	119,4
Imidaclopride	0,7	0,6	0,4	0,6	0,7	0,8	111,5
Spiroxamine	0,2	0,2	0,0	0,1	0,1	0,1	38,1
Dimetachlore	0,5	0,4	0,3	0,4	0,5	0,4	96,7
Flurtamone	0,3	0,3	0,1	0,2	0,3	0,3	111,1
Tebuconazole	0,7	0,6	0,4	0,5	0,7	0,6	84,9
Sommes des concentrations	22,7	20,3	11,7	19,4	21,0	24,4	107,4

Tableau 33 : Concentrations des pesticides ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) suite au test de stabilité pour l'Evian dopé.

Evian dopé	T <sub>0</sub>	J1	J2	J3	J4	J7	(C <sub>J7</sub> /C <sub>T0</sub> ) %
Acetochlore	0,5	0,6	0,5	0,5	0,3	0,6	117,2
Atrazine	0,6	0,7	0,6	0,7	0,4	0,7	118,4
Azoxystrobine	0,5	0,7	0,5	0,6	0,3	0,7	122,5
Carbaryl	0,3	0,4	0,3	0,2	0,2	0,1	21,1
Carbendazime	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	112,1
Carbofuran	0,4	0,5	0,3	0,2	0,2	0,4	109,7
DEA	0,5	0,6	0,5	0,5	0,3	0,6	106,1
DIA	0,3	0,4	0,4	0,3	0,2	0,4	108,7
Dimethoate	0,4	0,5	0,4	0,4	0,3	0,5	113,4
Dimetomorph	1,3	1,6	1,4	1,6	0,9	1,6	122,7
Hexazinone	0,6	0,7	0,5	0,7	0,4	0,7	119,3
Isoproturon	0,5	0,5	0,4	0,5	0,3	0,4	86,0
Methomyl	0,5	0,6	0,6	0,4	0,3	0,6	113,0
Pyrimicarb	0,5	0,6	0,5	0,5	0,3	0,5	100,4

Simazine	0,9	1,0	0,9	1,0	0,4	1,0	111,0
Terbuthylazine	0,5	0,6	0,5	0,5	0,3	0,6	120,5
MonuronD6*	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	74,1
PrometrynD6*	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	121,0
SimazineD5*	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	124,6
Alachlore	0,5	0,6	0,5	0,6	0,3	0,5	109,4
Chlortoluron	0,9	1,2	0,9	1,2	0,4	0,9	101,2
DCPMU	0,8	1,0	0,9	1,0	0,5	0,9	104,1
DCPU	0,9	1,0	1,0	0,9	0,6	0,9	98,2
DET	0,5	0,6	0,5	0,5	0,3	0,5	95,2
Diuron	0,7	0,9	0,7	1,0	0,4	0,6	90,6
IPPMU	1,0	1,1	0,9	1,0	0,5	0,9	97,8
IPPU	0,9	1,0	0,9	1,0	0,6	1,0	107,7
Linuron	0,9	0,8	0,8	1,0	0,5	0,7	79,2
Metazachlore	0,5	0,6	0,5	0,6	0,3	0,6	110,1
Metolachlore	0,5	0,6	0,5	0,5	0,3	0,5	110,7
Metoxuron	0,8	0,9	0,7	0,8	0,4	0,7	92,6
Kresoxim-méthyl	0,5	0,5	0,5	0,5	0,3	0,2	34,4
Epoxyconazole	0,5	0,7	0,6	0,6	0,3	0,6	106,7
Cyproconazole	0,6	0,7	0,6	0,6	0,4	0,6	94,8
Flusilazole	0,4	0,5	0,4	0,5	0,3	0,4	102,2
Norflurazon	0,8	1,0	0,8	0,9	0,4	0,8	94,4
Dimethanamide	0,5	0,6	0,5	0,5	0,4	0,6	113,7
Imidaclopride	0,6	0,6	0,6	0,6	0,4	0,6	103,8
Spiroxamine	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,0	35,7
Dimetachlore	0,5	0,6	0,5	0,6	0,3	0,6	111,8
Flurtamone	0,4	0,4	0,3	0,3	0,2	0,4	113,3
Tebuconazole	0,7	1,0	0,6	0,7	0,3	0,7	101,4
Somme des concentrations	24,8	29,3	24,4	26,2	14,9	25,4	102,4

