

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENTALE

Par Marion BERNARD

**Déploiement large échelle du POCIS pour l'évaluation de la
contamination par les pesticides dans les eaux de surface –
apports et complémentarité dans le cadre des réseaux de
surveillance du bassin Adour-Garonne**

Sous la direction de : Nicolas MAZZELLA et Gilles GUIBAUD

Soutenue le 10 Décembre 2018

Membres du jury :

M. ROIG, Benoit	Professeur, Université de Nîmes	Rapporteur
Mme GOMEZ, Elena	Professeure, Université de Montpellier	Rapporteur
M. MAZELLIER, Patrick	Professeur, Université de Bordeaux	Président
M. ALLAN, Ian	Chercheur, NIVA (Norvège)	Examineur
Mme MIEGE, Cécile	Ingénieure de Recherche, IRSTEA Lyon	Examinatrice
Mme LISSALDE, Sophie	Ingénieure de Recherche, Université de Limoges	Examinatrice
Mme SAUT, Margaux	Chargée de projet, AEAG Toulouse	Invitée

Résumé

Les milieux aquatiques sont les réceptacles finaux des pesticides organiques et inorganiques. Ainsi, des textes réglementaires fixant des objectifs afin de préserver et restaurer l'état des milieux aquatiques ont été établis (ex. Directive Cadre sur l'Eau - DCE). Ces textes réglementaires ou les programmes d'actions s'accompagnent de la mise en place de réseaux de suivi de la qualité des eaux. Ces suivis sont effectués *via* la réalisation de prélèvements ponctuels d'eau, fournissant une donnée souvent sujette à un manque de représentativité temporelle. Pour estimer de façon plus robuste une concentration moyenne dans le temps, des techniques d'échantillonnage passif ont été développées. Celles-ci permettent la pré-concentration *in situ* des contaminants et disposent d'une capacité intégrative sur plusieurs semaines. Ces travaux de thèse sont axés sur le Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS), largement utilisé pour l'échantillonnage des pesticides moyennement polaires et non ionisables ($0 < \log K_{ow} < 4$).

Le premier volet de ces travaux de thèse avait pour objectif de tester la capacité du POCIS à intégrer de brèves variations de concentration en pesticides. Pour ce faire, une expérimentation simulant des pics de contamination d'intensités et de durées variables a été menée dans des conditions contrôlées de laboratoire. Cette expérimentation a démontré que la réactivité du POCIS face à de tels événements était dépendante des propriétés physico-chimiques des pesticides ciblés (notamment du $\log K_{ow}$) et de la durée d'exposition. Des profils d'accumulation différents ont été observés, avec deux phénomènes opposés survenus en début d'exposition, soit le « burst effect » ou le « lag effect ». Malgré ces deux phénomènes, le domaine d'applicabilité du POCIS a été mieux défini puisqu'il a été démontré que pour des pesticides caractérisés par un $\log K_{ow}$ entre 2 et 4, les pics de contamination étaient bien pris en compte dans la concentration moyennée obtenue.

Le second volet de ces travaux devait définir à large échelle l'apport du POCIS en complément des réseaux de suivi basés sur les prélèvements ponctuels. Dans ce contexte, 51 sites du réseau de contrôle DCE localisés sur les cours d'eau du bassin Adour-Garonne ont été échantillonnés 6 fois en 2016 *via* ces deux techniques. L'exploitation des données acquises pendant cette année de terrain s'est découpée en deux axes. Le premier avait pour objectif de comparer les informations fournis *via* les deux techniques. L'apport des caractéristiques intégratives du POCIS y a été démontré. En effet, le POCIS permet d'améliorer significativement le nombre de pesticides quantifiés ainsi que leur fréquence de

quantification. De plus, il fournit une meilleure représentativité temporelle des niveaux de contamination mesurés, puisqu'il permet d'avoir une image plus réaliste des variations annuelles des concentrations en lien avec les usages des pesticides ciblés (saisonnalité). Ainsi, la combinaison de ces deux techniques a permis une meilleure caractérisation de la pression « pesticides » subie par le bassin Adour-Garonne.

Le second axe visait à proposer une méthodologie d'exploitation automatisée permettant une interprétation visuelle et simple d'un jeu de données conséquent (> 10 000 données). Les données acquises avec les POCIS ont été utilisées pour réaliser des analyses multivariées, type « principal component analysis » et « hierarchical cluster analysis » afin de démontrer des liens entre occupation du sol et pesticides quantifiés. De plus, l'empreinte « pesticides » de chaque site a été établie. Ainsi, ce dernier axe a permis une meilleure caractérisation des zones les plus à risques ainsi qu'une identification rapide des sources potentielles.

Ces travaux de thèse ont donc démontré des aspects fondamentaux et appliqués qui confirment l'intérêt du POCIS pour évaluer la qualité des eaux superficielles vis-à-vis des pesticides.

Mots clés : POCIS, pesticides, large échelle, eau de surface, réseau de surveillance, pics de contamination

Abstract

The aquatic environments are considered as the final receptacles of organic or inorganic pesticides. Thus, regulatory texts were established in order to preserve and restore the good status for the aquatic environments (*e.g.* Water Framework Directive). Currently, the conventional method for freshwater analysis is grab sampling several times per year with a lack of temporal representativeness. To overcome this issue, and in the aim of estimating a robust average concentration over time, passive sampling strategies have been developed. These samplers allow an *in situ* pre-concentration of contaminants and offer an integrative capacity of several weeks. This thesis focuses on the Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS), which is widely used for the sampling of moderately polar or no-ionizable pesticides ($0 < \log K_{ow} < 4$).

The first part of this thesis aimed to test the POCIS capacity to integrate short pesticides contamination peaks. In this way, a laboratory controlled-conditions experiment which included pesticides contamination peaks of variable intensity and duration was performed over 14 days. This experiment proved that POCIS response depends on physico-chemical properties of the studied pesticides and also on the exposure duration. During the first part of the exposure period two different phenomena were observed, which were a “burst effect” or a “lag effect”. Despite these, short contamination peaks were well integrated in the time weighted average concentration, for pesticides with $\log K_{ow}$ between 2 and 4.

The second part of this thesis was to define, at a large scale, the contribution of POCIS as a complement to the monitoring networks based on grab samples. In this context, 51 monitoring stations located in the Adour-Garonne basin were sampled with these two techniques during 6 periods in 2016. The analysis of the large amount of data collected during this 1-year monitoring was divided into two axes. Firstly, information provided with POCIS and grab samples was compared. The contribution of the integrative capacity of POCIS was demonstrated; this capacity allowed us to obtain additional and complementary information to those of the monitoring networks. Indeed, POCIS improved significantly the number of quantified pesticides as well as their quantification frequency. Moreover, POCIS brought a better temporal representativeness of contamination levels, since it provided a more realistic picture of the annual variations in concentration levels related to the seasonality in the use of some pesticides. Thus, the combination of grab samples and POCIS provided a better assessment of pesticide contamination levels in the Adour-Garonne basin.

The second axis aimed to propose an automated methodology allowing a visual and simple interpretation of a large dataset (> 10,000 data). Data acquired with POCIS were used to demonstrate correlations between land use and quantified pesticides. In this context, multivariate analyses, such as hierarchical clustering and principal component analyses, confirmed the relationship between land use in the watershed and the major pesticides quantified. Then, the "pesticide" fingerprint of each site was established. Finally, this last axis has made it possible to better characterize the sites most at risk and to quickly identify potential sources.

This thesis work demonstrated fundamental and applied aspects, which confirm the interest of the POCIS in assessing the freshwater quality for pesticides.

Keywords: POCIS, pesticides, large scale, surface water, monitoring network, contamination peaks

Irstea – Unité de recherche Ecosystèmes Aquatiques et Changements Globaux

50 Avenue de Verdun, 33612 Cestas Cedex, France

Remerciements

Réaliser une thèse, c'est un peu comme construire une maison... On dessine les plans puis on se lance dans la construction. On commence par les fondations, puis viennent ensuite les murs, les ouvertures et le toit, pour finir par les finitions. Bien sûr, un tel projet ne se fait pas seul, c'est pourquoi je vais tenter de transcrire ma reconnaissance du mieux que possible au travers de ces quelques pages...

Tout d'abord, je tiens à remercier à Benoit Roig et Elena Gomez d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Merci également aux membres du jury Patrick Mazellier, Ian Allan, Cecile Miège, Sophie Lissalde et Margaux Saüt d'avoir accepté d'examiner mes travaux.

Mes remerciements se dirigent ensuite vers mon directeur de thèse, Nicolas Mazzella. Merci de m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce projet, de m'avoir fait confiance et d'avoir voulu continuer à travailler avec moi après mes deux stages de Master. Si je suis arrivée ici aujourd'hui c'est grâce à toi, car au-delà d'être mon directeur de thèse, tu es celui qui m'a tout appris, qui a façonné mon avenir professionnel et pour qui j'ai beaucoup de respect et d'admiration. Merci pour ton encadrement, ta disponibilité et tes conseils précieux, mais aussi pour les moments simples partagés ensemble.

Comment te remercier Gilles Guibaud, toi qui as intégré l'encadrement de ma thèse à temps plein pendant cette dernière année... Tu as accepté ce rôle sans la moindre hésitation, et m'as dispensé un encadrement incroyable. Même à distance, tu t'es rendu disponible à chaque instant pour m'aider, me recadrer ou au contraire me dire de foncer. Sans ton expérience et ton savoir, ce manuscrit ne serait pas ce qu'il est.

Merci à Sébastien Boutry pour ton incroyable travail sur mes données. Bien qu'au départ tu ne saisisais pas forcément tous les aspects de mes travaux, et que nos échanges ressemblaient de près à du « chinois », tu as fait preuve d'une grande curiosité, ainsi que d'initiatives souvent concluantes. Merci pour ton soutien, ta bonne humeur et tes blagues *quasi* quotidiennes (que je n'ai pas toujours comprises d'ailleurs...). Dans le même temps, et puisque nous avons partagé son encadrement, je remercie Aya Missaoui pour son excellent travail de stage de Master 2 sur mes données terrain.

Je remercie également Soizic Morin, pour son soutien indescriptible lors de la rédaction de ce manuscrit. Tu t'es retrouvée dans les rouages de cette thèse sans forcément l'avoir souhaité, mais sache que tu as été ma bouée de sauvetage. Ton regard extérieur à mes

travaux ne les ont rendu que meilleurs. Tes compétences et tes connaissances m'ont été très utiles, ainsi que ta bonne humeur et ta joie de vivre. Ce travail c'est également grâce à toi qu'il a cette allure, et je ne te remercierai jamais assez pour tout ce que tu as fait pour moi.

Je tiens également à remercier l'Agence de l'Eau Adour-Garonne pour le co-financement de ces travaux de thèse. Et plus particulièrement Margaux Saüt pour la gestion de ce projet, pour sa disponibilité et pour son enthousiasme lors de la découverte des résultats de ces travaux. Merci également à Jessica Partaud et Lomig Leborgne qui ont grandement contribué à la réussite de ce projet. Sans vous et votre savoir-faire, le terrain ne se serait pas aussi bien déroulé.

Un merci plus général à l'unité EABX, et plus particulièrement à l'équipe ECOVEA. Merci à Juliette, Nicolas, Soizic, Vincent, Cristina, Jacky, Aurélien, François, Christophe, Christian, Sébastien, Gwilherm, Sylvia, David, Marie, Floriane, Thibault, Julie G., Nathalie, Kewin, Mélissa, Brigitte, Aurélie, Betty, Bertille, Julie, Hamidou, Léa, Caroline (et là je croise les doigts pour n'avoir oublié personne...). Votre savoir-faire et vivre ont rendu ces quelques années très constructives, aussi bien scientifiquement parlant qu'humainement. Ne changez pas vous êtes tous géniaux !

Merci à toutes les personnes qui ont participé activement au déploiement sur le terrain : Nicolas, Kewin, Gwilherm, Sylvia, Mélissa, Seb, Soizic... Vous avez tous été indispensables à la réussite de ce projet.

Merci à toute l'équipe du laboratoire de chimie, votre bonne humeur et votre soutien ont rendu cette expérience unique. Merci Aurélie, pour tous ces bons moments passés ensemble, pour ton aide d'un point de vue analytique et pour tes encouragements. Merci à toi Brigitte, pour m'avoir grandement soutenu lors du montage/démontage de mes centaines de POCIS, ainsi que pour t'être toujours soucieuse de mon bien-être comme l'aurait fait une maman. Merci à toi Mélissa pour les analyses, pour ton soutien et nos moments de rires. Merci à vous deux, Léa et Hamidou. Vous êtes arrivés tardivement mais vous avez été parfaits pendant cette phase de rédaction. Enfin merci à nos chouettes stagiaires : Eloïse, Océane, Aya et Morgane.

Je tiens également à remercier l'équipe PEREINE de l'université de Limoges pour leur accueil chaleureux. Dédicace à toi Robin, tu es ma plus belle découverte dans cette ville. En plus d'avoir partagé nos compétences et connaissances ensemble face à ce gros « Gresobulle », je pense avoir rencontré un véritablement ami. Merci également à Julie pour

la gestion du terrain et pour les résultats retraités parfaitement, ainsi qu'à Karine et Patrice pour les analyses.

Bien évidemment ces remerciements n'auraient pas lieu d'être si je ne passais pas à vous mes petites licornes, Betty et Bertille. Merci à toi Betty, ma collègue de bureau, mon double. Nous avons vécu nos thèses respectives en parallèle, jusqu'à faire les choses en même temps comme notre première conférence ou notre premier article publié dans le même journal ! Le jour où tu es rentrée dans le bureau, je savais déjà que ces trois années avec toi seraient ponctuées d'une réelle amitié. Merci pour nos nombreux échanges autour de nos travaux, pour tes conseils, ton avis toujours pertinent. À nos moments de doute, à tes chansons épuisantes qui restent dans la tête, à nos moues d'attardée pour quémander une pause. Mais aussi à ton rire communicatif et nerveux parfois ! Bref, je ne serais pas quoi dire de plus tellement tu es exceptionnelle. À mon autre petite licorne à paillettes et double blond (certes un poil plus grande...), ma Bertille. Tu es arrivée un an après mais c'est comme si tu étais là dès le départ. Toi aussi tu as été d'un soutien indescriptible, aussi bien d'un point de vue scientifique qu'humain. Merci pour ton aide lorsque j'étais face à des questions insolubles et pour ton recul scientifique au top ! Mais aussi pour nos moments de rires souvent ponctués d'un petit « cool, cool, cool, cool » ! À nos vacances en « trouple » à Majorque, ponctuées d'un freinage d'urgence avec notre fidèle Panda pour approcher une biquette sauvage. À nos lundis (ou mardis) aux caves à René pour refaire le monde et inventer des théories déjantées, et nos raclettes en plein été (Quoi... il n'y a pas de saison...). En bref, vous avez été toutes les deux essentielles à ma réussite et qui aurait cru que se lancer dans cette aventure allait apporter tant de belles choses. Et là il faut que je m'arrête car il faudrait que je réécrive un manuscrit rien que pour vous deux.

Quelques lignes pour la troisième blonde de notre groupe, Julie. Merci pour ta bonne humeur incroyable, tes histoires déjantées et ton soutien. Tu n'es pas une « kiki » ne l'oublie jamais ! Merci également à Thibault et Vincent, surtout pour ces derniers mois où notre soutien mutuel m'a beaucoup aidé !

Merci à mes copines et copains du Hand. Vous avez été ma bulle d'oxygène, ma seconde famille et vous m'avez permis de penser à autre chose qu'à mon travail. Merci pour tous les bons moments partagés, aussi bien sur le terrain qu'en dehors.

Je voudrais également remercier ma famille. Merci à mes parents de m'avoir permis de faire des « longues » études et de m'avoir toujours encouragée à aller le plus loin possible. Merci pour votre soutien, et pour être toujours fières de moi. Merci à ma sœur, tu as toujours

été là pour moi, tu as toujours cru en moi et tu m'as toujours poussé à réussir. Merci également à mes grands-parents, Annick et Gilbert, qui ont longtemps cru que j'étais encore à l'école et que j'avais des « contrôles ». Voir la fierté dans vos yeux à chaque fois que je vous parlais de mon travail même si vous ne compreniez pas grand-chose m'a convaincu et poussé à terminer cette thèse en beauté. Merci à toi Bubba, mon fidèle petit chien ours babouin d'amour d'être à mes côtés tout simplement...

Enfin, merci à toi Kewin, tu as partagé cette expérience avec moi à distance mais tu as été d'un grand soutien et tu as toujours cru en moi.

Papa, maman ce titre de docteur c'est à vous que je le dois et il est pour vous.

Sommaire

Liste des abréviations -----	17
Liste des constantes-----	19
Introduction générale -----	21
I. Chapitre I. État de l’art-----	27
I.1 Les pesticides-----	28
I.1.1 Définition générale-----	28
I.1.2 Familles, modes d’action-----	29
I.1.3 Statistiques des usages -----	30
I.1.4 Transferts des contaminants et devenir dans les trois compartiments de l’environnement-----	32
I.1.5 Impact des pesticides et évaluation du risque -----	36
I.1.6 Aspects réglementaires pour les milieux aquatiques : la Directive Cadre européenne sur l’Eau-----	39
I.1.7 Etat des masses d’eau superficielles en France -----	41
I.2 Techniques d’échantillonnage des milieux aquatiques-----	45
I.2.1 Echantillonnage actif des masses d’eau -----	45
I.2.2 Généralités sur les échantillonneurs passifs-----	46
I.2.3 Présentation du “Polar Organic Chemical Integrative Sampler” -----	50
I.2.4 Théorie de l’échantillonneur passif POCIS -----	52
I.3 Utilisation du POCIS pour l’échantillonnage des pesticides -----	62
I.3.1 Le POCIS comme outil qualitatif-----	62
I.3.2 Le POCIS comme outil semi-quantitatif-----	63
I.3.3 Le POCIS pour évaluer la toxicité des pesticides sur les organismes-----	66
I.4 Objectifs de l’étude-----	67
II. Chapitre II. Matériels et Méthodes -----	69
II.1 Sélection des composés étudiés -----	71
II.2 Techniques d’échantillonnage utilisées -----	77
II.2.1 Le POCIS HLB-----	77
II.2.2 Les échantillons ponctuels d’eau-----	79
II.3 Exposition des POCIS-----	80
II.3.1 Exposition en laboratoire -----	80
II.3.2 Exposition sur le terrain-----	83
II.3.3 Conditions et techniques de déploiement in situ -----	98
II.3.4 Plan d’échantillonnage -----	100
II.4 Analyse des échantillons -----	103
II.4.1 Les techniques analytiques utilisées -----	103
II.4.2 Quantification des pesticides étudiés par étalonnage interne-----	110
II.5 Le traitement des données -----	111
II.5.1 Au laboratoire -----	111
II.5.2 Après exposition in situ -----	112
III. Chapitre III. Capacités du POCIS à intégrer de brèves variations de concentration en pesticides : Etude en conditions contrôlées de laboratoire -----	115

III.1 Avant-propos -----	116
III.2 Publication n°1: “Lab scale investigation of the ability of Polar Organic Chemical Integrative Sampler to catch short pesticides contamination peaks” -----	118
III.2.1 Introduction-----	120
III.2.2 Materials and methods-----	121
III.2.3 Results and discussion -----	127
III.2.4 Conclusions -----	136
III.2.5 Supporting information-----	137
III.3 Conclusion intermédiaire -----	151
IV. Chapitre IV. Combinaison de l'échantillonnage ponctuel et passif pour améliorer l'évaluation de la qualité des eaux vis-à-vis des pesticides sur un grand bassin hydrographique : exemple du bassin Adour-Garonne-----	153
IV.1 Avant-propos -----	154
IV.2 Publication n°2: “Combination of passive and grab sampling strategies improves the assessment of pesticide occurrence and contamination levels in a large-scale watershed” -	156
IV.2.1 Introduction-----	158
IV.2.2 Materials and methods-----	159
IV.2.3 Results and discussion -----	168
IV.2.4 Conclusions -----	179
IV.2.5 Appendix A. Supplementary data-----	181
IV.3 Conclusion intermédiaire -----	196
V. Chapitre V. Proposition d'une méthodologie d'exploitation multi-étapes d'un jeu de données imposant pour lier pesticides quantifiés et occupations du sol-----	199
V.1 Avant-propos -----	200
V.2 Publication n°3: “Multivariate procedure to highlight the links between integrated pesticide concentrations and watershed land use”-----	202
V.2.1 Introduction-----	204
V.2.2 Materials and methods-----	206
V.2.3 Results and discussion -----	214
V.2.4 Conclusions and perspectives -----	230
V.2.5 Supporting information-----	232
V.3 Conclusions intermédiaires -----	233
Conclusions générales et perspectives -----	237
Bibliographie-----	251
Annexes -----	265
Valorisations scientifiques -----	281
Listes des figures-----	287
Listes des tableaux-----	294

Liste des abréviations

Abréviations françaises

ACP	- Analyse en composantes principales
AEAG	- Agence de l'Eau Adour-Garonne
AFNOR	- Agence Française de Normalisation
AMPA	- Acide aminométhylphosphonique
BNV-d	- Base Nationale des Ventes des distributeurs de pesticides
BRGM	- Bureau de Recherches Géologiques et Minières
BV	- Bassin versant
CL50	- Concentration Létale médiane
CLC	- Corine Land Cover
DCE	- Directive Cadre sur l'Eau
DEA	- Déséthylatrazine
DIA	- Désisopropylatrazine
DIA-d5	- Désisopropylatrazine-d5
DT50	- Temps de demi-vie
ECOVEA	- Ecologie des communautés végétales aquatiques et impact des pressions multiples
EDCH	- Eau destinée à la consommation humaine
EUP	- Eau ultrapure
IFT	- Indice de fréquence de traitement
Ineris	- Institut national de l'environnement industriel et des risques
Irstea	- Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture
LQ	- Limite de quantification
LQi	- Limite de quantification instrumentale
LQ _P	- Limite de quantification POCIS
MAX	- Mixed-mode, strong Anion-eXchange
MES	- Matière en suspension
MNT	- Modèle numérique de terrain
NODU	- Nombre de doses unités
OIEau	- Office International de l'Eau
PDMS	- Polydiméthylsiloxane
PE	- Polyéthylène
PES	- Polyéthersulfone
QqQ ou MS/MS	- Spectrométrie de masse triple quadripôle
Q-ToF	- Spectrométrie de masse à temps de vol
RCA	- Réseau complémentaire agence
RCD	- Réseau complémentaire départemental
RCO	- Réseau de contrôle opérationnel
RCS	- Réseau de contrôle de surveillance

RPG	- Registre parcellaire graphique
RRP	- Réseau de référence pérenne
SAU	- Surface Utile Agricole
SIEAG	- Système d'information sur l'Eau du bassin Adour-Garonne
SOeS	- Service de l'Observation et des Statistiques
STEP	- Station d'épuration
UE	- Union Européenne
UIPP	- Union pour la protection des plantes
ZNA	- Zone Non Agricole

Abréviations anglaises

CRK	- Chemical Reaction Kinetics
DEM	- Digital Elevation Model
DGT	- Diffusive Gradient in Thin Film
ESI	- Electrospray ionization
HCA	- hierarchical cluster analysis
HLB	- Hydrophilic Lipophilic Balance
HPLC	- High Performance Liquid Chromatography
IDL	- Instrumental quantification limit
IQR	- Interquartile range
MIP	- Molecular Imprinted Polymer
MTC	- Mass Transfer Coefficient
NOEC	- No Observed Effect Concentration
PCA	- Principal component analysis
PEC	- Predicted Environmental Concentration
PNEC	- Predicted No Effect Concentration
POCIS	- Polar Organic Chemical Integrative Sampler
PRC	- Performance Reference Compound
QF	- Quantification frequency
QL	- Quantification limit
QL _P	- POCIS quantification limit
RSD	- Relative Standard deviation
SPE	- Solid Phase Extraction
SPMD	- Semipermeable Membrane Device
SR	- Silicon Rubber
SRM	- Selected Reaction Monitoring
TWAC	- Time-Weighted Average Concentration
UHPLC	- Ultra-High Performance Liquid Chromatography
UPW	- Ultrapure water
WFD	- Water Framework Directive

Liste des constantes

A	- Aire de la surface d'échange
C_s ou C_{POCIS}	- Concentration dans la phase réceptrice du POCIS
C_w ou C_{eau}	- Concentration dans le milieu échantillonné
D_m	- Coefficient de diffusion dans la membrane
δ_m	- Epaisseur de la membrane
D_p	- Coefficient de diffusion dans la phase réceptrice
δ_p	- Epaisseur de la couche limite de la phase réceptrice
D_w	- Coefficient de diffusion dans l'eau
δ_w	- Epaisseur de la couche limite d'eau
I_0	- Résistance globale au transfert de masse
k_0	- Coefficient global de transfert de masse
K_d	- Constante de partage sol-eau
k_e	- Constante cinétique d'élimination
k_m	- Coefficient de transfert de masse dans la membrane
K_{mw}	- Constante d'équilibre eau-membrane
K_{oc}	- Coefficient de partage eau-carbone
K_{ow}	- Coefficient de partage octanol-eau
k_p	- Coefficient de transfert de masse dans la phase réceptrice
K_{pw}	- Constante d'équilibre eau-phase réceptrice
K_{sw}	- Constante de partage eau-POCIS
k_u	- Constante cinétique d'accumulation
k_w	- Coefficient de transfert de masse dans l'eau
M_{phase}	- Masse de phase réceptrice contenue dans le POCIS
R_s	- Taux d'échantillonnage

Introduction générale

Les progrès réalisés au milieu du XX^{ème} siècle dans le domaine de la chimie organique ont lancé le développement des composés organiques de synthèse tels que les pesticides. Présentant une efficacité élevée face aux organismes jugés indésirables (ex. animaux, végétaux, champignons...), un faible coût et une facilité d'utilisation, les pesticides se sont d'abord imposés dans les pratiques agricoles, en permettant la maîtrise des ressources alimentaires (ex. augmentation des rendements, régularité de la production). Au-delà de leur utilisation répandue et importante dans le secteur agricole, les pesticides sont aujourd'hui couramment utilisés pour l'amélioration de la santé publique (ex. lutte contre les insectes vecteurs de maladies), pour la protection de nos habitations, ou encore l'entretien de nos jardins. De plus, ces composés sont également utilisés pour l'entretien des zones urbaines (ex. voiries, espaces verts). À l'heure actuelle, les scientifiques et l'opinion publique s'interrogent de plus en plus sur les conséquences de l'usage trop récurrent de ces composés sur la santé humaine et l'environnement. En effet, l'apparition de résistances chez les organismes ciblés et la mise en évidence de la perturbation de certaines populations non ciblées (cas des abeilles - Girolami et al., 2009) ont été des signaux alarmants. De par leur multiplicité d'usages (agricoles ou non), les pesticides se retrouvent de manière inévitable dans les trois compartiments de l'environnement (air, sol, eau) suite à des processus de transferts tels que le lessivage des sols occasionné lors d'un épisode pluvieux survenu après leur application, par exemple. Les masses d'eaux (superficielles, souterraines, littorales ...) sont considérées comme étant les réceptacles finaux de ces contaminants organiques, et sont donc sujettes à une forte pression anthropique pouvant impacter l'ensemble des écosystèmes aquatiques. Ainsi, le suivi de la qualité des masses d'eau vis-à-vis des pesticides et de leurs produits de dégradation est apparu comme étant une nécessité.

Dans ce contexte, des textes réglementaires fixant des objectifs de lutte contre la pollution des eaux par les pesticides (ex. Directive Cadre sur l'Eau - DCE, Lois Grenelle de l'environnement en France), génèrent des programmes d'actions (ex. les différents plans Ecophyto). Ces programmes visent à établir un état des lieux des masses d'eau, et font souvent l'objet de suivi réglementaire. Par exemple, dans le cadre de la DCE (2000/60/CE - UE, 2000), adoptée en 2000 par les états membres de l'Union Européenne (UE), ces suivis de la qualité des eaux ont été mis en place par des organismes en charge de la surveillance des masses d'eau (c'est-à-dire Agences de l'eau en France). Actuellement, la seule technique d'échantillonnage reconnue pour effectuer ces suivis réglementaires correspond à la réalisation d'un prélèvement ponctuel d'eau. En fonction du réseau de suivi, ces échantillons ponctuels prélevés à un instant t défini sont réalisés à des fréquences annuelles variables

(c'est-à-dire 4 à 12 fois). Malgré une facilité d'exécution, et un coût analytique raisonnable, cette technique d'échantillonnage soulève la question d'un manque de représentativité temporelle de la donnée obtenue. En effet, les niveaux de contamination en pesticides d'un cours d'eau peuvent varier brutalement en fonction de la saisonnalité, de l'hydrologie du moment et de sa morphologie (Junghans et al., 2014; Novic et al., 2017; Rabiet et al., 2010). Ainsi, des pics de contamination peuvent passer inaperçus avec un échantillon ponctuel, qui ne fournira par conséquent qu'une image partielle de la qualité du milieu. L'alternative possible pour accéder à des données plus fiables, serait d'augmenter les fréquences d'échantillonnage, en utilisant par exemple des préleveurs automatiques. Seulement, cela impliquerait des contraintes de coûts évidentes (ex. augmentation du nombre d'échantillons, logistique...), empêchant leur mise en place à grande échelle.

Pour pallier ces limitations, tout en respectant des coûts analytiques et logistiques du même ordre de grandeur que ceux actuellement pratiqués dans le cadre des réseaux de suivi, des techniques d'échantillonnage passif sont développées et proposées depuis une trentaine d'années. De manière générale, celles-ci reposent sur l'immersion dans le milieu d'un dispositif, comprenant une phase réceptrice (liquide ou solide) ayant des affinités avec les composés ciblés (organiques ou inorganiques), séparée du milieu par une membrane (Vrana et al., 2005). Ces dispositifs sont exposés pendant une durée fixe, pouvant aller de quelques heures à plusieurs semaines, et permettent l'accumulation des composés d'intérêt dans la phase réceptrice. En somme, les échantillonneurs passifs fournissent, pour chaque composé accumulé, une concentration moyennée sur la durée d'exposition prenant en compte les variations de concentration survenues. L'un des échantillonneurs passifs le plus couramment utilisé est le Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS). Celui-ci a été développé dans les années 2000 par Alvarez et al. (2004), pour l'échantillonnage des composés organiques neutres moyennement polaires (c'est-à-dire $0 < \log K_{ow} < 4$), tels que certains pesticides. Le POCIS, et les échantillonneurs passifs de manière plus générale, offrent l'avantage de combiner les étapes d'échantillonnage et de pré-concentration des contaminants, *in-situ*, permettant ainsi une baisse des limites de quantification (c'est-à-dire de l'ordre du ng.L^{-1}). De plus, ces dispositifs simplifient le transport et la conservation des échantillons (Challis et al., 2018; Vrana et al., 2005). En définitive, ces techniques d'échantillonnage passif, laissent envisager une surveillance complémentaire plus efficiente de l'état du milieu dans le cadre des réseaux de mesure. Cependant, la conversion de la masse de composés cibles accumulés dans le dispositif en concentration moyenne dans le milieu d'exposition, nécessite de déterminer, souvent en condition de laboratoire, un

paramètre d'accumulation (c'est-à-dire le taux d'échantillonnage – R_s). Dans le cas du POCIS, ce paramètre est reconnu comme étant influencé par les conditions environnementales lors de l'exposition *in situ* (Harman et al., 2012). Ainsi, cet aspect peut être un frein à son utilisation, car il représente une grande part de l'incertitude autour de la concentration moyennée obtenue.

Néanmoins, grâce à de nombreux travaux, le domaine d'application du POCIS ainsi que les incertitudes autour de la concentration moyennée obtenue sont mieux cernés depuis une dizaine d'années. Bien que cet outil ait démontré de nombreuses fois son intérêt lors de la réalisation de diverses études en conditions réelles de terrain, mais souvent effectuées à une échelle locale, cette technique d'échantillonnage n'est toujours pas utilisée dans le cadre des réseaux de suivi. En effet, des questions demeurent quant à la robustesse de la donnée obtenue, puis l'apport de l'échantillonnage passif dans le temps, par rapport à des approches classiques de prélèvements ponctuels.

Ces questions sont abordées dans ce travail de thèse, spécialement axé sur les pesticides neutres. Pour y répondre, deux volets ont été étudiés :

- ▀ Le premier consistait en la réalisation d'une étude en laboratoire, en conditions contrôlées, visant à vérifier la robustesse de la donnée obtenue. Ici, la capacité du POCIS à intégrer de brèves variations de concentration en pesticides a été testée.
- ▀ Le second, réalisé en collaboration avec l'Agence de l'Eau Adour-Garonne (AEAG, Toulouse) et le laboratoire universitaire PEREINE (Université de Limoges), devait juger, à large échelle, de l'apport du POCIS en complément des réseaux de mesure réglementaires basés sur les prélèvements ponctuels, en termes de rapportage et de qualification de l'état des masses d'eau superficielle. Dans ce contexte, cinquante et un sites localisés sur les cours d'eau du bassin Adour-Garonne, et appartenant aux réseaux de suivi réglementaire ont été étudiés. Sur l'année 2016 (six campagnes de Mars à Décembre), des POCIS ont été déployés en parallèle des prélèvements ponctuels réalisés par les laboratoires prestataires de l'AEAG. Cette étude devait permettre l'acquisition d'un jeu de données suffisamment conséquent pour apporter des renseignements quant aux atouts, limites et complémentarités de ces deux techniques d'échantillonnage.

Ainsi, l'ensemble des travaux décrits dans ce manuscrit s'articule en cinq chapitres. Le **chapitre I** présente les éléments de contexte nécessaires à la compréhension de ces travaux de thèse. Ce chapitre s'intéresse tout d'abord aux pesticides, à leurs modes de transfert dans

l'environnement, et particulièrement à leur présence dans les eaux de surface. Les différentes techniques d'échantillonnage pouvant être utilisées pour évaluer les niveaux de contamination en pesticides des milieux aquatiques y sont présentées, avec un focus sur l'échantillonnage passif et le POCIS en particulier.

Le **chapitre II** présente l'ensemble du matériel utilisé pour répondre aux objectifs de ces travaux que ce soit : pour le volet « expérimentation en laboratoire » avec la présentation du système expérimental ; ou pour le volet « terrain » avec la présentation de la zone d'étude, et du plan d'échantillonnage. De plus, l'ensemble des méthodes de préparation d'échantillon et les techniques analytiques employées y sont présentées.

Le **chapitre III** reprend, sous forme de publication scientifique, acceptée dans le journal « Environmental Science and Pollution Research », les résultats obtenus lors de l'expérimentation en laboratoire visant à étudier la capacité du POCIS à intégrer de brèves variations de concentration en pesticides.

Le **chapitre IV** présente la comparaison des données acquises *via* les POCIS et les prélèvements ponctuels pour l'évaluation de la qualité des eaux de surface du bassin Adour-Garonne. Ici, l'intérêt du POCIS y est démontré, ainsi que la complémentarité de ces deux techniques d'échantillonnage. Les résultats y sont présentés sous forme de publication scientifique acceptée dans le journal « Sciences of the Total Environment ».

Le **chapitre V** reprend le large jeu de données acquises *via* le POCIS lors du déploiement large échelle sur le bassin Adour-Garonne, et propose une méthodologie d'exploitation multi-étapes permettant de faire le lien entre pesticides retrouvés et occupations du sol. Les résultats y sont présentés sous forme d'un projet de publication scientifique.

Enfin, la dernier chapitre permet de faire la synthèse des conclusions obtenues pendant ces travaux de thèse et y propose des perspectives.

Chapitre I. État de l'art

I.1 Les pesticides

I.1.1 Définition générale

Dans les esprits, le terme « pesticide » est souvent généralisé aux produits chimiques, naturels ou de synthèses, utilisés en agriculture pour lutter contre les mauvaises herbes ou protéger les cultures des organismes nuisibles (insectes, champignons...). Pourtant, au-delà de l'usage agricole, ce terme renvoie également à une large étendue de substances utilisées dans des cadres professionnels (ex. entretien des espaces verts publics, opérations de dératissage) ; ainsi que dans notre vie quotidienne avec l'entretien des jardins, la lutte contre les insectes, et la lutte contre les parasites humains (poux) ou animaux (puces, tiques). Ce terme générique englobe donc les produits phytopharmaceutiques (ou phytosanitaires), les produits biocides et les produits antiparasitaires à usage humain ou vétérinaire.

Les produits phytopharmaceutiques sont encadrés et harmonisés par la réglementation européenne (UE) n° 1107/2009. Par définition, ceux-ci sont destinés à la protection des végétaux et des produits de culture aussi bien en usage agricole que non agricole (« zone non agricole » - ZNA). Ceux-ci se distinguent par leurs capacités à protéger (ou prévenir) les végétaux ou les produits végétaux des organismes nuisibles, assurer la conservation des produits végétaux, détruire les végétaux indésirables, freiner ou prévenir la croissance indésirable des végétaux.

Les produits biocides, font l'objet d'un encadrement réglementaire strict *via* la réglementation européenne (UE) n° 528/2012. Par définition, les produits biocides, par leurs actions chimiques ou biologiques, sont destinés à détruire, prévenir, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles. Ceux-ci sont répartis en 4 groupes selon leurs utilisations, à savoir : les désinfectants (hygiène humaine ou vétérinaire, désinfection de surface...), les produits de protection (protection du bois contre les insectes ou les champignons, des matériaux de construction), les produits de lutte contre les nuisibles (rodenticides, avicides, répulsifs, ...) et d'autres produits tels que les peintures antifouling pour les bateaux.

Les produits vétérinaires sont régis par la directive européenne 2004/28/CE. Par définition, ceux-ci concernent toute substance utilisée chez l'animal pour ses propriétés antiparasitaires. Celles-ci peuvent être utilisées sur des animaux d'élevage ou de compagnie.

Enfin les produits à usage humain sont réglementés par la directive européenne 2004/27/CE. Par définition, ceux-ci concernent les substances utilisées chez l'homme en tant qu'antiparasitaire externe, en dermatologie ou systémique, en infectiologie et parasitologie.

Il est à noter qu'une même substance peut être réglementée par plusieurs directives européennes. Par exemple, c'est le cas de l'imidaclopride, qui est un insecticide utilisé en usage phytopharmaceutique et vétérinaire (interdit en septembre 2018). De plus, les pesticides sont soumis à une évaluation avant leur mise sur le marché. En France, cette évaluation est réalisée par l'Anses (Agence nationale de sécurité sanitaire alimentation, environnement et travail).

Pour l'ensemble de ces usages, les pesticides sont tous distribués en tant que formulations commerciales d'une ou plusieurs substances actives responsables de l'effet toxique. À celle-ci, s'ajoutent des diluants solides ou liquides (solvants, huiles végétales, argiles pour abaisser la concentration en matière active) et des adjuvants (surfactant, additifs) permettant l'amélioration de l'efficacité de la substance active en assurant sa stabilité et/ou en favorisant sa pénétration dans l'organisme nuisible.

Après utilisation de ces formulations commerciales, la plupart des substances actives et des additifs qui les composent vont subir des phénomènes de dégradation biotiques et/ou abiotiques aboutissant à la formation de molécules appelées produits de dégradation.

I.1.2 Familles, modes d'action

Les pesticides sont souvent classés en fonction de deux grands critères, à savoir : l'organisme ciblé sur lequel ils vont agir, ou la présence d'un groupement fonctionnel caractéristique d'une famille chimique particulière.

La classification par organismes ciblés est la plus employée. Celle-ci se découpe en trois grandes catégories, soit:

- Les **herbicides** destinés à lutter contre les adventices,
- Les **fongicides** destinés à lutter contre les champignons pathogènes,
- Les **insecticides** destinés à lutter contre les insectes ravageurs.

À ces trois grandes catégories d'usage par cible s'ajoutent des pesticides plus spécifiques tels que les acaricides (acariens), les nématicides (vers), les rodenticides (rongeurs),...

Cette grande variété de cibles implique une grande variété de modes d'action, en lien avec les effets toxiques associés. Par exemple, les herbicides peuvent agir sur l'activité photosynthétique, sur la croissance ou le métabolisme cellulaire ; les fongicides sur les

processus de respiration cellulaire, sur la synthèse d'éléments essentiels (ex. protéines...) ; les insecticides sur le système nerveux, respiratoire ou en tant que perturbateurs de croissance.

Dans tous les cas, ces produits disposent d'un mode de migration qui peut être de « contact », c'est-à-dire endommageant uniquement la zone de dépôt, ou « systémique » c'est-à-dire pouvant migrer dans n'importe quelle partie de l'organisme ciblé.

L'autre classification répandue est basée sur la « structure chimique » de la substance active principale. En effet, certaines substances peuvent être regroupées *via* un groupement fonctionnel particulier (ex. atome de chlore...) dont elles disposent. Parmi les plus connus se retrouvent : les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates, les urées substituées, les triazines, les chloroacétanilides, les néonicotinoïdes et les strobilurines.

Certaines de ces familles chimiques peuvent contenir des substances ayant des cibles différentes. Ainsi, il n'existe pas de lien direct entre une famille chimique et un organisme cible. Par exemple, la famille chimique des carbamates regroupe des substances ayant des activités herbicides, insecticides ou fongicides.

Ces modes de classification regroupent des pesticides organiques, organométalliques et aussi des pesticides minéraux (ex. bouillie bordelaise à base de cuivre utilisée pour le traitement antifongique des vignes). Dans le cadre de ces travaux de thèse, seuls les pesticides organiques seront abordés.

Dans le chapitre II de ce manuscrit, les substances actives étudiées pendant ces travaux de thèse sont classées en fonction de ces deux grands critères (Tableau 1).

I.1.3 Statistiques des usages

En 2013, 66 659 tonnes de substances actives ont été vendues en France, classant ainsi notre pays au deuxième rang Européen, après l'Espagne (69 587 tonnes) et devant l'Italie (49 011 tonnes) (Plan Ecophyto II, 2015). En 2015, d'après la Base National des Ventes des distributeurs de pesticides (BNV-d), les ventes s'élevaient à 68 000 tonnes de substances actives (pesticides organiques, organométalliques et minéraux confondus). Près de 92 % (c'est-à-dire 62 560 tonnes) de ces ventes étaient destinés uniquement à des usages agricoles. Les 8 % (c'est-à-dire 5 440 tonnes) restants étaient attribués à des usages non agricoles, soit par les particuliers, les collectivités locales ou les gestionnaires de grandes infrastructures, par exemple (SOeS, 2017). Entre 1999 et 2010, une nette diminution des quantités totales de pesticides vendues a été enregistrée (Figure 1), observation encourageante mais à nuancer puisque liée aux développements de nouvelles substances actives efficaces à faibles doses, et au retrait ou à la restriction de certaines substances utilisées à des doses élevées.

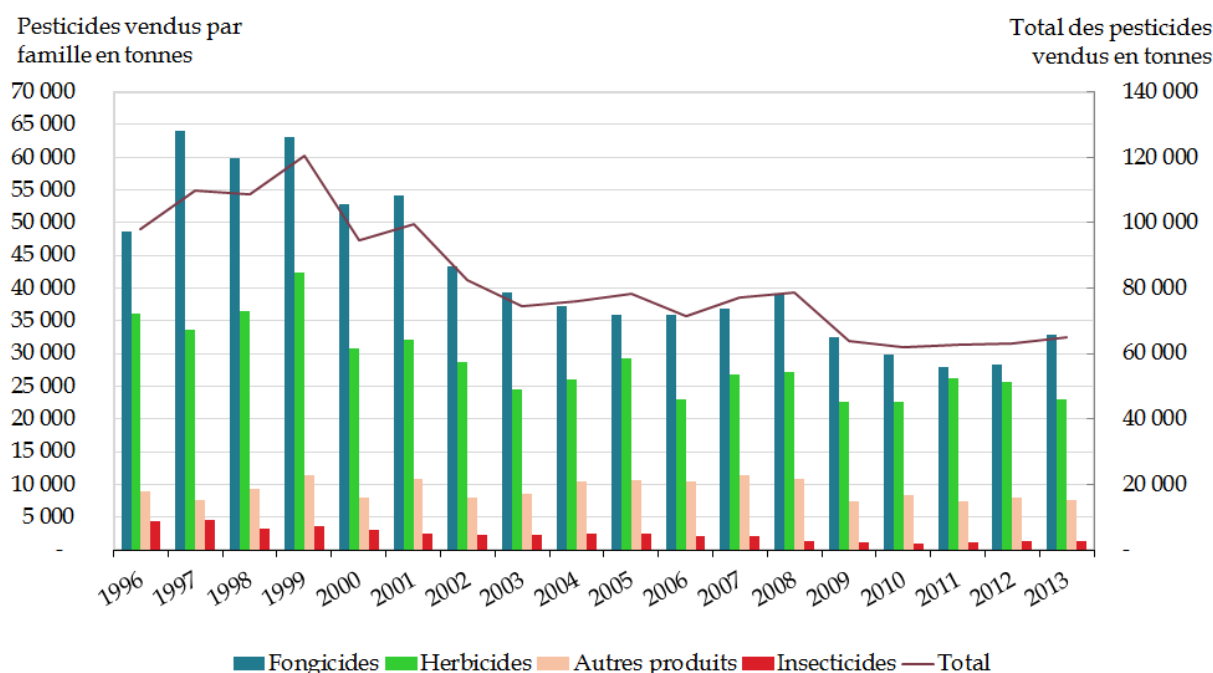


Figure 1 - Evolution des quantités de pesticides vendues de 1996 à 2013 - données adaptées de l'Union pour la protection des plantes (UIPP) et d'après SOeS, 2017

Depuis 2010 et jusqu'en 2015 la tendance est à la hausse, malgré une légère diminution de 0,9 % de la surface utile agricole (SAU). À l'inverse, pour les usages non agricoles, une baisse de 27,7 % des ventes a été enregistrée pendant cette période.

Par ordre décroissant des ventes, la Figure 1 montre que les fongicides sont les pesticides les plus vendus depuis 1996, viennent ensuite les herbicides, puis les insecticides en dernière place, juste après la catégorie comprenant les autres produits (ex. rodenticides, nématicides). Au-delà du simple tonnage vendu, différents indicateurs ont été mis en place pour caractériser l'évolution de l'usage des pesticides, tels que le NODU (Nombre de Doses Unités) et l'IFT (Indicateur de Fréquence de Traitement) qui sont déclinés suivant le mode d'action des produits (herbicides...) (Plan Ecophyto II, 2015). Le NODU permet de quantifier les usages en pesticides sous forme de doses appliquées par culture. L'IFT permet d'observer l'intensité d'utilisation des pesticides par culture. En effet, en fonction du type de culture, du moment de la récolte, des pressions pédoclimatiques, des pressions sanitaires et des facteurs environnementaux (ex. pluviométrie), ces deux indices peuvent varier considérablement. En France et pour l'année 2013, la SAU s'élève à 28,98 millions d'hectares sur lesquels sont cultivées des grandes cultures de type céréales, betteraves sucrières, oléagineux, pommes de terre et d'autre cultures permanentes de type vignes et arbres fruitiers. La part associée aux grandes cultures, et notamment aux céréales (9,5 millions d'hectares) est la plus importante, surtout pour le blé (5,3 millions d'hectares) (Plan Ecophyto II, 2015). Ainsi en 2014, l'IFT lié

aux traitements herbicides pour les grandes cultures (hors pommes de terre) est plus élevé (entre 1,2 et 2,9) que celui associé aux traitements fongicides (entre 0 et 1,7) et insecticides (entre 0 et 2,0). En revanche, pour les cultures maraichères ou les cultures de type vignes et arbres fruitiers, l'IFT associé aux fongicides est nettement plus important, en raison de la plus grande vulnérabilité de ces cultures vis-à-vis des pressions parasitaires (ex. pommes de terre, IFT de 14,4 pour les fongicides en 2014 - Agreste, 2015). Concernant le NODU, celui-ci a augmenté de 9,4 % entre 2013 et 2014 pour les zones agricoles, contre 10,1 % pour les ZNA.

I.1.4 Transferts des contaminants et devenir dans les trois compartiments de l'environnement

La forte proportion de pesticides utilisés dans le contexte agricole, laisse supposer que ces activités sont les principales sources de contamination de l'environnement. Toutefois, bien que les parts associées aux usages non agricoles professionnels et particuliers soient minimales, celles-ci ne doivent pas pour autant être négligées. Peu importe l'usage, même si ces substances sont utilisées dans le but de traiter un organisme cible particulier, une part plus ou moins importante de celle-ci ne l'atteint jamais et se disperse dans les trois compartiments de l'environnement (eau, air et sol) de manière inévitable.

Dans certains cas, tels que le traitement des cultures ou des espaces verts urbains, la contamination des sols peut être intentionnelle. En revanche, les contaminations des compartiments atmosphériques et aquatiques ne sont pas souhaitées, mais toutefois bien réelles. Ainsi, plusieurs mécanismes sont à l'origine de ces transferts des pesticides vers les trois compartiments de l'environnement. Ceux-ci sont gouvernés par plusieurs paramètres qui sont : les caractéristiques intrinsèques des compartiments, les propriétés physico-chimiques du pesticide considéré, les modes et matériels d'application utilisés, les conditions météorologiques.

I.1.4.1 Contamination du compartiment atmosphérique

La contamination du compartiment atmosphérique peut être associée à deux mécanismes de transfert, ayant lieu pendant ou après application. Le premier mécanisme de transfert se produit lors de l'épandage des pesticides par pulvérisation, et se nomme « dérive » (Figure 2). Dans ce premier cas de figure, des pertes sont occasionnées dès l'application des pesticides, et sont associées à la dissémination des substances par les vents. Pour le traitement des cultures, par exemple, des études ont démontré qu'une partie non négligeable des formulations pouvait être rejetée directement dans l'atmosphère (30 à 50 % - Voltz et al., 2005). Pour le second mécanisme, celui-ci se manifeste après application, et correspond à des

phénomènes de volatilisation depuis les sols (Figure 2). Dans les deux cas, ces transferts sont dépendants des propriétés physico-chimiques de la substance (ex. constante de Henry...), des conditions climatiques (ex. vent, humidité, température...) et des propriétés intrinsèques du sol (ex. texture...).

Ainsi, le compartiment atmosphérique est la première voie de transport des pesticides dans l'environnement. En effet, lorsqu'une substance se retrouve dans ce compartiment, elle peut être transportée sur une distance variable, de manière plus ou moins rapide. Celle-ci peut ainsi être redéposée *via* des voies de dépôts humides, telles que la pluie, les neiges et le brouillard, qui jouent un rôle important dans le processus de transfert vers les deux autres compartiments (sol, eau).

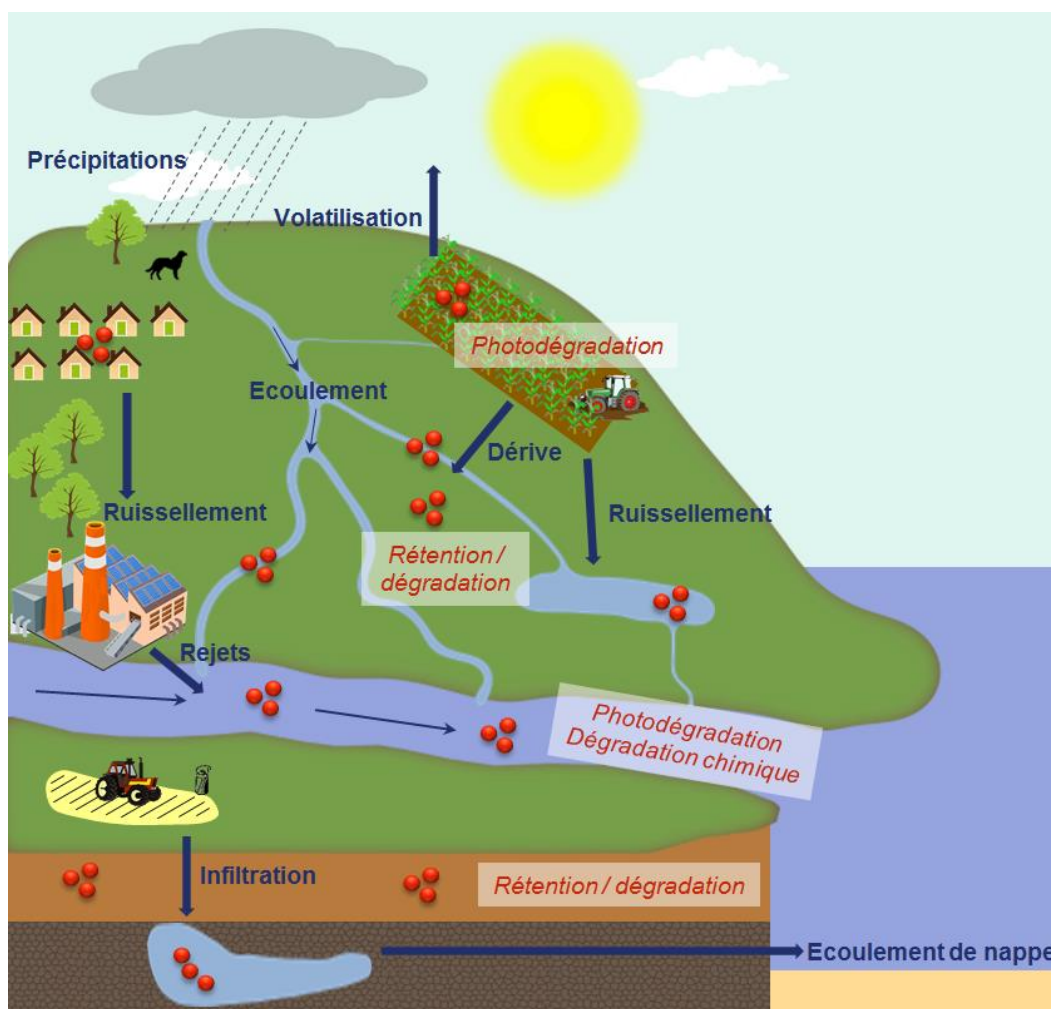


Figure 2 - Modes de transfert et devenir des pesticides dans les trois compartiments de l'environnement (air, sol et eau) (d'après Coquillé®, 2017).

I.1.4.2 Contamination du compartiment sol

Après le compartiment atmosphérique, les sols s'avèrent être le compartiment conditionnant le plus de mécanismes de transfert. Au-delà des phénomènes de « dérive », qui contribuent largement à la contamination des sols (10 à 70 % de perte pendant l'épandage en fonction du stade de développement de la végétation - Voltz et al., 2005), ceux-ci peuvent également être contaminés de manière volontaire (enrobage des semences dans des formulations, épandage sur sol nu). À cela s'ajoute, des phénomènes de transport ayant lieu entre les végétaux traités, par exemple, et le sol. Ces phénomènes très variables se nomment « lessivage foliaire », et sont associés aux pluies survenues après épandage. Ici aussi, ceux-ci sont dépendants des propriétés physico-chimiques du pesticide (ex. polarité), du temps passé entre la période d'épandage et les pluies, de l'intensité et de la durée des pluies. En effet, si l'épisode pluvieux se produit juste après application, les pertes peuvent atteindre jusqu'à 70 à 80 % des quantités appliquées pour les substances ayant une affinité marquée avec l'eau (polaires) (Voltz et al., 2005).

Une fois les pesticides au sol, peu importe la manière dont ceux-ci y ont été acheminés, leur devenir dans ce compartiment est conditionné par deux phénomènes fondamentaux : la rétention et la dégradation.

- Les phénomènes de **rétention** impliquent des interactions entre substances actives et constituants organiques et minéraux présents dans le sol. Ces interactions sont dépendantes de la capacité d'adsorption de la substance sur les matières solides, notamment leur composante organique, qui est le reflet de la mobilité de celle-ci dans ce compartiment. Cette capacité d'adsorption est caractérisée par le coefficient de partage eau/carbone (K_{oc}), qui est le ratio entre la constante de partage sol-eau (K_d) et la teneur du sol en matière organique. De manière générale, plus le K_{oc} de la substance est élevé, plus son affinité avec le sol est importante. À l'inverse, plus il est faible, plus la substance a une affinité avec l'eau. De plus, pour des substances polaires ou ionisables qui comportent des groupements acido-basiques faibles, le pH du milieu influence également ces phénomènes de rétention. Finalement, plus ce phénomène de rétention est important plus cela réduit la mobilité de la substance, et donc son transfert vers un autre compartiment.
- Les phénomènes de **dégradation** correspondent à la modification de la structure moléculaire de la substance, entraînant ainsi la formation d'un autre composé appelé « métabolite ». Cette modification structurale peut être liée à l'influence de paramètres biotiques, c'est-à-dire à l'action des organismes présents dans le sol (ex. bactéries,

champignons...), ou abiotiques, correspondant à des modifications physiques ou chimiques (ex. photodégradation, hydrolyse...) (Figure 2).

La combinaison de ces deux phénomènes « rétention – dégradation » détermine la mobilité de la substance dans le sol. Actuellement, pour l'ensemble des substances actives commercialisées, les cinétiques de dissipation du sol sont connues. Celles-ci correspondent au temps nécessaire pour que la quantité de substance présente dans le sol soit diminuée de moitié, selon une cinétique supposée d'ordre 1, et se nomment temps de demi-vie (DT50).

Enfin, cette mobilité est directement dépendante des conditions climatiques. En effet, une substance adsorbée sur les particules du sol, peut être remobilisée *via* mise en solution pendant un épisode pluvieux très intense. Ainsi, ces phénomènes de remobilisation, expliquent la présence de molécules interdites depuis des années en Europe (ex. triazines interdites depuis 2003), dans les eaux souterraines et superficielles.

I.1.4.3 Contamination du compartiment eau

Parmi les trois compartiments de l'environnement, le milieu aquatique est le récepteur final des pesticides. Qu'ils viennent de l'atmosphère ou des sols, leur arrivée dans les milieux aquatiques peut être contrôlée par des transferts hydriques ou par l'érosion éolienne des sols. Dans les deux cas, ces transferts dépendent des conditions climatiques, et notamment des conditions humides (ex. pluie, neige...) ou des vents. Comme mentionné précédemment, les substances présentes dans l'atmosphère sont acheminées vers les milieux aquatiques (notamment dans les eaux de surface) lors d'épisode pluvieux (Figure 2). Pour les substances présentes en surface ou à l'intérieur des sols, plusieurs transferts hydriques existent, soient :

- Le **ruissellement de surface** occasionné lors d'épisodes pluvieux de forte intensité et/ou de durée importante dépassant la capacité d'absorption du sol. Ce phénomène est influencé par la nature des sols (ex. imperméabilité), la pente, le couvert végétal. C'est pour ce type de transfert hydrique que les pesticides utilisés en zones urbaines sont transférés vers les milieux aquatiques. En effet, ces zones disposent d'un plus grand nombre de surfaces imperméables favorisant la disponibilité des pesticides pour être emportés dans les eaux de pluie qui ruissellent. Ainsi, il a été démontré que la part de contamination associée au ruissellement de surface était de 50 % pour les ZNA, contre 1 % pour les zones agricoles. De manière générale, les substances emportées lors de ce phénomène sont sous forme dissoute. Toutefois, des phénomènes d'érosion peuvent se produire et entraîner des particules solides dans les milieux aquatiques sur lesquelles sont fixées des substances (cas des composés hydrophobes).

- ▮ L'**infiltration** ou la **percolation** sont les transferts responsables de la remobilisation des substances présentes dans le sol vers les milieux aquatiques. De la même manière, ces transferts sont occasionnés lors d'épisodes pluvieux, et vont être conditionnés par la porosité du sol. En effet, un sol poreux (ex. gravier, sable) va favoriser l'infiltration de l'eau. Ces transferts vont être à l'origine de la contamination des eaux souterraines (Figure 2), qui peuvent elles-mêmes contaminer les eaux de surface.
- ▮ Les **écoulements de nappes** sont également à l'origine des contaminations des eaux de surface, et sont dépendants des caractéristiques du sol et des substances.

Comme pour les sols, des phénomènes de dégradation biologique et abiotique peuvent avoir lieu dans les milieux aquatiques.

I.1.5 Impact des pesticides et évaluation du risque

I.1.5.1 Impact sur les écosystèmes et l'homme

Que ce soient les substances mères ou les produits résultant des processus de dégradation (parfois plus toxiques - Sinclair et al. (2003)), ceux-ci peuvent provoquer des effets indésirables sur certaines espèces, communautés ou sur l'ensemble des écosystèmes, du fait de leur non-sélectivité totale pour un organisme ciblé.

L'exposition de ces organismes non ciblés peut se faire de manière directe (c'est-à-dire contact direct, ingestion de nourriture et/ou d'eau contaminée, inhalation...), ou indirecte (*via* un autre organisme contaminé, soit par le réseau trophique). Pour chaque voie d'exposition, l'effet associé est directement lié à la toxicité de la substance sur l'organisme touché. Par définition, cette toxicité représente la capacité d'une substance à affecter le fonctionnement normal d'un organisme, d'une population ou d'un écosystème. Deux types de toxicité se distinguent, à savoir, la toxicité aiguë, qui va être visible directement après une exposition importante de l'organisme à la substance (souvent suivie de sa mort), ou la toxicité chronique, qui s'exprime sur une longue période et est observable sur les différents niveaux d'organisation biologique (c'est-à-dire individus, populations, communautés, écosystèmes).

Peu importe l'organisme touché, la voie d'exposition et l'habitat de celui-ci, des phénomènes de bioaccumulation vont être observables. Ceux-ci correspondent à l'absorption de la substance dans les tissus d'un organisme et sont suivis de l'accumulation de celle-ci jusqu'à atteindre des concentrations plus élevées que celles présentes dans l'environnement immédiat. Ces phénomènes sont directement liés aux propriétés physico-chimiques de la

substance, notamment au coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}). Ainsi, une substance bioaccumulable peut être bien plus nocive qu'une substance qui ne l'est pas (Hayo et al., 1997; MacKay et al., 2000).

En plus de ce phénomène de bioaccumulation, des phénomènes de bioamplification sont observables tout au long de la chaîne trophique (c'est-à-dire chaîne alimentaire). En effet, lorsqu'un organisme sain se nourrit d'un organisme contaminé cela entraîne une augmentation cumulative des concentrations en contaminant au fur et à mesure de l'ascension le long de la chaîne trophique. Des études ont démontré que ce phénomène est plus important pour les substances hydrophobes et non métabolisables (Katagi, 2010).

Ainsi, en fonction de ces voies d'exposition, des propriétés physico-chimiques des composés et de leur toxicité, des effets nocifs sont constatés pour tous les compartiments du vivant, des microorganismes aux mammifères, quel que soit leur habitat (terrestre ou aquatique).

Dans le cas des milieux aquatiques, les organismes qui y résident sont également touchés par la présence des pesticides (contamination non intentionnelle). Dans les cours d'eau, les premiers récepteurs de cette contamination se situent souvent à la base de la chaîne trophique. En l'occurrence, ce sont des producteurs primaires tels que le phytoplancton, les microalgues, le biofilm. De nombreuses études se sont intéressées à l'impact de ces pesticides sur ce type d'organismes (Headley et al., 1998; Kim Tiam, 2013), et notamment de certains herbicides connus pour leur action d'inhibiteurs de la photosynthèse (ex. diuron). Par la suite, les organismes supérieurs de la chaîne trophique, tels que les crustacés ou les poissons, peuvent également être contaminés (bioamplification) ou subir les répercussions de la diminution, voir la perte, de leur ressource alimentaire. Finalement, il suffit qu'un seul maillon de la chaîne trophique soit contaminé pour que tout l'écosystème soit impacté par la présence de ces pesticides (DeLorenzo et al., 2001).

Ainsi, même l'homme peut être impacté par la présence des pesticides, et cela par les mêmes voies d'exposition que les organismes des écosystèmes. En effet, l'homme peut se retrouver à manger des aliments ou boire de l'eau contaminés et ainsi ingérer des doses faibles mais pouvant présenter une toxicité chronique à long terme. Les populations les plus touchées par les effets toxiques associés aux pesticides sont les agriculteurs. En effet, lors de la manipulation des produits commerciaux concentrés (préparation, épandage), ils peuvent entrer en contact direct avec la substance (contact avec la peau provoquant des irritations) ou respirer des doses parfois importantes, pouvant conduire à des maladies neurodégénératives

(ex. Parkinson, Alzheimer – Thany et al., 2013), ainsi que potentiellement à des cancers (Brasil et al., 2018).

Finalement, dans la mesure où cette contamination s'étend sur l'ensemble des compartiments environnementaux et où les substances présentent une toxicité avérée sur les écosystèmes, une méthodologie d'évaluation du risque environnemental lié à chaque substance commercialisée a été établie.

I.1.5.2 Evaluation du risque environnemental lié à l'utilisation des pesticides

Actuellement, l'évaluation du risque environnemental dépend de la toxicité de la substance et de l'exposition des compartiments environnementaux à cette substance (eau, air, sol et sédiments). Pour cette méthode d'évaluation, deux paramètres doivent être déterminés, soit : la plus forte concentration de la substance sans effet sur l'environnement (PNEC : Predicted No Effect Concentration) déterminée par des tests sur des organismes modèles; et la concentration prévisible de la substance dans l'environnement (PEC : Predicted Environmental Concentration). Ainsi, la PNEC évalue la toxicité de la substance pour les organismes testés, et la PEC caractérise l'exposition des organismes présents dans les milieux (eau, air, sol et sédiments) à cette substance.

L'établissement des PNEC se fait lors de tests écotoxicologiques en laboratoire. Cette valeur est déterminée à partir des NOEC (No Observed Effect Concentration) obtenues pendant les tests de toxicité chronique. Ces NOEC correspondent à la concentration maximale testée sur chaque organisme pour laquelle il n'y a pas eu d'effet. En fonction de la substance, ces données de toxicité chronique ne sont pas disponibles. Si c'est le cas, la PNEC se base sur la donnée de toxicité aiguë, soit la CL50 (Concentration Létale médiane) correspond à la concentration létale pour 50 % des organismes testés. Dans les deux cas, pour cette substance, la PNEC est définie selon la NOEC (ou CL50) la plus faible, puisque la sensibilité de l'écosystème va dépendre de l'espèce la plus sensible. Enfin, un facteur de sécurité, défini dans les directives européennes, est appliqué afin d'abaisser les risques.

Pour l'évaluation des PEC, il faut connaître pour chaque substance : son tonnage et son utilisation, son comportement dans l'environnement (dégradation ou non), ses propriétés physico-chimiques.

Finalement, le risque environnemental est estimé par comparaison des PEC et PNEC obtenues pour chaque substance (ratio PEC/PNEC). Si le ratio est inférieur à 1, alors le risque environnemental associé à la substance testée est considéré comme acceptable.

Cette méthodologie d'évaluation des risques présente quelques points critiquables qui sont : l'applicabilité d'un facteur de correction totalement arbitraire ; la détermination de ce risque substance par substance, et organisme par organisme. Dans l'environnement, les organismes sont exposés à des « cocktails » de substances, dont les effets peuvent s'annuler, s'additionner ou s'amplifier. Ainsi, des concentrations de pesticides supposées sans effet en considérant chaque substance individuellement, peuvent s'avérer toxiques en cas de mélange (Hayes et al., 2006). De plus, la complexité des écosystèmes eux-mêmes, avec toutes les interactions qui y règnent, peut également jouer sur l'estimation du risque environnemental.

Finalement, cette section démontre la nécessité qu'il y a d'évaluer les risques associés à l'application d'un pesticide. Afin de gérer au mieux l'évaluation de ses risques, il est nécessaire de mettre en place un suivi régulier de la contamination des différents compartiments de l'environnement.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, seul le compartiment aquatique, et plus particulièrement les eaux superficielles ont été étudiées. Ainsi, la suite de ce manuscrit y sera uniquement consacrée.

I.1.6 Aspects réglementaires pour les milieux aquatiques : la Directive Cadre européenne sur l'Eau

La Directive Cadre sur l'Eau (DCE) adoptée le 23 octobre 2000 (2000/60/CE - UE, 2000) par l'Union Européenne (UE), fixe des objectifs de bon état biologique et chimique aux états membres afin de préserver et restaurer l'état des milieux aquatiques (eaux superficielles, souterraines et littorales). Pour les atteindre, en plus des actions correctrices à mettre en place à la charge de chaque état membre, ce cadre réglementaire impose une surveillance stricte et régulière des milieux aquatiques vis-à-vis de critères morphologiques, biologiques et chimiques.

Dans un premier temps, l'état chimique des masses d'eau est établi *via* la mesure de paramètres physico-chimiques de base (pH, conductivité...) et la recherche d'une liste de 45 substances ou groupes de substances considérées comme prioritaires (c'est-à-dire métaux, pesticides...). D'après une directive fille (2013/39/EU - UE, 2013), chaque substance mentionnée dans cette liste est associée à une concentration seuil à ne pas dépasser, nommée Norme de Qualité Environnementale (NQE). Parmi ces NQE se distingue : la NQE-MA correspondant à une concentration moyenne annuelle ; la NQE-CMA correspondant à une concentration moyenne admissible. Si pour la masse d'eau suivie, l'une de ces NQE est

dépassée pour une seule substance, celle-ci sera automatiquement déclassée. Sur les 45 substances ou groupes de substances de la liste, 24 sont des pesticides ou des produits de dégradation. À ces 45 substances prioritaires, s'ajoutent 9 substances spécifiques de l'état écologique, ce qui porte à 53 le nombre de substances suivies pour l'évaluation de l'état chimique et biologique des masses d'eau. Un suivi de substances émergentes pouvant présenter un danger pour l'environnement, de par leur toxicité et leur présence dans les milieux aquatiques, est réalisé en plus de celui effectué pour les substances prioritaires de la DCE. Cette liste de vigilance ou « Watch List » comprend 15 substances, dont 6 insecticides (5 néonicotinoïdes : imidaclopride, thiacloprid, thiametoxam, clothinidin, acetamiprid et 1 carbamate : methiocarb). Ce suivi complémentaire vise à recueillir des données dans le but d'évaluer le risque à l'échelle européenne vis-à-vis de ces substances émergentes. En fonction des résultats, ces substances peuvent être ajoutées à la liste des substances prioritaires de la DCE. Dans un second temps, l'état biologique des masses d'eau est également établi *via* la bio-indication.

Finalement, ces deux états regroupés permettent de caractériser l'état écologique (eau, faune, flore, habitat), rendant possible une classification des masses d'eau suivant leur niveau de qualité. Initialement, la DCE et ses directives filles avaient pour ambition l'atteinte d'un « bon état » écologique de l'ensemble des masses d'eau pour l'année 2015. Actuellement, des dérogations ont été autorisées en fonction des substances pour les années 2021 et 2027.

Afin de mettre en place ces directives, un programme de surveillance a été établi. Ce programme comprend plusieurs types de contrôles, à savoir :

- ▮ Les contrôles de surveillance, qui permettent le suivi des milieux aquatiques dans le but de donner une image globale de leur état écologique. Pour ce faire, un Réseau de Contrôle de Surveillance (RCS) comprenant 2043 et 1775 stations de mesures (eaux superficielles et souterraines, respectivement) a été mis en place, en France. La fréquence annuelle minimale de suivi est de 12 fois.
- ▮ Les contrôles opérationnels, qui sont mis en place pour le suivi des masses d'eau identifiées comme n'ayant pas atteint le « bon » état écologique en 2015, et ayant de ce fait obtenu une dérogation (2021 à 2027). Ces Réseaux de Contrôle Opérationnel (RCO) permettent également d'assurer le suivi des améliorations de la qualité des eaux suite à la mise en place des plans d'action. Ici, les paramètres

les plus problématiques sont suivis avec une fréquence de 4 fois par an. Ces suivis sont stoppés lorsque la masse d'eau est qualifiée comme étant en « bon » état.

- ▮ Les contrôles d'enquête (seulement pour les eaux de surface), qui permettent un suivi des pollutions accidentelles, et qui visent à déterminer les causes pour lesquelles une masse d'eau n'atteint pas les objectifs environnementaux (avant mise en place du contrôle opérationnel).

Afin de remplir les objectifs de retour aux bon états écologiques (chimiques et biologiques) des masses d'eau et de répondre à ses ambitions, la DCE nécessite la mise en place d'une surveillance efficace. Celle-ci implique l'utilisation de techniques analytiques performantes, permettant la détection et la quantification des substances à l'état de trace (concentration au moins inférieure à la NQE de la substance), et aussi de techniques d'échantillonnage avec des fréquences adaptées.

Au-delà des contrôles réglementaires, les données acquises dans le cadre de la DCE alimentent les Systèmes d'Information sur l'Eau (SIE) des agences françaises. Ainsi les bases de données obtenues servent à une multitude d'utilisateurs ayant besoin de données sur la qualité des eaux à un endroit donné du territoire national.

I.1.7 Etat des masses d'eau superficielles en France

Depuis maintenant plusieurs années, les niveaux de contamination par les pesticides des eaux superficielles du territoire français sont surveillés. En 2014, 3052 points de mesure ont été suivis pour un nombre de pesticides et produits de dégradation recherchés pouvant aller jusqu'à 700. En effet, en fonction du site et des usages associés, une stratégie de surveillance différente a été établie par les offices de l'eau (ex. Agences de l'eau...). En moyenne, sur les 700 pesticides recherchés, 43 % l'ont été sur l'ensemble des points de surveillance¹. Finalement, ce suivi a montré que des pesticides étaient présents dans la quasi-totalité des masses d'eaux superficielles, puisque 87 % d'entre eux contenaient au moins un pesticide (Figure 3).

¹<http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/246/0/surveillance-pesticides-eaux-francaises.html> (consultée le 28/09/2018)

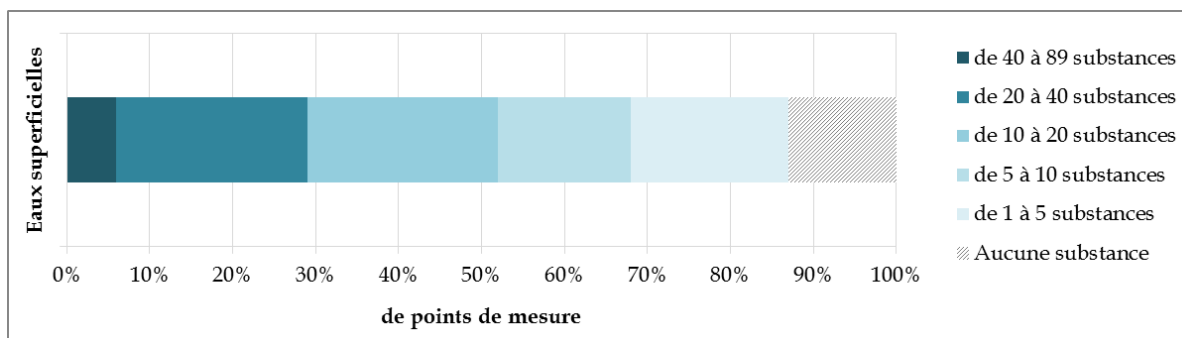


Figure 3 - Nombre de pesticides retrouvés par point de mesure « eaux superficielles » en 2014 (Source : agences de l'eau et offices de l'Eau ; BRGM, Banque ADES et BD Lisa ; Meem, BD Carthage®. Traitements : SOeS, 2016)

Cette contamination, quasi généralisée, se manifeste à des niveaux de concentration différents en fonction du sous-secteur hydrographique. Comme en témoigne la Figure 4, 53 % de la superficie nationale dépasse une concentration de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$, valeur correspondant à la limite de qualité des eaux destinées à la consommation humaine (EDCH) pour une substance individuelle. Pour l'ensemble des substances combinées, cette limite s'élève à $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Code de la santé publique France, 2007).

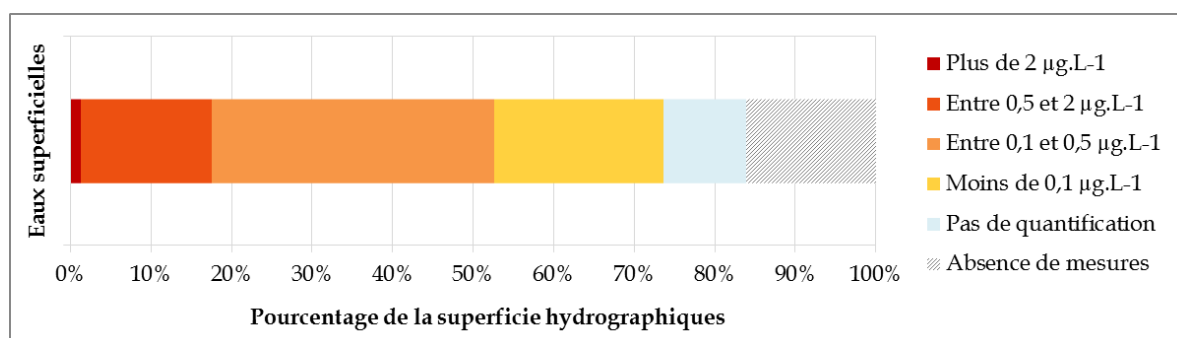


Figure 4 - Distribution de la concentration totale en pesticides par unité hydrographique en 2014 (Sources : agences de l'Eau et offices de l'Eau ; BRGM, Banque ADES et BD Lisa ; Meem, BD Carthage®. Traitements : SOeS, 2017)

La projection cartographique des concentrations totales en pesticides, en moyenne, selon les unités hydrographiques (Figure 5) montre que, seule une partie des zones montagneuses est épargnée par cette contamination. Ensuite, les niveaux de contamination les plus élevés sont dans les zones agricoles (ex. grandes cultures céréalières) et les territoires artificialisés (notamment les métropoles). Même les territoires d'outre-mer, et surtout la Martinique, présentent des niveaux de contamination élevés (ex. traitement des cultures de bananes).

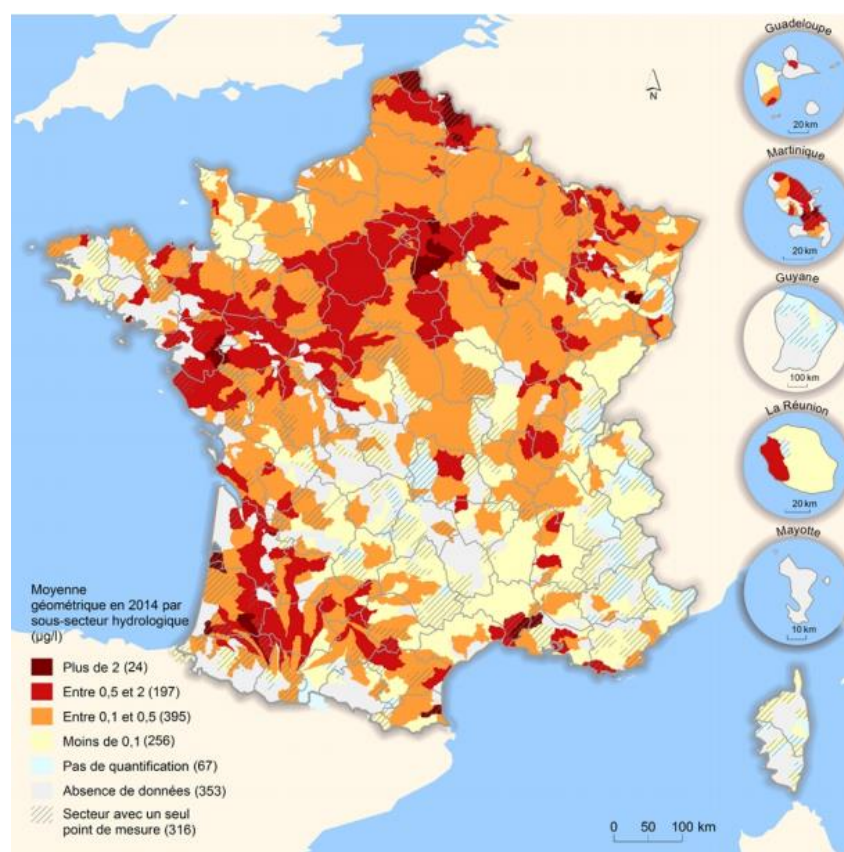


Figure 5 – Concentration totale en pesticides, en moyenne, en 2014, selon les unités hydrographiques (Sources : agences de l'Eau et offices de l'Eau ; BRGM, Banque ADES et BD Lisa ; Meem, BD Carthage®. Traitements : SOeS, 2017)

Parmi les pesticides quantifiés sur l'année 2014, la part majeure était attribuée aux herbicides (46 %). Viennent ensuite les insecticides (28 %), les fongicides (19 %) et les autres pesticides utilisés dans des usages divers (ex. nématicides) (Figure 6). Près de la moitié des pesticides quantifiés sont des substances actuellement interdites en France. Cette observation s'explique par la persistance de ces substances dans l'environnement (relargage par les sols – section I.1.4.2). Mais aussi parfois à un usage illégal, ou à un changement de statut de la substance qu'il est encore possible d'utiliser comme biocide. De plus, 10 % des substances retrouvées correspondent à des produits de dégradation de substances mères, suite aux phénomènes de dégradation survenus dans les différents compartiments.

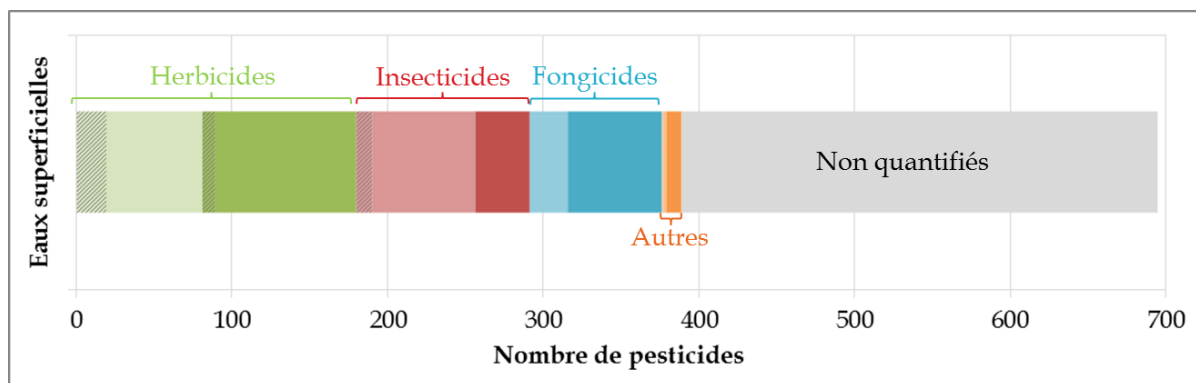


Figure 6 - Nombre de pesticides présents au moins une fois dans les eaux superficielles en 2014 ; zone pointillée : produits de dégradation ; zone claire : pesticides interdits ; zone foncée : pesticides autorisés (Sources : agences de l'Eau et offices de l'Eau ; BRGM, Banque ADES et BD Lisa ; Meem, BD Carthage®. Traitements : SOeS, 2017)

Les 10 substances les plus quantifiées sur le territoire français en 2014 sont des herbicides (Figure 7). L'AMPA (acide aminométhylphosphonique), métabolite du glyphosate, est la substance numéro 1, avec un taux de quantification de 53 %. Pour cette substance, 31 % des analyses quantifiées avaient une concentration supérieure à $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$. Toutefois, il est admis aujourd'hui que l'AMPA peut être aussi le métabolite d'agent lessiviel (phosphonates - Grandcoin et al., 2017), ceci pouvant expliquer sa fréquence de quantification élevée. De plus, des substances interdites depuis 2003, telles que l'atrazine et ses produits de dégradation, sont encore parmi les substances les plus fréquemment quantifiées.

Pour accéder à l'ensemble de ces informations, les réseaux de suivi, qu'ils soient réglementaires ou non, nécessitent l'utilisation de techniques analytiques performantes permettant la détection et la quantification de ces micropolluants organiques à des concentrations au moins inférieures aux NQE (DCE - EU, 2000). À cela s'ajoute, des techniques et fréquences d'échantillonnage adaptées, puisque cet aspect n'est autre que l'étape clé pour garantir la fiabilité des résultats obtenus (Allan et al., 2006; Ort et al., 2010). Deux grandes techniques d'échantillonnage existent, à savoir l'échantillonnage actif ou passif.

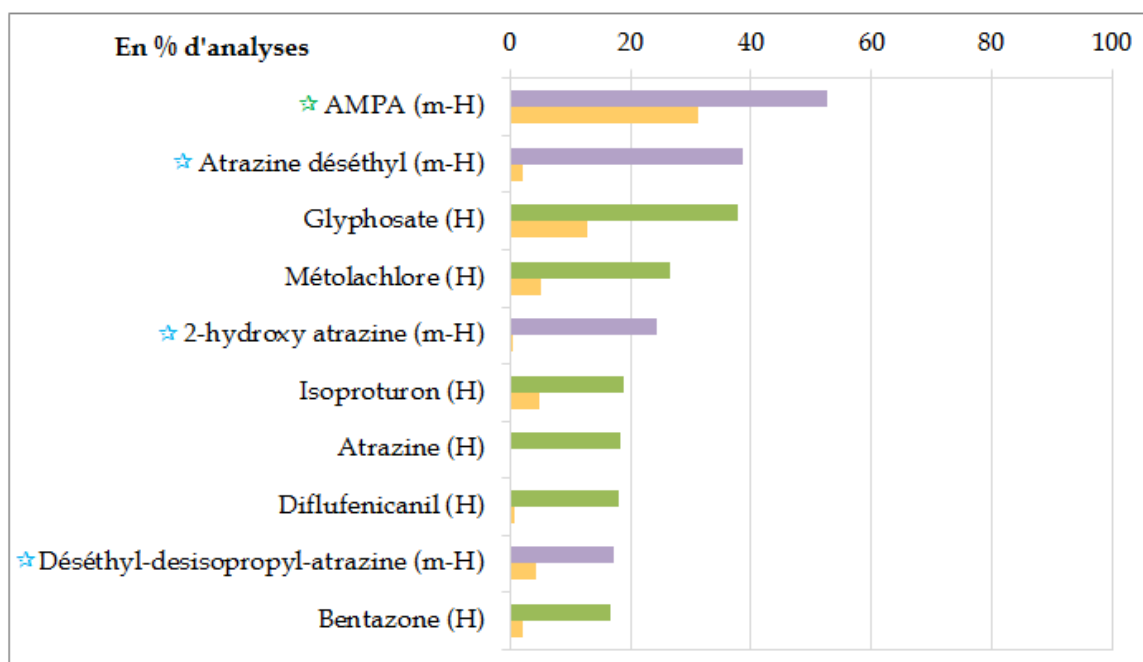


Figure 7 - Classement des 10 pesticides les plus quantifiés en 2014 ; violet : taux de quantification des produits de dégradation ; vert : taux de quantification des herbicides ; jaune : % d'analyses dont la concentration était supérieure à 0,1 µg.L⁻¹ ; ☆ produit de dégradation du glyphosate ; ☆ produits de dégradation de l'atrazine (Sources : agences de l'eau et offices de l'eau ; BRGM, banque ADES ; Ineris, BNVD, 2016. Traitements : SOeS, 2017)

I.2 Techniques d'échantillonnage des milieux aquatiques

I.2.1 Échantillonnage actif des masses d'eau

Dans le cadre des réseaux de suivi de la qualité des eaux superficielles vis-à-vis des contaminants organiques et inorganiques, la technique d'échantillonnage la plus largement utilisée consiste en la réalisation de prélèvement ponctuel. Cette technique d'échantillonnage actif, simple à mettre en œuvre, repose sur le prélèvement d'une masse d'eau à un instant t , et à un endroit défini. Les représentativités temporelle et spatiale de l'échantillon sont donc conditionnées respectivement, par le choix de la fréquence d'échantillonnage et du lieu de prélèvement. Actuellement, les réseaux de mesures réalisent des prélèvements ponctuels à pas de temps lâche (c'est-à-dire 4 à 12 prélèvements par an en fonction du réseau de suivi – section I.1.6). L'inconvénient de cette technique est qu'elle entraîne un manque de représentativité temporelle de la donnée obtenue. En effet, le niveau de contamination d'un cours d'eau peut varier, de manière plus ou moins brutale, en fonction de la saisonnalité, des applications et de l'hydrologie du moment (Junghans et al., 2014; Novic et al., 2017; Rabiet et al., 2010). Ainsi des pics de contamination survenus pendant des périodes de crues, par

exemple, peuvent passer inaperçus avec ce type d'échantillon, ce qui engendrerait une image partielle de la qualité du milieu.

L'une des alternatives possible pour améliorer cette représentativité temporelle, et augmenter la fiabilité des niveaux de contamination mesurés, serait d'augmenter la fréquence d'échantillonnage. L'une des possibilités réside dans l'utilisation d'échantillonneurs automatiques haute fréquence (préleveurs automatiques) asservis au temps ou au volume passé. Les prélèvements obtenus dans les trois cas peuvent être fractionnés ou bien moyennés, selon l'information souhaitée (c'est-à-dire profil dynamique de contamination ou concentration moyennée d'exposition ou de flux). Cependant, cette technique d'échantillonnage actif présente également des inconvénients pratiques, qui sont le besoin d'une source en énergie pour son fonctionnement, une maintenance parfois contraignante et la conservation des échantillons (ex. nécessité d'utiliser une enceinte réfrigérée). De plus, augmenter la fréquence d'échantillonnage implique forcément une augmentation du nombre d'échantillons, générant ainsi un temps d'analyse plus long et des coûts analytiques plus élevés. Finalement, cette technique ne peut être mise en place dans le cadre des réseaux de suivi, au vu du grand nombre de points de mesure (section I.1.6).

L'une des alternatives à considérer correspond à l'utilisation des techniques d'échantillonnage passif. Celles-ci proposent un coût analytique équivalent aux prélèvements ponctuels, tout en fournissant une information proche de celle obtenue via l'échantillonnage moyenné haute fréquence (Mazzella et al., 2015). En effet, celles-ci fournissent une concentration moyenne pondérée sur une durée d'exposition, intégrant les pics de contamination dans une mesure unique. En revanche, l'un des inconvénients de cette technique est qu'elle ne fournit pas d'information sur la dynamique de contamination, à l'inverse des techniques d'échantillonnage actif qui peuvent y donner accès si la fréquence d'échantillonnage est bien définie.

Dans la section suivante, l'échantillonnage passif des milieux aquatiques est présenté plus en détail, ainsi que la technique utilisée dans le cadre de ces travaux de thèse.

I.2.2 Généralités sur les échantillonneurs passifs

Par définition, un échantillonneur passif est un dispositif permettant de piéger, en continu (quelques jours à quelques semaines), les contaminants (organiques ou inorganiques) présents dans le milieu aquatique, dans une phase réceptrice. Ce dispositif, après exposition dans le milieu, permet d'obtenir la concentration en analyte moyennée sur la durée d'exposition.

Cette technique est basée sur les mécanismes de diffusion passive des analytes (c'est-à-dire sans apport d'énergie) depuis le milieu échantillonné vers la phase réceptrice (Figure 8). De manière générale (à quelques exceptions près), le design de ce type de dispositif suit le modèle suivant (Seethapathy et al., 2008) :

- ▮ Une barrière diffusive qui peut être une membrane et/ou un gel permettant de contrôler les cinétiques de diffusion et de sélectionner les analytes d'intérêt (ex. taille de pores de la membrane permet la sélectivité des analytes),
- ▮ Une phase réceptrice, liquide ou solide, permettant l'adsorption ou l'absorption des analytes.

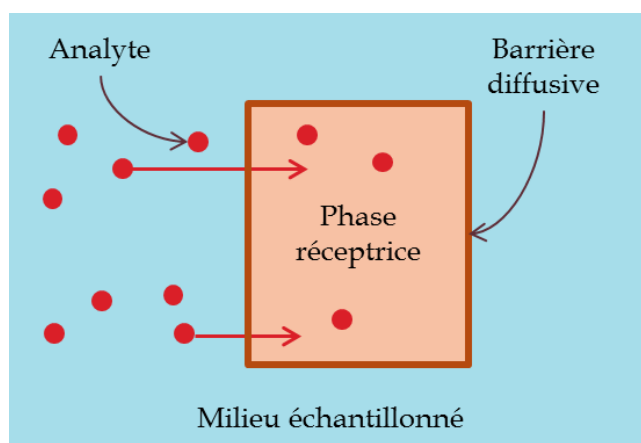


Figure 8 - Schéma général d'un échantillonneur passif

Peu importe la structure, les mécanismes de diffusion sont toujours dépendants de la nature de l'analyte ciblé, puisqu'ils diffèrent en fonction de son affinité avec le milieu échantillonné, la phase réceptrice et la barrière diffusive.

Ce type de technique d'échantillonnage présente plusieurs avantages, qui sont :

- ▮ La pré-concentration *in situ* des analytes qui permet un abaissement des limites de quantification sans perturbation du milieu,
- ▮ L'étape d'extraction des analytes qui a lieu directement sur le terrain, permettant ainsi d'économiser du temps (préparation d'échantillon), des consommables et des réactifs au laboratoire,
- ▮ L'échantillonnage en continu qui permet l'intégration d'épisodes de pollution,
- ▮ L'absence d'une source d'énergie pour son fonctionnement,

Le premier échantillonneur passif utilisé pour évaluer la qualité des milieux aquatiques a été développé en 1987 (Södergren, 1987). Cet outil conçu pour l'échantillonnage de composés organiques hydrophobes sous forme dissoute, était constitué d'une membrane de dialyse remplie d'hexane. Depuis maintenant trente ans, de nombreux échantillonneurs passifs des

milieux aquatiques ont été développés dans le but d'échantillonner la plus large gamme de contaminants organiques et inorganiques possible (Vrana et al., 2005). Parmi les plus connus, il y a : le SPMD (Semipermeable Membrane Device) conçu par Huckins et al. (1990) pour l'échantillonnage des composés organiques hydrophobes ($\log K_{ow} > 4$) ; la DGT (Diffusive Gradient in Thin Film) initialement conçue pour l'échantillonnage des contaminants métalliques (Zhang et al., 1995) et aujourd'hui en cours d'extension aux composés organiques (Chen et al., 2012) ; le POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler), premier échantillonneur pour les molécules hydrophiles ($\log K_{ow} < 4$) développé par Alvarez et al. (2004) ; le Chemcatcher, développé par Kingston et al. (2000), qui permet l'échantillonnage d'une large gamme de composés (organiques hydrophiles, hydrophobes et inorganiques) de par le choix de la membrane et/ou de la phase réceptrice. D'autres matériaux plus innovants tels que les silicones et notamment les PDMS (polydiméthylsiloxane) ont fait leur apparition après les années 2010, avec par exemple les « SR » (Silicon Rubber – Rusina et al., 2010).

Ces principaux dispositifs sont regroupés dans la Figure 9 en fonction de la gamme de polarité ($\log K_{ow}$ – coefficient de partage octanol-eau) des analytes qu'ils permettent d'échantillonner.

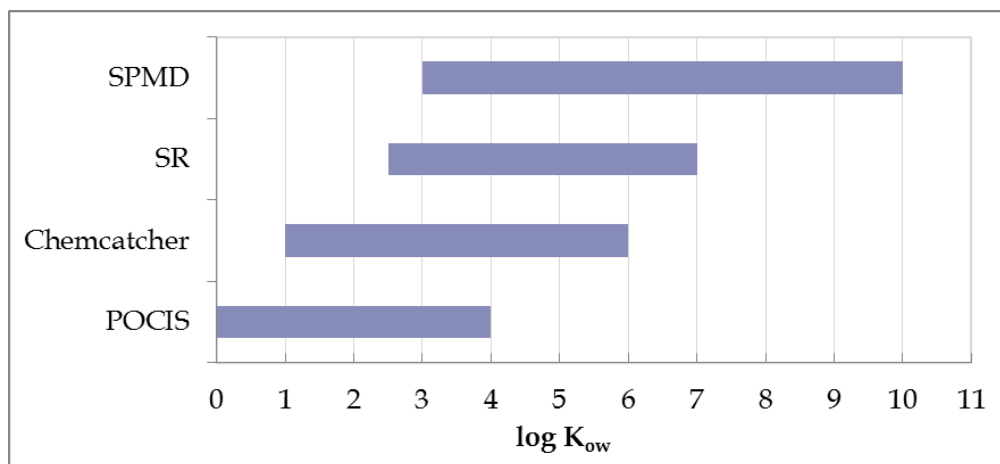


Figure 9 - Gamme de polarité ($\log K_{ow}$) des composés organiques échantillonnés par les principaux échantillonneurs passifs développés (d'après Dufour, 2017; Vrana et al., 2005)

Un autre aspect qu'il est important de mentionner dans cette sous-section, est que ces échantillonneurs n'échantillonnent pas forcément la fraction totale de la substance présente dans le milieu aquatique. Ceci est dépendant de la distribution de la molécule dans l'eau (selon ces propriétés, par ex. polarité...). En effet, une substance peut être sous forme totalement dissoute (fraction dissoute), adsorbée aux colloïdes (fraction colloïdale) ou aux matières en suspension (MES - fraction particulaire).

La fraction échantillonnée dépend du design de l'échantillonneur et notamment du type de membrane utilisée (c'est-à-dire tailles de pores). On parle ainsi du seuil de coupure théorique du dispositif. Pour quelques-uns des dispositifs présentés précédemment, les seuils de coupure sont disponibles en Figure 10.

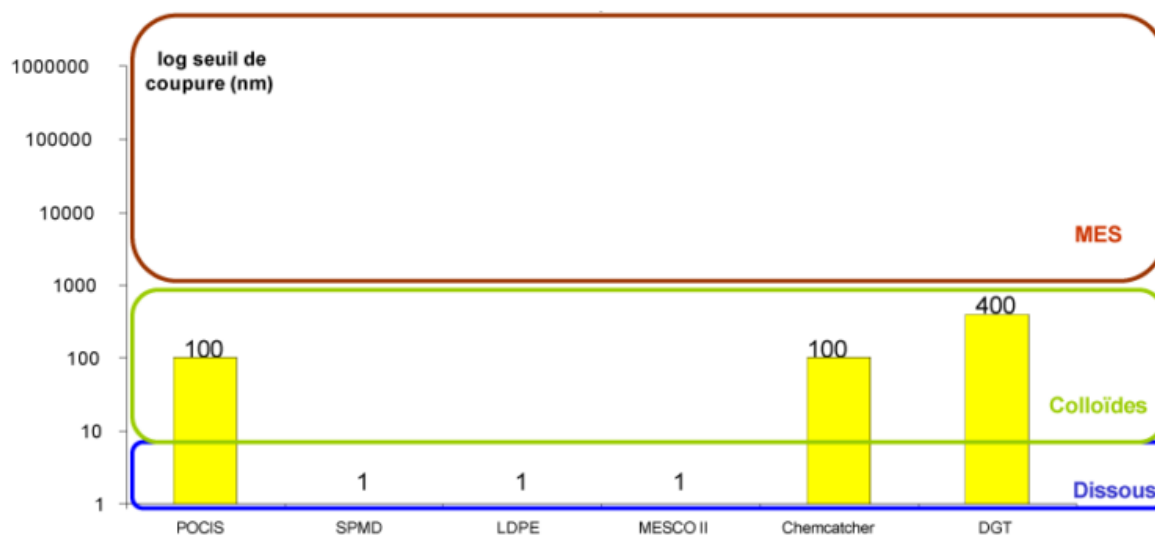


Figure 10 - Seuils de coupure théoriques de quelques échantillonneurs passifs (en nm – chiffre indiqué sur l'histogramme) et seuils de fractionnement (diamètres de pores de la membrane en nm) des différents compartiments du milieu aquatique (zones colorées associées aux fractions dissoutes, colloïdales et MES) (Allan et al., 2006; Vrana et al., 2005)

Dans le cadre de la DCE, les analyses des prélèvements d'eau ponctuels sont réalisées sur la fraction totale brute pour les composés organiques. L'échantillon contient toutes les espèces dissoutes dont les complexes organiques et minéraux, les formes colloïdales et les particules. À l'inverse, par exemple, pour le POCIS, toute molécule seule ou associée aux composants du milieu ayant une taille supérieure à 0,1 μm ne sera pas échantillonnée, ce qui représente une différence à considérer entre les deux modes échantillonnages. En effet, dans le cas des substances les plus hydrophobes, l'affinité avec les MES peut être non négligeable (Tang et al., 2008). Pour l'évaluation des NQE, l'échantillon d'eau brute est utilisé (soit la fraction totale). Ainsi, en l'absence de NQE spécifique, l'échantillonnage passif ne peut pas se substituer aux méthodes conventionnelles de la DCE, mais il peut être utilisé de manière complémentaire.

Les généralités présentées dans cette section s'appliquent à l'ensemble des échantillonneurs passifs. Dans le cadre de ces travaux de thèse, seul le POCIS a été utilisé. Ainsi les spécificités de ce dispositif vont être présentées plus en détail par la suite.

I.2.3 Présentation du "Polar Organic Chemical Integrative Sampler"

Le POCIS a été développé dans les années 2000 afin de compléter le domaine d'application couvert par le SPMD, en échantillonnant les composés organiques polaires ($0 < \log K_{ow} < 4$ - Figure 9) présents dans le milieu aquatique. Pour ce faire, cet échantillonneur passif repose sur le design classique, soit : une phase réceptrice solide, piégée entre deux membranes microporeuses en polyéthersulfone (PES, taille de pores $0,1 \mu\text{m}$), le tout maintenu par deux anneaux en acier inoxydable et trois couples boulons-écrous (Figure 11).

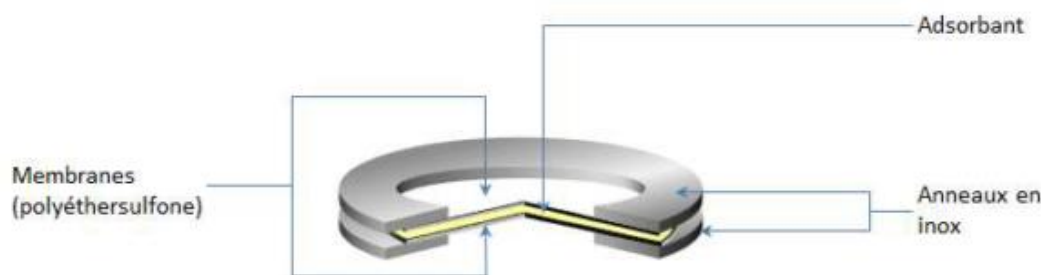


Figure 11 – Schéma du POCIS (Desgranges®, 2015)

Premièrement, le choix de travailler avec des membranes en PES a été fait car celles-ci présentent une inertie chimique, permettant de limiter les interactions entre elles et les composés organiques polaires ciblés (Vermeirssen et al., 2012). De plus, ces membranes sont de véritables barrières semi-perméables permettant d'établir une sélectivité importante des analytes ciblés, du fait de leur seuil de coupure de $0,1 \mu\text{m}$ (Figure 10). L'étude de Poulier et al. (2014) a confirmé que seule la fraction dissoute des analytes pouvait passer au travers de cette barrière diffusive pour être adsorbée sur la phase réceptrice. Ainsi, les substances ciblées associées aux matières en suspension, à une partie des colloïdes, ou aux microorganismes ne peuvent pas accéder à la phase réceptrice ($> 0,1 \mu\text{m}$). Enfin, ces membranes sont sujettes à un faible développement algal susceptible d'influencer les mécanismes de diffusion, contrairement à celles utilisées pour les échantillonneurs hydrophobes, comme le SPMD (Alvarez et al., 2004; Mazzella et al., 2008; Vrana et al., 2005).

Deuxièmement, concernant la phase réceptrice (adsorbante), celle-ci est différente en fonction des composés organiques polaires ciblés et de leur affinité avec celle-ci. Pour l'échantillonnage des **composés polaires neutres**, il existe deux configurations du POCIS (Alvarez et al., 2004), différenciables par le type d'adsorbant, soit :

- Les POCIS « pesticides » qui contiennent un mélange de trois phases différentes : (1) une résine de polystyrène-divinylbenzène hydroxylée - Isolute ENV+, (2) un copolymère de styrène divinylbenzène - SX3 Biobeads et un adsorbant carboné -

Ambersorb 1500. Dans ce cas, il n'existe pas de préparation commerciale prête à l'emploi, et le mélange doit être fait en laboratoire, ce qui peut entraîner une mauvaise homogénéité de l'ensemble.

- Les POCIS « pharmaceutiques » qui contiennent de la phase Oasis® HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance). Celle-ci correspond à un copolymère de divinylbenzène N-vinylpyrrolidone. Le divinylbenzène est apolaire du fait de la présence des cycles benzéniques et le N-vinylpyrrolidone est polaire par la fonction pyrrolidone. À l'inverse de la précédente, cette phase est disponible dans le commerce ce qui permet de travailler avec des lots homogènes.

Comme en attestent leurs dénominations respectives, chacune de ces configurations avait pour objectifs d'échantillonner soit les composés organiques polaires neutres de type pesticides, ou les résidus pharmaceutiques et les hormones. Finalement, dans les deux cas, il s'est avéré que ces configurations pouvaient être utilisées pour l'échantillonnage de l'ensemble de ces analytes, sous condition qu'ils se trouvent dans le milieu sous leurs formes non ionisées. Par ailleurs, la configuration « pharmaceutique » permet l'échantillonnage d'une plus large gamme de composés organiques polaires neutres. Une étude réalisée par Mazzella et al. (2007) pour 20 pesticides ($-1,70 < \log K_{ow} < 5,18$) a démontré que cette configuration était à utiliser de manière préférentielle pour l'échantillonnage de certains pesticides (ex. diuron, linuron), et présentait des résultats équivalents pour d'autres. De plus, les solvants organiques utilisés pour l'élution des analytes accumulés dans la phase « pharmaceutiques » s'avèrent être moins toxiques que ceux utilisés pour l'autre configuration (Li et al., 2010; Morin et al., 2012). Enfin, la phase réceptrice « pesticides » nécessite d'être conditionnée avant exposition dans le milieu, à l'inverse de la phase « pharmaceutique », ce qui représente une simplicité de déploiement non négligeable.

L'un des autres intérêts de cette technique d'échantillonnage passif est qu'elle est adaptable à l'échantillonnage d'un grand nombre d'analytes présentant des caractéristiques physico-chimiques variées. Pour explication, le changement de la nature de la phase réceptrice et/ou de la membrane permet de modifier la fenêtre d'échantillonnage. Par exemple, Fauvelle et al. (2012) ont développé une version du POCIS capable d'échantillonner les **pesticides anioniques** fortement polaires ($\log K_{ow} < 0$), et notamment une gamme d'herbicides couramment utilisés en usages phytosanitaires (ex. MCPA, 2,4-D...). Pour ce faire, la phase réceptrice a été modifiée afin de créer des interactions entre elle et ces analytes. La phase Oasis® MAX (Mixed-mode, strong Anion-eXchange) a présenté les meilleures

affinités avec ce type d'analyte, du fait de la mixité de ses interactions (c'est-à-dire à la fois hydrophiles et anioniques). L'appellation finale de cette configuration est POCIS MAX.

Pour aller plus loin, le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) d'Orléans a développé un nouveau type de POCIS pour l'échantillonnage du Glyphosate et de son métabolite l'AMPA, substances retrouvées de manière systématique dans les eaux superficielles françaises (section I.1.7 - Figure 5). Comme pour le POCIS MAX, la phase réceptrice de l'outil a été adaptée à l'échantillonnage de ces analytes, et est composée d'un polymère à empreinte moléculaire, dont l'abréviation anglaise est MIP (Molecular Imprinted Polymer), donnant ainsi l'appellation POCIS MIP (Berho et al., 2017).

Finalement, quelle que soit sa configuration, le POCIS a prouvé qu'il était un outil adapté pour l'évaluation de la qualité des eaux d'un point de vue environnemental car il permet de travailler à des limites de détection de l'ordre de quelques nanogrammes par litre et sur des durées d'exposition de deux semaines à un mois sans détérioration majeure. Challis et al. (2018) a également démontré que le POCIS dans sa version « pharmaceutique » permettait la conservation des analytes (pesticides, pharmaceutiques) adsorbés sur la phase réceptrice pendant six ans. Ce qui montre l'intérêt de cet outil pour la conservation des échantillons.

I.2.4 Théorie de l'échantillonneur passif POCIS

I.2.4.1 Présentation des régimes d'accumulation des analytes dans la phase réceptrice du POCIS

Comme mentionné précédemment le principe de l'échantillonnage passif est basé sur la diffusion des analytes du milieu aquatique vers la phase réceptrice du dispositif. Ces phénomènes de diffusion sont dépendants de l'affinité plus ou moins grande de celui-ci avec les différents compartiments, que ce soit le milieu aquatique ou ceux associés à l'échantillonneur en lui-même. D'après Górecki et Namienik (2002), l'accumulation des analytes a lieu, tant qu'il existe une différence de potentiel chimique entre le milieu échantillonné et la phase réceptrice de l'outil.

Pour le POCIS, le processus d'accumulation d'un analyte est le suivant : l'analyte présent dans la colonne d'eau traverse la couche limite d'eau (interface eau-membrane), puis diffuse au travers de la membrane (*via* les pores). Ensuite, l'analyte diffuse dans la phase réceptrice et s'adsorbe ou non sur celle-ci. Ce processus repose sur un gradient de concentration entre le milieu échantillonné et les différents compartiments de l'échantillonneur.

L'accumulation de ces analytes suit une loi cinétique d'ordre 1 sous condition que les échanges soient isotropes (accumulation et désorption de l'analyte identiques). Avec ce modèle basé sur une analogie des cinétiques de réaction chimique (CRK, Chemical Reaction Kinetics, Huckins et al. 2006), l'adsorption d'un analyte est supposée proportionnelle à sa concentration dans le milieu échantillonné, tandis que la désorption est proportionnelle à sa concentration dans la phase réceptrice (Équation 1).

$$\text{Équation 1} \quad \frac{dC_s}{dt} = k_u C_w - k_e C_s$$

Avec C_s la concentration en analyte dans la phase réceptrice de l'échantillonneur passif ($\mu\text{g.g}^{-1}$), C_w la concentration en analyte dans le milieu échantillonné ($\mu\text{g.L}^{-1}$), k_u la constante cinétique d'accumulation de l'analyte ($\text{L.j}^{-1}.\text{g}^{-1}$) et k_e la constante cinétique d'élimination (j^{-1}) de l'analyte considéré.

La solution générale de l'équation différentielle, est l'Équation 2 :

$$\text{Équation 2} \quad C_s(t) = C_w \frac{k_u}{k_e} \times (1 - e^{-k_e t})$$

Cette cinétique d'accumulation peut être découpée en trois régimes (Figure 12), soit : le régime intégratif (phase I), le régime curvilinéaire (phase II) et le régime d'équilibre (phase III).

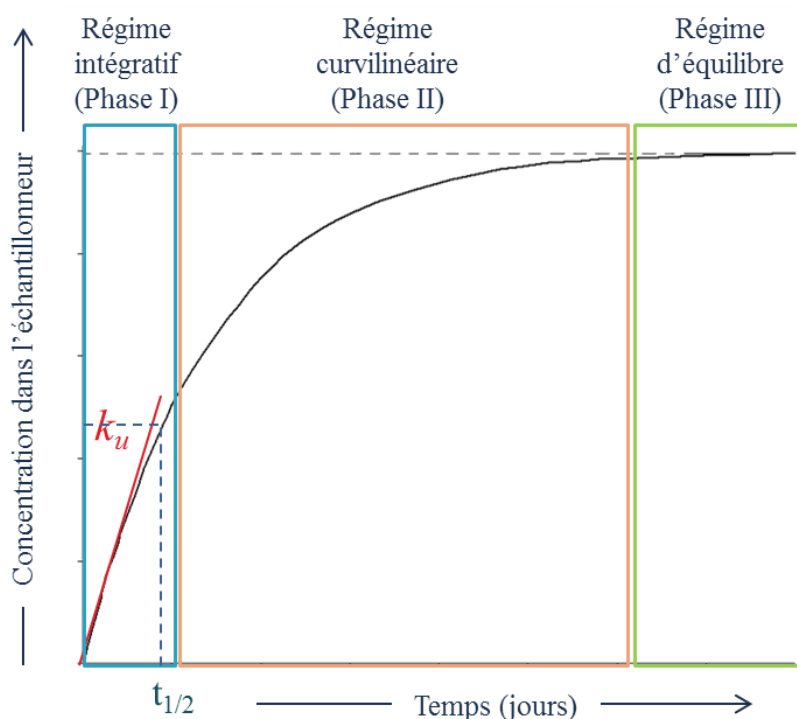


Figure 12 - Cinétique d'accumulation des analytes dans la phase réceptrice du POCIS en fonction du temps d'exposition; Présentation des différents régimes d'accumulation : intégratif (phase I), curvilinéaire (phase II), et équilibre (phase III) (d'après Morin et al., 2012).

La phase III correspond à un équilibre thermodynamique des analytes entre le milieu aquatique et la phase réceptrice du POCIS. Lors de cette phase, l'Équation 2 devient :

$$\text{Équation 3} \quad C_{s(eq)} = C_w \times \frac{k_u}{k_e} = C_w \times K_{sw}$$

Avec K_{sw} la constante de partage eau-POCIS ($L \cdot g^{-1}$), caractéristique de l'affinité de l'analyte avec la phase (comprenant la membrane et la phase réceptrice).

Le POCIS est un échantillonneur passif utilisé dans la phase intégrative (phase I). Dans ce cas de figure, le POCIS fonctionne comme un « puits sans fond » puisque l'accumulation des analytes dépend du temps d'exposition (Alvarez et al., 2004). Cette phase I est terminée lorsque le temps d'exposition (t) est supérieur au temps de demi-vie de l'analyte ($t_{1/2}$ en j). Ainsi, $t_{1/2}$ représente la frontière entre la phase I et II, soit le temps nécessaire pour atteindre la moitié du $C_{s(eq)}$. Cette constante peut être exprimée selon l'Équation 4 :

$$\text{Équation 4} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_e}$$

Lorsque $t < t_{1/2}$, l'accumulation de l'analyte est considérée comme pseudo-linéaire. Ainsi, il y a une relation de proportionnalité entre la concentration en analyte dans le milieu et celle dans la phase réceptrice de l'échantillonneur. Dans ce régime, la désorption de l'analyte, exprimée par le k_e est négligeable. L'Équation 2 devient :

$$\text{Équation 5} \quad C_s(t) = C_w \times k_u \times t$$

La constante k_u peut s'exprimer en fonction du taux d'échantillonnage de l'analyte (R_s en $L \cdot j^{-1}$) et de la masse de phase réceptrice contenue dans le POCIS (M_{phase} en g) (Équation 6).

$$\text{Équation 6} \quad k_u = \frac{R_s}{M_{phase}}$$

Le R_s est analyte-dépendant, et peut être assimilé au volume d'eau « purifié » de l'analyte par unité de temps d'exposition du dispositif. La plupart du temps, ces constantes (k_u et R_s) sont déterminées pour chaque analyte, lors de calibrations en laboratoire réalisées dans des conditions contrôlées (hydrodynamisme et température), ou *in situ* (section I.2.4.4.2).

Finalement, lorsque le R_s est connu, la concentration de l'analyte dans le milieu échantillonné, moyennée sur la durée d'exposition C_w (ou TWAC, pour Time-Weighted Average Concentration), peut être déterminée selon l'Équation 7 ci-dessous :

$$\text{Équation 7} \quad C_w = \frac{C_s \times M_{phase}}{R_s \times t}$$

D'après Vrana et al. (2005), les R_s ne varient pas en fonction des niveaux de contamination en analytes du milieu. En revanche, il a été démontré que cette constante était influencée de manière significative par les conditions environnementales associées au milieu échantillonné, telles que la vitesse du courant, la température ou encore le phénomène de (bio)salissures à l'interface eau-membrane (section I.2.4.3).

I.2.4.2 Diffusion des analytes du milieu échantillonné vers la phase réceptrice du POCIS

Comme en atteste la Figure 13, les analytes présents dans le milieu échantillonné diffusent au travers des différents compartiments avant d'être adsorbés sur la phase réceptrice du POCIS. Ces mécanismes de diffusion peuvent être exprimés avec un modèle basé sur les coefficients de transfert de masse d'un compartiment à un autre (MTC, Mass Transfer Coefficient - Huckins et al., 2006). Pour le POCIS, ces compartiments sont : la couche limite d'eau (interface eau-membrane), la membrane et la phase réceptrice. Finalement, chaque compartiment peut avoir une influence sur le taux d'échantillonnage (R_s) de l'analyte cible pour le POCIS, ce qui se traduit par l'Équation 8 suivante :

$$\text{Équation 8} \quad R_s = k_0 \times A$$

Avec A l'aire de la surface d'échange (cm^2) et k_0 le coefficient global de transfert de masse (en cm.j^{-1}). La Figure 13 met en évidence chaque compartiment et chaque terme à prendre en compte dans ce k_0 . On parle alors de résistance globale au transfert de masse (I_0), qui correspond à l'inverse du k_0 et à la somme des résistances associées à chaque compartiment. Celle-ci s'exprime comme suit :

$$\text{Équation 9} \quad I_0 = \frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_m K_{mw}} + \frac{1}{k_p K_{pw}}$$

Avec k_w , k_m et k_p (cm.s^{-1}) les coefficients de transfert de masse dans l'eau, la membrane et la phase réceptrice, respectivement, et K_{mw} et K_{pw} les constantes d'équilibre eau-membrane et eau-phase réceptrice (L.g^{-1}). À cela, un terme associé à la (bio)salissure pouvant se former à la surface de la membrane pourrait être ajouté. Seulement, il a été démontré que la membrane PES n'était pas un matériel favorisant ce type de développement algal pour une durée d'exposition inférieure à deux semaines (Alvarez et al., 2007; Lissalde et al., 2014). Ainsi, dans cette sous-section, ce facteur ne sera pas mentionné dans le modèle MTC.

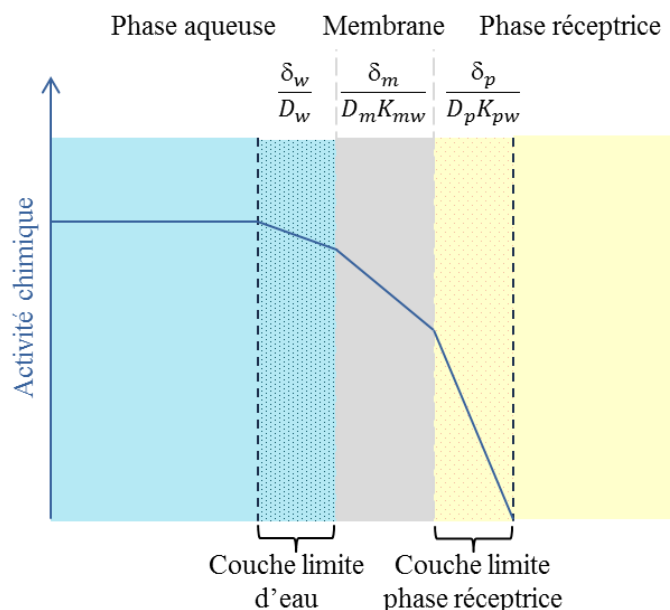


Figure 13 - Les différents compartiments du POCIS et l'expression de leur résistance aux transferts de masse associés (d'après Seethapathy et al., 2008)

L'Équation 9 peut également être écrite en fonction de l'épaisseur (δ en cm) et du coefficient de diffusion (D en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) de l'analyte de chaque couche traversée, soit :

$$\text{Equation 10} \quad \frac{1}{k_0} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_m}{D_m K_{mw}} + \frac{\delta_p}{D_p K_{pw}}$$

Ainsi, l'accumulation des analytes dans le POCIS peut être contrôlée par la couche limite d'eau ($1/k_w$), la membrane ($1/k_m$) ou la phase elle-même (Équation 9).

Dans tous les cas, la résistance associée à chaque compartiment va être dépendante des conditions environnementales, telles que la vitesse du courant, la température, le développement de microorganismes ou l'accumulation de matières en suspension à la surface des membranes. Ces influences vont se répercuter sur le coefficient global de transfert de masse (k_0), et par conséquent sur le taux d'échantillonnage (R_s – Équation 8). Finalement, la concentration mesurée dans l'eau *via* les POCIS (C_w) va être influencée par tout cela, puisque le R_s est un paramètre clé pour arriver à cette donnée (Équation 7).

I.2.4.3 Influence des paramètres environnementaux sur le taux d'échantillonnage R_s

Comme mentionné précédemment, l'inconvénient majeur du POCIS (et des échantillonneurs passifs de manière générale) vient de la dépendance des paramètres cinétiques associés à chaque analyte échantillonné, vis-à-vis des conditions environnementales du milieu. Il est maintenant connu que la vitesse du courant et la température du milieu échantillonné sont les principaux facteurs impactant les cinétiques

d'échange (R_s , k_u , k_e ...), ainsi que, dans une moindre mesure, la formation de (bio)salissures sur la surface de la membrane (Harman et al., 2012; Li et al., 2010). En fonction de leurs propriétés physico-chimiques (notamment $\log K_{ow}$), l'accumulation des analytes dans la phase réceptrice du POCIS peut être davantage contrôlée par la couche limite d'eau ($1/k_w$), la barrière membranaire ($1/k_m$) ou les deux combinées. Dans le cas du POCIS, il a été démontré que la diffusion des analytes les plus hydrophiles ($\log K_{ow} < 3$) était préférentiellement contrôlée par la couche limite d'eau (Mazzella et al., 2010). En effet, la nature hydrophile (dû à la présence de pores) de la membrane PES favorise la diffusion de ces analytes au travers. À l'inverse, la diffusion des analytes plus hydrophobes ($\log K_{ow} > 3$) est contrôlée par la barrière membranaire puisqu'ils ont des affinités plus importantes avec celles-ci (Vermeirssen et al., 2012).

L'Équation 10 et la Figure 13 exposent la présence de la couche limite d'eau qui influence la résistance globale aux transferts de masse. Cette première barrière diffusive est dépendante de la géométrie de l'échantillonneur (Figure 14) et des conditions hydrodynamiques du milieu échantillonné.

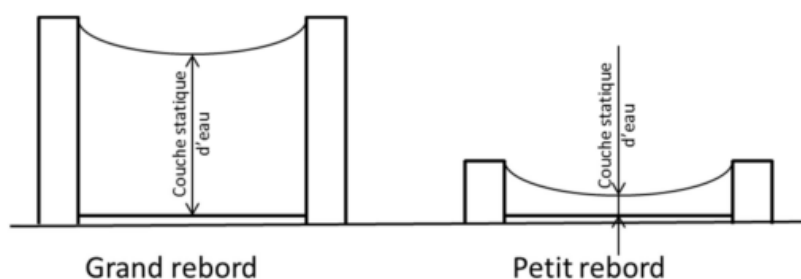


Figure 14 - Impact du design de l'échantillonneur passif sur l'épaisseur de la couche limite d'eau (Belles, 2012)

En effet, lorsque les conditions hydrodynamiques sont statiques, l'épaisseur (δ_w) de cette couche limite est maximale. À l'inverse, lorsque la vitesse du courant augmente, cela entraîne un amincissement de la couche limite d'eau, ce qui conduit à un accroissement des taux d'échantillonnage (R_s). D'après Mazzella et al. (2008), le R_s tend vers une valeur limite ($R_{s\max}$) lorsque la vitesse du courant dépasse un certain seuil (c'est-à-dire lorsque $1/k_w$ tend vers 0). Une fois cette vitesse de courant dépassée, celle-ci n'aurait plus aucune influence sur le taux d'échantillonnage et donc sur les cinétiques d'échange. Actuellement, ces données n'ont pas été déterminées pour le POCIS.

En revanche, il a été démontré que les conditions hydrodynamiques avaient peu d'influence sur la diffusion des analytes dans le compartiment membranaire (notamment D_m car δ_m ne varie pas - Équation 10). En effet, la diffusion des analytes se fait *via* les pores de la

membrane qui contiennent de l'eau interstitielle. Peu importent les vitesses du courant, en raison de la taille des pores ($0,1 \mu\text{m}$) et de leur tortuosité, l'eau interstitielle présente dans ceux-ci est considérée comme statique une fois l'échantillonneur complètement humide (Alvarez et al., 2004; Mazzella et al., 2010).

L'autre paramètre environnemental qui peut influencer la diffusion des analytes au travers des différents compartiments correspond à la température du milieu échantillonné. De manière générale, l'augmentation de la température va entraîner une diminution de la viscosité de l'eau, et donc une meilleure diffusion des analytes, que ce soit dans la couche limite d'eau ou dans la membrane (c'est-à-dire augmentation des constantes de diffusion D_w et D_m). Pour le POCIS, l'influence de ce paramètre sur les taux d'échantillonnage a été démontrée (Alvarez, 2004; Li et al., 2010; Togola et al., 2007). Comme la vitesse du courant, l'impact de ce paramètre va également dépendre des propriétés physico-chimiques des analytes ciblés.

Pour finir, bien que les membranes PES ne soient pas favorables à l'apparition de (bio)salissure, comme mentionné précédemment, ce paramètre reste à prendre en compte dans la diffusion des analytes vers la phase réceptrice. En effet, en fonction du milieu échantillonné, la présence de ces (bio)salissures peut être plus ou moins importante. Par exemple, des POCIS déployés dans les eaux circulants dans les stations d'épuration seront beaucoup plus sujets à ce genre de contraintes (Harman et al., 2012). Dans ce cas de figure également, l'effet de la présence de ces (bio)salissures sera dépendant de l'affinité des analytes avec ce nouveau compartiment.

Finalement, les constantes cinétiques déterminées dans des conditions contrôlées de laboratoire ne peuvent être directement appliquées lors d'une étude *in situ*, puisque la variabilité des conditions environnementales tend à affecter de manière non négligeable les cinétiques d'échange. La conséquence de l'utilisation de ces constantes serait la surestimation ou sous-estimation des concentrations moyennées sur la durée d'exposition (C_w ou TWAC – Harman et al, 2012 et Morin et al, 2012). Ainsi afin d'accéder à une concentration réelle, représentative de l'état du milieu, des techniques ont été développées de manière à ajuster ces constantes en fonction des conditions environnementales.

I.2.4.4 Méthodes de correction du biais lié à la variation des conditions environnementales

Comme démontré précédemment, l'un des plus gros challenges pour rendre quantitative la concentration moyennée obtenue avec le POCIS, est de trouver une méthode permettant de corriger le biais lié aux conditions environnementales.

I.2.4.4.1 L'approche PRC (Composé de Référence et de Performance)

Une approche pour corriger ces biais environnementaux a été développée et appliquée avec succès pour les échantillonneurs passifs hydrophobes (SPMD – Booi et al., 1998; Huckins et al., 2002). Cette approche consiste en l'ajout d'un composé de référence et de performance (PRC) directement dans la phase réceptrice de l'échantillonneur avant son exposition dans le milieu. Cette méthode se base sur le principe des échanges isotropes, c'est-à-dire que les transferts de masses régissant l'accumulation et la désorption de l'analyte et du PRC sont égaux. Ainsi, la cinétique de désorption de ce PRC est étudiée au même titre que l'accumulation des analytes.

Le PRC suit également une cinétique d'ordre 1 pouvant être exprimée selon l'Équation 11:

$$\text{Équation 11} \quad C_{PRC}(t) = C_{PRC\ 0} \times e^{-k_e t}$$

Avec $C_{PRC}(t)$ la concentration en PRC mesurée dans la phase réceptrice après une durée d'exposition t , et $C_{PRC\ 0}$ la concentration initiale en PRC.

Pour que cette méthode soit applicable, les PRCs doivent être des composés non interférents et absents du milieu échantillonné. De plus, ces PRCs doivent désorber de manière suffisamment importante au cours la durée d'exposition afin d'estimer une constante de désorption k_e . La plupart du temps, les PRCs sont des composés organiques marqués avec un isotope stable, soit du deutérium.

Dans des conditions d'échange isotropes, la constante d'élimination du PRC s'exprime par l'Équation 12:

$$\text{Équation 12} \quad k_{e\ PRC} = \frac{\ln(C_{PRC\ 0}/C_{PRC}(t))}{t}$$

Si les échanges sont isotropes au sein de l'échantillonneur alors la désorption du PRC est corrélée avec l'accumulation de l'analyte ciblé. Un facteur de correction appliqué au taux d'échantillonnage obtenu en laboratoire ($R_{s\ cal}$ – conditions contrôlées de laboratoire) peut alors être estimé *via* l'Équation 13, et permet d'obtenir un R_s corrigé ($R_{s\ corr}$).

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

Cette Équation 13 est applicable si la constante d'élimination du PRC en question a été également déterminée dans les conditions de laboratoire ($k_{e \text{ PRC}(\text{cal})}$) appliquées pour déterminer les R_s de chaque analyte. Finalement, une fois ce $R_{s \text{ corr}}$ connu, il est possible de déterminer la concentration réelle moyennée sur la durée d'exposition de l'analyte dans le milieu échantillonné en réarrangeant l'Équation 7 (section I.2.4.1).

$$\text{Équation 14} \quad C_w = \frac{C_s \times M_{\text{phase}}}{R_{s \text{ corr}} \times t}$$

Dans le cas des SPMD, cette méthode est applicable puisque la configuration de cet échantillonneur passif favorise des mécanismes de partage postulant des échanges isotropes (Huckins et al., 2002). En revanche, dans le cas du POCIS, l'une des difficultés de l'applicabilité de cette démarche est que cet échantillonneur repose sur des phénomènes d'adsorption (échanges anisotropes). La seconde difficulté repose sur l'identification d'un composé capable de désorber de la phase réceptrice après immersion. En effet, le POCIS a montré de très fortes capacités de rétention pour certains analytes (Alvarez et al., 2004), d'où la difficulté d'en trouver un dont la désorption soit satisfaisante et suffisante pour calculer un k_e . Une étude réalisée par Mazzella et al. (2007) a mis en évidence le potentiel de désorption de la DIA-d5 (désisopropylatrazine-d5) depuis la phase réceptrice Oasis® HLB (c'est-à-dire POCIS « pharmaceutique »), concluant ainsi que ce composé deutéré pouvait être un potentiel PRC. Par la suite, la DIA-d5 a été utilisée comme PRC dans des conditions de terrain afin de déterminer des $R_{s \text{ corr}}$. À l'issue de cette étude, où les concentrations moyennées corrigées ont été comparées avec celles fournies par des préleveurs automatiques, il a été démontré que la DIA-d5 permettait d'obtenir des résultats plus fiables (Mazzella et al., 2010). Depuis, d'autres composés ont été testés en tant que potentiels PRCs tels que la caféine-c13 et le salbutamol-d3 (Belles et al., 2014b).

Toutefois, malgré ces premiers résultats encourageants, de nombreuses interrogations demeurent quant à l'applicabilité de cette approche pour le POCIS (Harman et al., 2011). En cause, la complexité des mécanismes de transfert des analytes qui ont lieu entre le milieu échantillonné et les différents compartiments du POCIS. En effet, le processus d'accumulation dans le POCIS est soumis à l'influence de plusieurs phénomènes complexes incluant l'adsorption sur la membrane en PES (pour les composés les plus hydrophobes - Vermeirssen et al., 2012), la diffusion *via* la micro et macroporosité de la phase réceptrice

(Belles et al., 2014b) et la fixation des composés sur les deux sites de la phase (hydrophiles – hydrophobes). Pour Harman et al. (2012), il n’y a actuellement pas assez de recul dans la compréhension de ces phénomènes, pour juger de l’applicabilité de cette méthode. En effet, pour cet auteur et ses collaborateurs, les limites de cette méthode de correction résident dans l’utilisation de composés souvent hydrophiles pour corriger les $R_{s(lab)}$ de composés hydrophobes présentant des mécanismes d’accumulation complètement différents des mécanismes de désorption de ces PRCs.

À l’heure actuelle, il est nécessaire d’étudier en profondeur les mécanismes de transfert du POCIS pour pouvoir un jour prétendre à l’applicabilité d’une telle méthode. Ainsi, les concentrations moyennes pondérées dans le temps fournies par le POCIS sont au mieux semi-quantitatives.

1.2.4.4.2 Calibration *in situ*

La seconde méthode de correction du biais associé aux conditions environnementales consiste à réaliser l’étalonnage des échantillonneurs directement dans le milieu à échantillonner (*in situ*). Cette méthode permet d’obtenir les taux d’échantillonnage *in situ* ($R_{s \text{ in situ}}$) de chaque analyte, dans des conditions représentatives de ce à quoi les POCIS sont soumis lors de leur déploiement dans ce milieu. Les $R_{s \text{ in situ}}$ sont obtenus par comparaison entre les concentrations moyennes pondérées dans le temps obtenues et celles obtenues *via* des prélèvements ponctuels réalisés à haute fréquence (Dalton et al., 2014). Les avantages de cette technique reposent sur le fait :

- ▀ Qu’elle ne nécessite pas d’imposer une correction aux $R_{s \text{ in situ}}$ obtenus,
- ▀ Qu’elle permet de prendre en compte l’impact des conditions environnementales sur l’accumulation des analytes,
- ▀ Qu’elle fournit une concentration moyenne pondérée plus juste.

En revanche, cette méthode présente également des inconvénients qui sont :

- ▀ La nécessité que le composé ciblé soit présent dans le milieu et en quantité suffisante,
- ▀ Un coût élevé puisque ce type de calibration nécessite un grand nombre d’échantillons,
- ▀ La nécessité de faire cette démarche pour chaque milieu échantillonné, puisque les conditions environnementales sont différentes,
- ▀ La possibilité que les conditions environnementales caractérisant le milieu varient pendant l’année (ex. variabilité des conditions climatiques).

I.3 Utilisation du POCIS pour l'échantillonnage des pesticides

Les propriétés intrinsèques du POCIS (dans sa configuration « pharmaceutiques ») en font un outil d'intérêt pour l'évaluation de la qualité des eaux superficielles vis-à-vis des composés organiques polaires, et plus précisément des pesticides.

I.3.1 Le POCIS comme outil qualitatif

Dans un premier temps, sa capacité intégrative dans le temps, et la pré-concentration des analytes directement dans le milieu échantillonné (*in situ*) permettent un abaissement des limites de quantification. Ces capacités font du POCIS un outil qualitatif (ou de screening), pouvant être utilisé dans le but de vérifier la présence ou l'absence d'un pesticide à des concentrations de l'ordre de l'ultra-trace (ng.L^{-1}). Pour cette première application, les concentrations en pesticides mesurées avec le POCIS ne sont pas nécessairement exprimées en concentration moyennée dans le milieu (C_w en $\mu\text{g.L}^{-1}$ – Équation 7). Au contraire, dans ce cas, la concentration en pesticides piégés dans la phase du POCIS (C_s en $\mu\text{g.g}^{-1}$ – Équation 5) permet déjà de déterminer le nombre d'analytes détectés et les fréquences de détection associées. Des études réalisées sur le terrain ont montré que le POCIS permettait d'augmenter le nombre de pesticides quantifiés, ainsi que les fréquences de détection en comparaison des informations obtenues avec l'approche classique de prélèvement ponctuel (Guibal et al., 2017; Lissalde et al., 2011; Poulhier et al., 2015). De plus, cette approche qualitative permet d'affiner la liste des pesticides suivis sur chaque site échantillonné dans le cadre des réseaux de suivi. En effet, les POCIS permettent l'identification des pesticides d'intérêt, ou à l'inverse ceux qui ne sont jamais détectés et dont le suivi n'est plus nécessaire. Une étude réalisée par Togola et al. (2012) a montré que le POCIS, utilisé de manière qualitative, permettait l'identification des sources de contamination en pesticides. En effet, dans cette étude, les auteurs ont déployés des POCIS en amont et en aval d'une station d'épuration (STEP), et ont mis en évidence que la teneur de certains pesticides dans le POCIS (soit C_s) augmentait après introduction de l'effluent urbain.

Enfin, au-delà de l'aspect qualitatif établi depuis une liste de pesticides recherchés (c'est-à-dire target-screening), il est possible d'utiliser les extraits de POCIS pour l'identification de pesticides non ciblés au départ (c'est-à-dire non target-screening). Ce genre d'étude a été mise en place par Guibal et al. (2015). Pour établir une démarche permettant l'identification de pesticides non ciblés au départ, ces auteurs ont utilisé les performances analytiques de la chromatographie liquide haute performance (HPLC) couplée à de la spectrométrie de masse à temps de vol (Q-ToF) pour l'analyse des extraits de POCIS.

Finalement, l'utilisation du POCIS dans un objectif qualitatif de screening environnemental apporte des informations pertinentes en termes de pesticides présents, même à de très faibles teneurs, et en termes d'identification de sources.

I.3.2 Le POCIS comme outil semi-quantitatif

Deuxièmement, le POCIS peut être utilisé comme un outil semi-quantitatif pour évaluer les concentrations en pesticides présents dans les eaux superficielles. Les capacités intégratives du POCIS permettent de déterminer une concentration moyennée dans le temps (C_w en $\mu\text{g.L}^{-1}$ – Équation 7).

L'un des intérêts de cet outil est qu'il permet l'intégration de variations de concentrations en pesticides pouvant avoir lieu dans un cours d'eau sur la période d'exposition. En effet, d'après Mazzella et al. (2008), le POCIS peut intégrer des pics de contamination de trois jours pour des pesticides ayant un $\log K_{ow}$ compris entre 2 et 3. Cet intérêt est non négligeable car il est connu que les niveaux de contamination en pesticides d'un cours d'eau peuvent varier significativement en fonction des périodes d'application (c'est-à-dire saisonnalité), de l'hydrologie du moment (ex. épisodes pluvieux intenses) et de sa morphologie (ex. largeur, profondeur...). Par exemple, lors d'épisodes pluvieux intenses, il peut se produire des phénomènes de lessivage, de ruissellement et aussi de remobilisation des pesticides piégés dans les sols (section I.1.4). De ce fait, des pics de contamination peuvent apparaître, en lien la plupart du temps, avec le débit du cours d'eau (Rabiet et al., 2010). Junghans et al. (2014) ont démontré qu'un petit cours d'eau est sujet à des variations de contamination plus brutales qu'un grand cours d'eau. Ainsi, le choix de la stratégie d'échantillonnage est déterminant pour l'évaluation de ces niveaux de contamination en pesticides. Des études ont montré que le meilleur moyen d'obtenir une image réelle et fiable de la contamination par les pesticides, et en particulier des pics de contamination, correspondait à la mise en place d'un échantillonnage actif fractionné à pas de temps très court (c'est-à-dire préleveur automatique asservi au temps, section I.2.1). Seulement ce type de technique d'échantillonnage ne peut être mis en place dans les réseaux de suivi, puisqu'elle impliquerait un investissement trop important en termes de moyens et de coûts. Aussi, il a été démontré que plus le cours d'eau est petit, plus la concentration mesurée avec le prélèvement ponctuel s'éloigne du moyenné obtenu avec un préleveur automatique. Ainsi, cela montre que les prélèvements ponctuels ne mettent pas en évidence la forte dynamique des concentrations en pesticides dans les petits cours d'eau, et manque de représentativité temporelle (Junghans et al., 2014; Liger et al., 2012; Rabiet et al., 2010). Finalement, comme les techniques d'échantillonnage actif

automatisées ne peuvent être mises en place dans un suivi régulier des pesticides, le POCIS semble être une bonne alternative. Des études ont comparé, sur une période définie, les informations obtenues *via* les techniques d'échantillonnage actif (ponctuel ou automatisé) et le POCIS (Criquet et al., 2017; Lissalde et al., 2011; Mazzella et al., 2015; Rabiet et al., 2010).

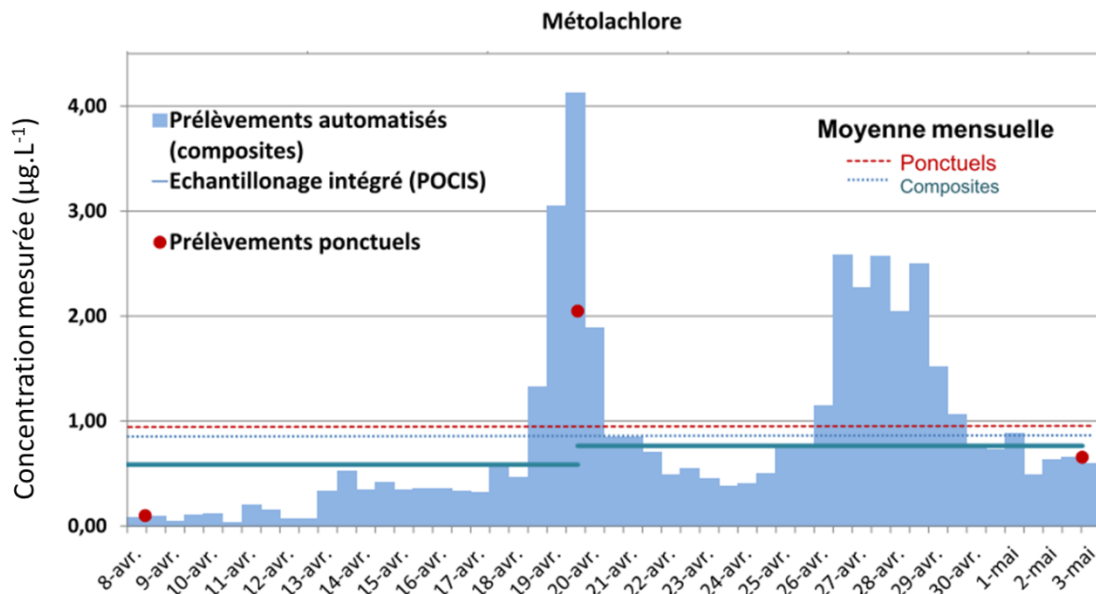


Figure 15 - Dynamique de la contamination au niveau du Trec à Longueville et comparaison entre les concentrations en Métolachlore (herbicide) obtenues avec les différentes techniques d'échantillonnage, soit échantillonneur automatisé (composite 12 h); ponctuels; concentrations moyennes pondérées POCIS sur 2 périodes de 12 et 14 jours (Mazzella et al., 2015).

Celles-ci ont montré que les concentrations moyennées obtenues avec l'outil POCIS étaient proches de celles obtenues avec l'échantillonnage actif asservi au temps (cas du métolachlore - Figure 15, Mazzella et al., 2015). Toutefois, il est important de noter que le POCIS ne fournit pas d'information sur la dynamique de contamination (ex. fréquence, durée et intensité des événements). En effet, bien que celle-ci soit prise en compte dans la concentration moyennée obtenue, le lissage de la donnée sur la durée d'exposition empêche de voir la dynamique, à l'inverse d'un préleveur automatique fractionné dans le temps.

La plupart des études réalisées *in situ* avec le POCIS dans le but d'évaluer la contamination des eaux de surface par les pesticides sont réalisées à une échelle locale (c'est-à-dire à l'échelle du bassin versant). Dans ces études, il a été démontré l'intérêt qualitatif et quantitatif du POCIS par rapport à la technique d'échantillonnage ponctuel classiquement utilisée. Du fait de ses propriétés, le POCIS permet d'obtenir plus d'information que les prélèvements ponctuels. Par exemple, il permet de mettre en évidence une saisonnalité des concentrations en lien avec les périodes d'application (Desgranges, 2015; Mazzella et al., 2015), et de définir les périodes les plus à risques. Poulier et al. (2014) ont montré que le

POCIS pouvait être utilisé comme un outil additionnel aux prélèvements ponctuels dans les programmes de surveillance (ex. réseaux de contrôle DCE).

Une étude réalisée sur 100 points de mesure (Van Metre et al., 2016) a mis en évidence que le POCIS permettait de faire le lien entre occupation du sol et niveaux de contamination retrouvés. En effet, l'outil permet de quantifier des mélanges complexes de pesticides souvent caractéristiques d'un usage particulier.

Ensuite, cet outil a montré son intérêt pour calculer les flux de pesticides d'un cours d'eau de manière plus précise que ceux obtenus avec les prélèvements ponctuels mensuels (Poulier et al., 2015). Ces calculs de flux permettent de mieux cibler les sources de contamination et les zones les plus à risques (Dufour, 2017).

Comme discuté dans la section I.2.4, la détermination des C_w ($\mu\text{g.L}^{-1}$) est possible *via* la connaissance des constantes cinétiques associées à chaque analyte (notamment le R_s – Équation 8). Ces R_s déterminés la plupart du temps dans des conditions contrôlées de laboratoire, ne sont pas représentatifs des conditions réelles de terrain, et sont impactés par les conditions environnementales (section I.2.4.3). Finalement, pour l'ensemble de ces aspects quantitatifs (C_w , calcul de flux), il est accepté que le POCIS ne fournisse qu'une information semi-quantitative, incidence du biais associé à la constante R_s . Dans leurs synthèses respectives, Harman et al. (2012) et Morin et al. (2012) ont conclu que l'amplitude de variation du R_s , quelle que soit la variation du paramètre environnemental considéré, est généralement inférieure à un facteur 2. De plus, sur la base de ces informations, Poulier et al. (2014) ont établi un intervalle de confiance autour de la donnée POCIS dans une perspective d'application de l'outil pour le rapportage DCE. Par la suite, un schéma décisionnel a été proposé.

Actuellement des recherches sont en cours pour trouver un moyen de réduire le biais introduit par les conditions environnementales sur la mesure des concentrations par le POCIS. Ces approches pourraient se baser sur : l'ajout d'un compartiment diffusif supplémentaire (ex. hydrogel utilisé dans les DGT, à l'instar de l'échantillonnage intégratif passif des métaux), établir des relations empiriques entre la vitesse du courant et les taux d'échantillonnage ou encore estimer directement l'épaisseur et impact de la couche limite de l'interface eau-membrane (Fauvelle et al., 2017).

Finalement, malgré l'incertitude élevée autour de la concentration moyennée obtenue avec le POCIS, celle-ci est compensée par le gain de représentativité temporelle qu'apporte cet outil pour évaluer la qualité des eaux superficielles vis-à-vis des pesticides. De plus, la

concentration moyennée dans le temps avec le POCIS donne une bonne idée des contaminations chroniques et peut être comparée avec les NQE-MA. À l'inverse, les données ponctuelles fournissent une meilleure image de la contamination aiguë et donc des NQE-CMA, si les prélèvements sont réalisés au bon moment.

I.3.3 Le POCIS pour évaluer la toxicité des pesticides sur les organismes

Les POCIS, de par leur sélectivité et leur capacité d'intégration dans le temps, permettent d'obtenir des extraits contenant un mélange de pesticides présents dans le milieu aquatique échantillonné. Récemment, l'usage de ces outils en combinaison avec des tests biologiques ont montré leur intérêt pour mieux appréhender la toxicité environnementale à laquelle peuvent être soumis les organismes présents dans les milieux aquatiques. Comme mentionné dans la section I.1.5.2, le risque environnemental est évalué avec des tests de toxicité monospécifiques établis substance par substance et pour chaque organisme, donnant finalement une image peu réaliste. Seulement, dans les milieux aquatiques, les organismes sont exposés à des « cocktails » de pesticides. Ainsi, ce type d'approche combinée permet de travailler sur les effets mélanges (Kim Tiam et al., 2016).

Avec les extraits de POCIS, la toxicité aiguë d'un mélange de substances sur un organisme peut être évaluée. Pour ce faire, les extraits de POCIS sont peu ou pas dilués de manière à travailler à des niveaux de concentration supérieurs à ceux présents réellement dans le milieu (dû à la pré-concentration des analytes). Pesce et al. (2011) ont utilisé les extraits de POCIS pour étudier la toxicité aiguë d'un mélange de pesticides sur les biofilms de rivières.

De plus, les extraits de POCIS permettent également d'évaluer les effets à faible dose et à long terme (plus représentatif de la contamination environnementale), soit la toxicité chronique, à laquelle peuvent être exposés les organismes. Des études réalisées par Kim Tiam et al. (2015, 2014) et Morin et al. (2012), se sont intéressées à l'impact d'un mélange de pesticides de concentrations réalistes sur les biofilms de rivières et ont montré la pertinence du POCIS pour accéder à la toxicité chronique.

I.4 Objectifs de l'étude

Finale­ment, bien que le POCIS ait dé­mon­tré de nom­breux in­té­rêts pour l'é­va­lua­tion de la qua­li­té des eaux su­per­fi­ci­elles vis-à-vis des pes­ti­ci­des, cer­tains ver­rous tech­ni­ques freinent en­core l'uti­li­sa­tion de cet ou­til dans le ca­dre des ré­seaux de suivi. Ain­si, ces tra­vaux de thèse vi­sent à pro­po­ser des ré­pon­ses à cer­taines de ces li­mita­tions. Le pre­mier as­pect abor­dé, cor­res­pond à l'é­tu­de de la ca­pa­ci­té du POCIS à in­té­grer de brèves va­ria­tions de con­cen­tra­tion en pes­ti­ci­de, point clé dans l'é­va­lua­tion de la qua­li­té des eaux. Le se­cond as­pire à con­fir­mer et ren­for­cer les con­clu­sions é­mises à des échel­les lo­cales con­cer­nant l'ap­port et la com­plé­men­ta­ri­té du POCIS dans le ca­dre des ré­seaux de suivi, tant en ter­mes de pro­duc­tion de con­naissances, que de qua­li­fi­ca­tion des masses d'eau. La nou­veauté de cette é­tu­de ré­side dans le dé­ploi­ement large échelle de cet ou­til (51 sites sur les cours d'eau du ba­ssin Adour-Garonne) sur l'année 2016 (6 pé­riodes de 14 jours de Mars à Dé­cem­bre) et dans la pro­po­si­tion de mé­tho­do­logies d'ex­ploi­ta­tion de jeux de don­nées con­sé­quents.

Chapitre II. Matériels et Méthodes

Ce projet de thèse, axé sur le POCIS dans sa configuration « pharmaceutique » (c'est-à-dire phase réceptrice Oasis® HLB – Chapitre I), se découpe en deux volets soit : exposition en conditions contrôlées de laboratoire ; exposition sur le terrain. Le présent chapitre a pour objectif de présenter l'ensemble du matériel et des méthodes utilisés pour répondre aux objectifs de ces deux volets.

Concernant la partie terrain, ce projet effectué à grande échelle (c'est-à-dire sur l'ensemble du bassin Adour-Garonne), a été réalisé en collaboration avec le laboratoire PEIRENE-Equipe DIQeau (Université de Limoges) et l'Agence de l'Eau Adour-Garonne (AEAG). Dans le projet initial, il a été décidé d'exposer *in situ* différents types d'échantillonneurs passifs, à savoir : des POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) pour l'évaluation de la contamination par les pesticides, et des DGT (Diffusive Gradient in Thin film) pour la contamination métallique. Le présent chapitre n'expose que la méthodologie mise en place et l'ensemble du matériel utilisé pour le déploiement des POCIS HLB. En effet, parmi les trois types d'échantillonneurs passifs déployés (POCIS HLB, POCIS MAX, DGT métaux), ceux-ci sont les seuls à avoir été exposés sur l'ensemble du bassin Adour-Garonne. Ainsi, les données associées à leurs expositions sont à la base des résultats présentés dans les chapitres IV et V. Les données associées aux POCIS MAX et DGT métaux, ne seront pas abordées dans ce manuscrit. Ainsi, le terme POCIS fera, dans la suite du manuscrit, uniquement référence au POCIS contenant une phase réceptrice Oasis® HLB.

II.1 Sélection des composés étudiés

Ces travaux de thèse ont été effectués sur une sélection de pesticides et produits de dégradation représentatifs de la pollution des eaux superficielles en accord avec les connaissances pré-acquises lors d'études réalisées sur quelques bassins versants d' Adour-Garonne (Guibal et al., 2017; Lissalde et al., 2010; Poulier et al., 2014). Cette liste devait répondre à plusieurs critères. Tout d'abord, celle-ci devait respecter les caractéristiques associées à l'échantillonneur passif utilisé, soit le POCIS HLB connu pour sa capacité à échantillonner les pesticides polaires neutres ($0 < \log K_{ow} < 4$ – cf. section I.2.3). Ensuite, afin d'assurer l'analyse de ces pesticides, il était nécessaire que ceux-ci soient intégrés dans les méthodes analytiques précédemment développées et validées au sein des deux laboratoires chargés de l'analyse des échantillons (Irstea et PEIRENE – norme NF T90 210, AFNOR, 2009). En effet, pendant ces travaux de thèse, aucun développement analytique n'a été réalisé. Ainsi, la sélection a été effectuée *via* les informations disponibles dans des travaux réalisés ultérieurement au sein de ces deux laboratoires (Guibal et al., 2015; Lissalde et al., 2011; Poulier et al., 2014). Enfin, pour répondre aux objectifs de ces travaux, la liste des pesticides suivis devait être en accord avec celles établies par l'AEAG pour l'analyse de leurs prélèvements ponctuels d'eau superficielle.

Une fois l'ensemble de ces critères respectés, une liste finale de **trente-sept pesticides polaires neutres** pertinents a été établie (Tableau 1). Cette sélection regroupe des substances actives et des produits de dégradation aux modes d'action (herbicides, fongicides, insecticides) et propriétés physico-chimiques variés, issus d'une dizaine de familles chimiques différentes (triazines, chloroacétanilides, carbamates...), le but étant de couvrir un maximum d'usages actuels ou passés. De plus, cette liste comprend quinze substances interdites en France, en 2016 au moment de l'étude, dont certaines le sont uniquement en usage phytopharmaceutique (ex. diuron encore utilisé comme biocide). Ces substances « interdites » sont encore recherchées dans le cadre des réseaux de suivi du fait de leur présence récurrente sous forme de traces dans les eaux superficielles, souvent occasionnées lors d'épisodes pluvieux (relargages des sols) ou encore suite à des utilisations illégales (Guibal et al., 2017). D'ailleurs, du fait de leur présence récurrente dans les sols, certains produits de dégradation associés à ces substances actives ont été également investigués (ex. cas de l'atrazine, DEA et DIA). Enfin, d'un point de vue réglementaire, sept substances font partie des substances prioritaires ou spécifiques des états chimiques et écologiques de la DCE.

Les principales caractéristiques des pesticides neutres étudiés sont disponibles dans le Tableau 1. Tous ces standards analytiques sont fournis par Cluzeau Info Labo (CIL, France) et sont d'une pureté supérieure à 95,5 %.

Tableau 1 - Liste des pesticides étudiés ; en gras substances prioritaires ou spécifiques de l'état écologique de la DCE ; PNEC : Predicted No Effect Concentration ; CMA : Concentration maximale admissible.

Substances	Abréviation	Numéro CAS	Famille	Mode d'action	Log K _{ow} ^a	Log K _{oc} ^b	PNEC (µg.L ⁻¹) ^c	CMA (µg.L ⁻¹) ^c	Autorisé/Interdit en France en usage phytopharmaceutique ^{c,d}	Usage actuels ou antérieurs ^{c,d}
Acetochlore	ATC	34256-82-1	Chloroacétanilide	Herbicide	4,14	2,31	0,01	0,05	Interdit (2013)	Maïs
Alachlore	ALA	15972-60-8	Chloroacétanilide	Herbicide	3,09	3,09	0,25	0,70	Interdit (2008)	Maïs, soja
Atrazine	ATZ	1912-24-9	Triazine	Herbicide	2,50	2,00	0,60	2,00	Interdit (2003)	Maïs, vignes, vergers
Azoxystrobine	AZS	131860-33-8	Strobilurine	Fongicide	2,50	2,63	0,95	0,95	Autorisé	Vigne, riz, vergers, légumes, oléagineux
Carbaryl	CBY	63-25-2	Carbamate	Insecticide	2,36	2,32	0,02	-	Interdit (2008)	Vergers, coton, oléagineux, usages vétérinaires
Carbendazime	CBZ	10605-21-7	Carbamate	Fongicide	1,50	2,60	0,15	0,70	Interdit (2008)	Céréales, betteraves, colza, maïs
Carbofuran	CBF	1563-66-2	Carbamate	Insecticide	1,62	1,34	0,02	-	Interdit (2008)	Maïs, betterave, tournesols, vergers, légumes
Chlortoluron	CTU	15545-48-9	Urée substituée	Herbicide	2,50	2,15	0,10	2,00	Autorisé	Céréales (blé tendre et dur d'hiver, orge d'hiver)
Cyproconazole	CYP	94361-06-5	Triazole	Fongicide	3,09	2,59	0,60	0,77	Autorisé	Céréales (blé, seigle)

Substances	Abréviation	Numéro CAS	Famille	Mode d'action	Log K _{ow} ^a	Log K _{oc} ^b	PNEC (µg.L ⁻¹) ^c	CMA (µg.L ⁻¹) ^c	Autorisé/Interdit en France en usage phytopharmaceutique ^{c,d}	Usage actuels ou antérieurs ^{c,d}
Déséthylatrazine	DEA	6190-65-4	Triazine	Métabolite	1,51	1,26	0,20	-	-	-
Déséthyl-terbutylazine	DET	30125-63-4	Triazine	Métabolite	2,23	2,17	0,002	-	-	-
Désisopropyl-atrazine	DIA	1007-28-9	Triazine	Métabolite	1,15	1,84	0,01	-	-	-
Dichlorophényl-méthylurée	DCPMU	3567-62-2	Urée substituée	Métabolite	2,94	2,06	-	-	-	-
Dichlorophényl-urée	DCPU	2327-02-8	Urée substituée	Métabolite	2,65	1,99	-	-	-	-
Dimétachlore	DMC	50563-36-5	Chloroacétanilide	Herbicide	2,17	1,80	6,58	-	Autorisé	Colza
Diméthomorphe	DMM	110488-70-5	Morpholine	Fongicide	2,68	2,54	5,60	34,00	Autorisé	Vignes, légumes
Diuron	DIU	330-54-1	Urée substituée	Herbicide	2,80	3,03	0,20	1,80	Interdit (2008)	Usage biocide (protection matériaux, peintures)
Epoxiconazole	EPX	133855-98-8	Triazole	Fongicide	3,30	3,26	0,18	-	Autorisé	Céréales (blé, orge), maïs
Flurtamone	FTM	96525-23-4	Pyridazinone	Herbicide	3,20	2,52	1,40	-	Autorisé	Céréales (blé, orge), tournesol
Flusilazol	FSZ	85509-19-9	Triazole	Fongicide	3,75	3,22	0,30	-	Interdit (2007)	Céréales, maïs, colza, betteraves
Hexazinone	HXZ	51235-04-2	Triazine	Herbicide	1,20	1,73	0,05	-	Interdit (2007)	Usages non agricoles

Substances	Abréviation	Numéro CAS	Famille	Mode d'action	Log K _{ow} ^a	Log K _{oc} ^b	PNEC (µg.L ⁻¹) ^c	CMA (µg.L ⁻¹) ^c	Autorisé/Interdit en France en usage phytopharmaceutique ^{c,d}	Usage actuels ou antérieurs ^{c,d}
Imidaclopride	IMI	138261-41-3	Néonicotinoïde	Insecticide	0,57	2,28	0,20	0,30	Interdit (2018)	Grandes cultures (céréales, vergers), usages non agricoles, usages vétérinaires
Isopropylphényl-méthylurée	IPPMU	34123-57-4	Urée substituée	Metabolite	2,63	2,17	-	-	-	-
Isopropylphényl-urée	IPPU	56046-17-4	Urée substituée	Metabolite	2,16	2,25	-	-	-	-
Isoproturon	IPU	34123-59-6	Urée substituée	Herbicide	2,50	2,14	0,32	1,00	Interdit (2017)	Céréales d'hiver (blé, orge)
Linuron	LINU	330-55-2	Urée substituée	Herbicide	3,00	2,79	1,00	1,00	Autorisé	Grandes cultures légumes
Métazachlore	MTZ	67129-08-2	Chloroacétanilide	Herbicide	2,49	1,88	0,02	0,70	Autorisé	Tournesol, colza, légumes, fruits, tabac
Méthomyl	MTY	16752-77-5	Carbamate	Insecticide	1,24	1,40	3,82	-	Interdit (2008)	Vignes, légumes, fruits
Métolachlore	MTC	51218-45-2	Chloroacétanilide	Herbicide	3,40	2,30	0,07	-	Autorisé	Maïs, tournesol
Métoxuron	MTX	19937-59-8	Urée substituée	Herbicide	1,6	2,08	0,064	-	Interdit (2007)	Orge, blé, légumes

Substances	Abréviation	Numéro CAS	Famille	Mode d'action	Log K _{ow} ^a	Log K _{oc} ^b	PNEC (µg.L ⁻¹) ^c	CMA (µg.L ⁻¹) ^c	Autorisé/Interdit en France en usage phytopharmaceutique ^{c,d}	Usage actuels ou antérieurs ^{c,d}
Norflurazon	NFZ	27314-13-2	Pyridazinone	Herbicide	2,30	2,85	0,60	-	Interdit (2004)	Vignes, arbres, fleurs, fruits, soja, usages non agricoles (entretien voies)
Norflurazon-desméthyl	NFZD	23576-24-1	Pyridazinone	Métabolite	1,72	3,43	-	-	-	-
Pirimicarbe	PYC	23103-98-2	Carbamate	Insecticide	1,70	2,59	0,09	-	Autorisé	Légumes, fruits, arbres (pucerons), céréales à paille
Simazine	SMZ	122-34-9	Triazine	Herbicide	2,18	2,11	1,00	4,00	Interdit (2003)	Vignes, maïs, fruits, arbres, oléagineux
Tébuconazole	TBZ	107534-96-3	Triazole	Fongicide	3,70	3,19	1,00	1,00	Autorisé	Vignes, maïs, céréales, fruits, légumes
Terbuthylazine	TUZ	5915-41-3	Triazine	Herbicide	3,40	2,34	0,06	0,32	Interdit (2003)	Vignes, maïs, usages non agricoles (entretien espaces verts)
Thiodicarbe	TIC	59669-26-0	Carbamate	Insecticide	1,62	2,62	-	-	Interdit (2008)	Grandes cultures, arbres fruitiers, vignes

^a Données issues de l'INERIS (<https://substances.ineris.fr/fr/>)

^b Données issues de la base de données des propriétés des pesticides (<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>)

^c Données issues de l'OIEau (<https://dev.oieau.fr/ag-pesticides/substances>)

^d Données issues de E-Phy-Anses (<https://ephy.anses.fr/>)

II.2 Techniques d'échantillonnage utilisées

II.2.1 Le POCIS HLB

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les POCIS utilisés sont de type « pharmaceutique », c'est-à-dire caractérisés par une phase réceptrice Oasis® HLB (taille de particules 30 µm, surface spécifique 810 m².g⁻¹, divinylbenzène N-vinyl-pyrrolidone, Waters, France).

II.2.1.1 Assemblage des POCIS HLB

Avant l'assemblage des POCIS au laboratoire, la première étape consiste à nettoyer la phase réceptrice Oasis® HLB. Cette phase est conditionnée sous forme de cartouche en polypropylène d'une contenance de 6 g. Son nettoyage est assuré *via* la percolation de 20 mL de méthanol (qualité HPLC, Biosolve SARL, France), puis son séchage sous un courant d'azote (environ 30 minutes). Lors de l'assemblage d'une série de POCIS, et pour chaque lot de phase préalablement nettoyé, des cartouches de « référence » sont préparées. Pour ce faire, 3 cartouches SPE (« Solid Phase Extraction ») vides de 3 mL munies de 2 frittés en polyéthylène (PE - Supelco - l'ensemble est préalablement annoté et taré) sont remplies avec environ 200 mg de phase propre. La masse exacte de phase introduite dans la cartouche est ensuite calculée. Ces cartouches de « référence » sont utilisées pour caractériser l'état de la phase pour chaque série de POCIS assemblée. En effet, la phase Oasis® HLB peut être contaminée ou altérée durant sa manipulation et/ou sa conservation au réfrigérateur. Il est donc nécessaire d'avoir ces cartouches (contrôle qualité) pour établir un état zéro de la phase. Une fois montées et pesées, ces cartouches sont stockées au congélateur (-18°C) jusqu'à l'étape d'extraction (ou élution). Enfin, celles-ci sont traitées en suivant exactement le même protocole d'extraction et d'analyse que les POCIS exposés en laboratoire ou sur le terrain.

Quelques jours avant leur exposition dans le milieu, les POCIS sont assemblés en laboratoire. Ceux-ci se composent d'environ 200 mg de phase Oasis® HLB (préalablement nettoyée), piégée entre deux membranes semi-perméables en PES (90 mm de diamètre, taille de pores de 0,1 µm, PALL, VWR, France), le tout maintenu par deux anneaux en acier inoxydable. La compression et l'étanchéité de l'ensemble sont assurées par 3 vis et écrous en inox (Figure 11 - section I.2.3).

II.2.1.2 Démontage des POCIS et récupération de la phase Oasis® HLB

Après exposition, les POCIS sont nettoyés délicatement (membranes PES fragiles) à l'eau ultrapure (EUP - système Synergy UV de Milipore, États-Unis) afin d'éliminer les particules présentes à la surface des membranes (ex. boue, biofilm). Ceux-ci sont ensuite emballés

individuellement dans de l'aluminium puis stockés verticalement pendant une nuit au réfrigérateur (4°C).

Ensuite, la phase Oasis® HLB contenue dans chaque POCIS est transférée, sous vide, dans une cartouche SPE de 3 mL munie de deux frittés en PE (l'ensemble est préalablement taré et annoté), fixée sur un dispositif Visiprep 12 ou 24 ports (Supelco). Le transfert de la phase est réalisé en considérant la membrane en PES comme un entonnoir, et en accompagnant la phase avec 5 mL d'EUP prélevés à la pipette jaugée (Figure 16).

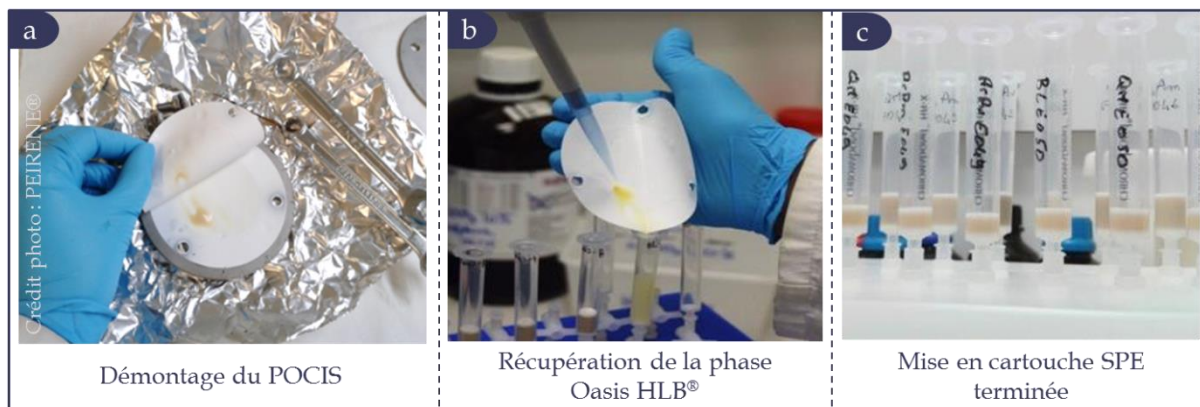


Figure 16 - Protocole illustré de la mise en cartouche de la phase Oasis® HLB contenue dans chaque POCIS exposé ; a) Démontage du POCIS, b) Rinçage des membranes et récupération de la phase dans des cartouches SPE de 3 mL, c) Mise en cartouche terminée ; Crédit photo : Laboratoire PEIRENE-Université de Limoges.

Les cartouches sont ensuite séchées sous un flux d'azote pendant 30 minutes, puis pesées de manière à déterminer la masse exacte de phase récupérée (nécessaire au calcul de concentration, Équation 7 – section I.2.4.1). Enfin, les cartouches sont conservées au congélateur (-18 °C) jusqu'à l'étape d'extraction.

II.2.1.3 Extraction des pesticides piégés dans la phase Oasis® HLB

L'étape d'extraction est réalisée selon le protocole développé par Lissalde et al. (2011), soit avec 3 mL de méthanol, suivis de 3 mL d'un mélange binaire méthanol/acétate d'éthyle [75/25] (v/v) (qualité HPLC, Biosolve, France). Les 6 mL d'extract sont ensuite évaporés à l'aide d'un évaporateur automatisé (Speedvac concentrator SAVANT SPD121P, Thermo Scientific), puis repris avec 1 mL d'acétonitrile (qualité HPLC, Biosolve, France).

Afin d'éviter les effets de matrice pouvant affecter l'analyse, et de manière à se situer dans la gamme de linéarité de la méthode analytique utilisée, chaque extrait de POCIS est dilué par 10. Ainsi, l'échantillon final est composé de 100 µL d'extract de POCIS concentré, de 890 µL d'EUP et de 10 µL d'une solution de 8 étalons internes à 1 mg.L⁻¹ : atrazine-d5, carbofuran-d3, DEA-d6, diuron-d6, méthomyl-d3, métolachlore-d6, pirimicarbe-d6 and

tébuconazole-d6 (Cluzeau Info Labo, CIL, France). Les échantillons ainsi préparés peuvent être conservés à -18°C jusqu'à l'étape d'analyse.

II.2.2 Les échantillons ponctuels d'eau

Les étapes de préparation et d'analyse d'échantillons d'eau ont été réalisées uniquement dans le cadre de prélèvements ponctuels effectués au cours de l'expérimentation en laboratoire (section II.3.1). Pour les prélèvements d'eau associés au volet terrain, ceux-ci ont été réalisés, préparés et analysés par les laboratoires accrédités et prestataires de l'agence de l'eau Adour-Garonne (c'est-à-dire le laboratoire des Pyrénées et des Landes (Mont de Marsan) et le laboratoire départemental de Haute-Garonne (Toulouse)).

Afin d'analyser les pesticides neutres présents dans les échantillons d'eau, une étape d'extraction et de purification en phase solide est réalisée (SPE). Cette étape est réalisée selon le protocole développé par Lissalde et al. (2011). Celui-ci comprend quatre étapes, qui sont : le conditionnement de la cartouche d'extraction pour activer les sites d'interactions ; la percolation de l'échantillon sur la cartouche pour retenir les composés ; le rinçage de la cartouche pour éliminer les impuretés faiblement adsorbées ; l'élution de la cartouche pour récupérer les composés d'intérêt.

L'extraction en phase solide des pesticides polaires neutres est réalisée à l'aide d'un dispositif Visiprep 12 ou 24 ports (Supelco) sur lequel sont installées des cartouches Chromabond HRX (Hydrophobic polystyrene-divinylbenzene copolymère, 60 mg, 3 mL, 85 µm – Macherey Nagel). Ces cartouches sont conditionnées avec 5 mL de méthanol, suivis de 5 mL d'EUP. Les échantillons d'eau (50 mL) sont filtrés sur filtre GF/F (taille de pores 0,7 µm, Whatman), puis ajustés à un pH de 7 avec de l'acide chlorhydrique à 0,1 M (HCl). À ces 50 mL sont ajoutés 10 µL d'un mélange de trois molécules deutérées à 10 mg.L⁻¹ (prométryne d6, simazine d5 et monuron d6), appelé « surrogates ». Cet ajout permet de vérifier que l'étape d'extraction s'est bien déroulée, et de corriger les données si ce n'est pas le cas.

Ensuite, les 50 mL d'échantillon sont percolés sur la cartouche, qui est ensuite rincée avec un mélange binaire EUP/méthanol [85/15] (v/v). Pour finir, les cartouches sont séchées sous un flux d'azote (environ 30 minutes) et peuvent être conservées à -18 °C jusqu'à l'étape d'élution.

Pour vérifier les performances de l'étape d'extraction, des eaux « dopées » sont préparées dans de l'eau d'Evian pour chaque série d'échantillons. Ici, 50 mL d'eau d'Evian sont dopées

à 0,08 et 0,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$ avec un mélange à 1 mg.L^{-1} contenant les pesticides étudiés (Annexe I). Ces solutions sont extraites de la même manière que les échantillons ponctuels.

L'étape d'élution est réalisée *via* 3 mL de méthanol, suivis de 3 mL d'un mélange binaire méthanol/acétate d'éthyle [75/25] (v/v) . Aux 6 mL d'extrait obtenus sont ajoutés 10 μL d'une solution d'étalons internes (cf. section II.2.1.3). Les 6 mL d'extrait sont ensuite évaporés à l'aide d'un évaporateur automatisé (Speedvac concentrator SAVANT SPD121P, Thermo Scientific), puis repris avec 1 mL d'un mélange binaire EUP/acétonitrile [90/10] (v/v) . Les échantillons ainsi préparés peuvent être conservés à -18°C jusqu'à l'étape d'analyse.

II.3 Exposition des POCIS

II.3.1 Exposition en laboratoire

II.3.1.1 Présentation du dispositif

L'exposition des POCIS en laboratoire est réalisée dans des conditions contrôlées sur une durée de 14 jours, grâce à un dispositif en microcosmes inspiré par Fauvelle et al. (2014). Ce dispositif est composé de cinq cuves contenant 120 L d'eau de ville (Annexe II – composition de l'eau), dopée à des niveaux de concentration en pesticides (c'est-à-dire 12 composés – Table 1, section III.2.2.2) différents en fonction de leur usage. L'homogénéisation des différents milieux est accomplie *via* des pompes immergées alimentant des rampes de diffusion, permettant ainsi l'exposition des POCIS HLB à un courant de 3 à 6 cm.s^{-1} (Fig. S 1 - section III.2.5).

Deux aquariums ont permis l'exposition des POCIS HLB à une concentration en pesticides stable pendant la première et la deuxième semaine d'expérimentation. Ces deux aquariums sont dopés initialement à 1 et 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivement. Pour assurer un niveau de concentration stable dans ces deux cuves (A et E, Figure 17), un taux de renouvellement de 25 % par jour du volume total d'eau est appliqué à l'aide d'une pompe péristaltique (30 L.j^{-1}). Pour compenser l'apport d'eau de ville propre, un pousse seringue est utilisé afin d'apporter des contaminants en continu dans le milieu (solution de dopage à 10 mg.L^{-1} , débit de 3 mL.j^{-1}).

Les trois autres aquariums ne disposent pas d'un système de dopage en continu, car ceux-ci sont utilisés pour l'exposition des POCIS à des pics de contamination d'intensité et de durée variable. Ces trois cuves (notées B, C et D - Figure 17) et contenant également 120 L d'eau de ville, sont dopées à trois niveaux de concentration différents (c'est-à-dire B : 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$; C : 40 $\mu\text{g.L}^{-1}$; D : 60 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Enfin, pendant l'immersion des POCIS dans les différentes

cuves, ceux-ci sont exposés verticalement, à environ 50 cm des rampes de diffusion. La Figure 17 permet de résumer le dispositif mis en place dans le cadre de cette expérimentation en laboratoire. De plus, des photos du dispositif sont disponibles dans le Chapitre III, section III.2.5.

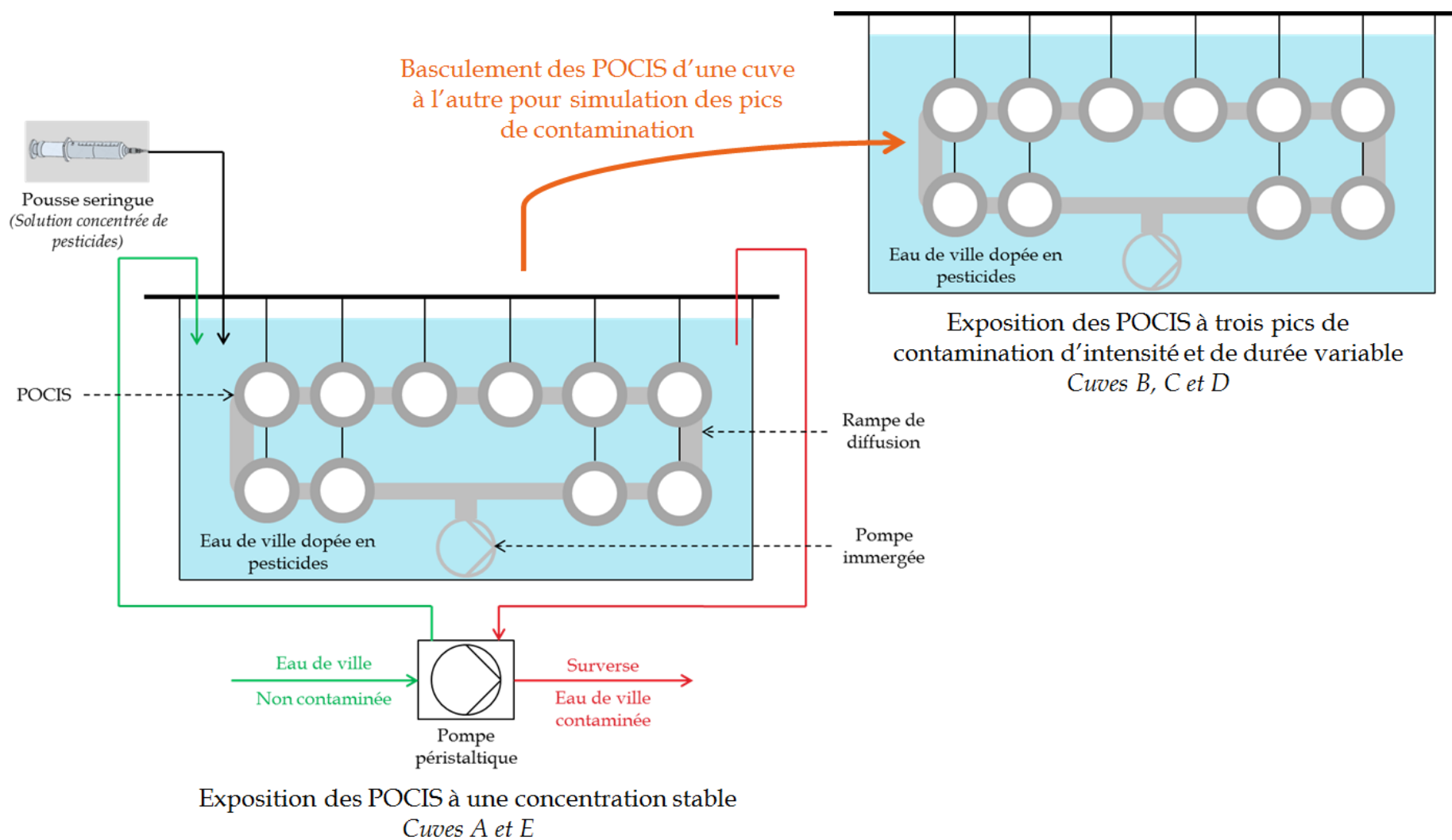


Figure 17 - Schéma du dispositif utilisé pour l'expérimentation en laboratoire

II.3.1.2 Plan d'échantillonnage

Pour cette expérimentation en laboratoire, 15 POCIS HLB sont préparés comme présenté dans la section II.2.1. Des POCIS « blancs » sont utilisés comme référence. Ceux-ci ne sont pas exposés dans les cuves et sont utilisés afin de contrôler l'apparition d'éventuelles contaminations lors de la préparation des dispositifs avant exposition. Les prélèvements ponctuels d'eau sont réalisés tous les deux jours (environ), et en début, milieu et fin de chaque pic de contamination, afin d'avoir un suivi des niveaux de contamination auxquels sont exposés les POCIS. Les POCIS sont retirés par triplicat à différents temps d'exposition. La Figure 18 résume le plan d'échantillonnage mis en place.

II.3.2 Exposition sur le terrain

II.3.2.1 La zone d'étude : le bassin Adour-Garonne

II.3.2.1.1 Présentation générale

Le bassin hydrographique Adour-Garonne est situé dans le Sud-Ouest de la France et couvre un cinquième du territoire avec une superficie totale de 117 650 km². Caractérisé par un découpage naturel par la « ligne de partage des eaux » entre les bassins méditerranéen et atlantique, celui-ci compte 116 817 km de cours d'eau, dont un grand fleuve (la Garonne), une frange littorale de 630 km ainsi que d'importantes ressources en eaux souterraines. De plus, ce bassin dispose de deux massifs montagneux : les Pyrénées et le Massif central.

Suite à la réforme des régions en date du 1^{er} janvier 2016, le bassin Adour-Garonne couvre une grande partie des régions Nouvelle Aquitaine et Occitanie, ainsi qu'une partie de l'Auvergne-Rhône-Alpes. En termes de population, ce bassin dispose de 7 000 000 habitants, avec un caractère rural prononcé puisque 30 % de la population vivent en habitat dispersé. Celui-ci couvre 6917 communes, 35 villes de plus de 20 000 habitants (28 % de la population) et deux grandes communautés urbaines (métropoles) : Toulouse et Bordeaux, qui représentent chacune environ 750 000 habitants.

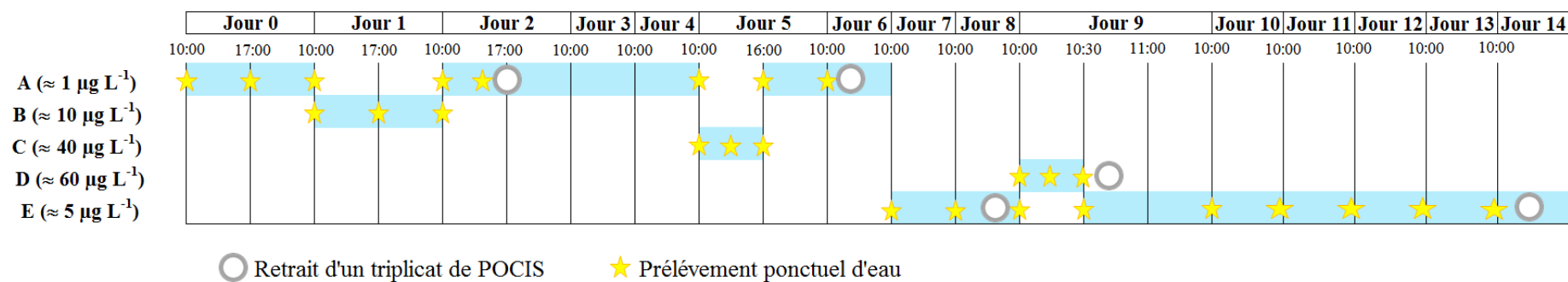


Figure 18 - Date d'exposition des POCIS dans les différentes cuves (zone bleue) ; date de retrait des triplicats de POCIS et des échantillons ponctuels d'eau

Concernant les conditions climatiques, la majorité du bassin dispose d'un climat océanique doux et humide caractéristique de l'influence atlantique (Sud-Ouest du bassin). La zone Est est influencée par un climat continental plus sec et d'amplitudes thermiques plus variables d'une saison à l'autre. Enfin, la zone Sud-Est est influencée par un climat méditerranéen plus tempéré, caractérisé par des étés chauds et secs et des hivers doux et humides expliqués par la présence de montagnes. La Figure 19 ci-dessous présente le cumul des précipitations de Novembre 2015 à Octobre 2016.

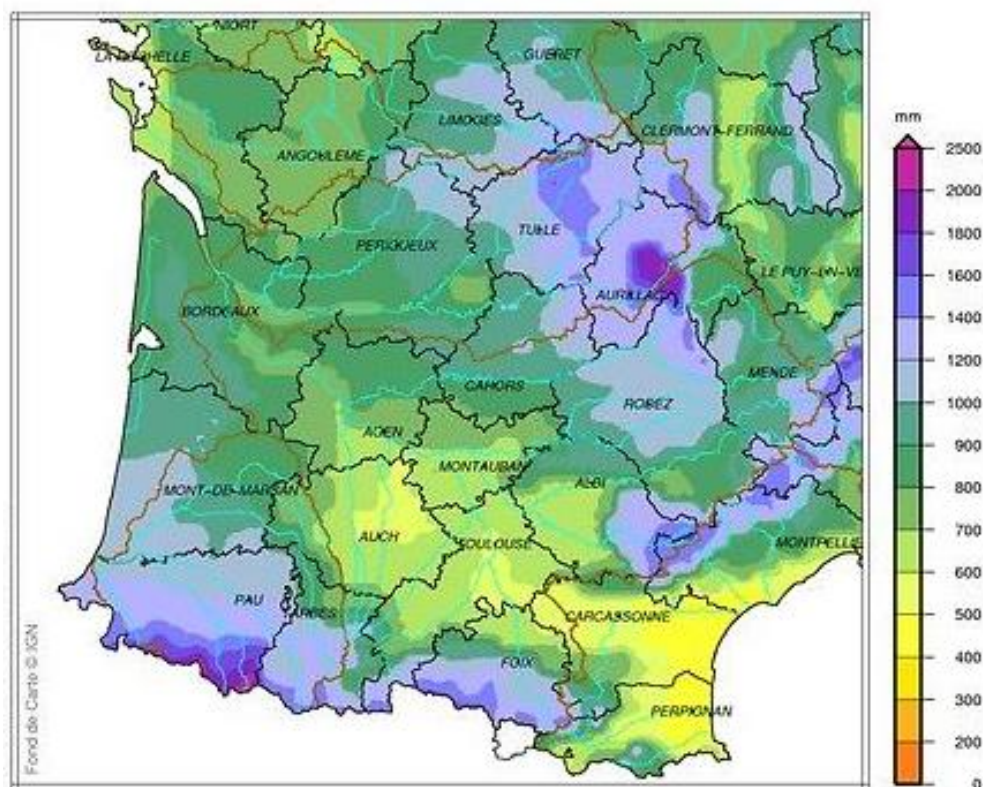


Figure 19 – Cumul des précipitations observées sur l'année hydrologique 2016 (du 01/11/2015 au 31/10/2016), données issues de la Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement (DREAL) Occitanie²

La pluviométrie est caractéristique du bassin avec des cumuls annuels dépassant 1000 mm dans la zone Sud-Ouest et sur les reliefs bordant le massif central. À l'inverse, la zone Sud-Est présente un cumul inférieur à 650 mm.

En termes d'occupation du sol, 55 % des surfaces du bassin Adour-Garonne sont associées à la présence de zones agricoles (grandes cultures, vignes, vergers...) et 40 % à celle de zones forestières, comme en témoigne la Figure 20 (basée sur les données européennes d'occupation des sols « Corine Land Cover » - CLC - de 2012). Les 5 % restants se

² <http://www.donnees.midi-pyrenees.developpement-durable.gouv.fr> (Consulté le 04/09/2018)

répartissent entre les territoires artificialisés (ex. zones urbaines, industrielles...), les zones humides (ex. marais...) et les surfaces en eaux (ex. lacs...).

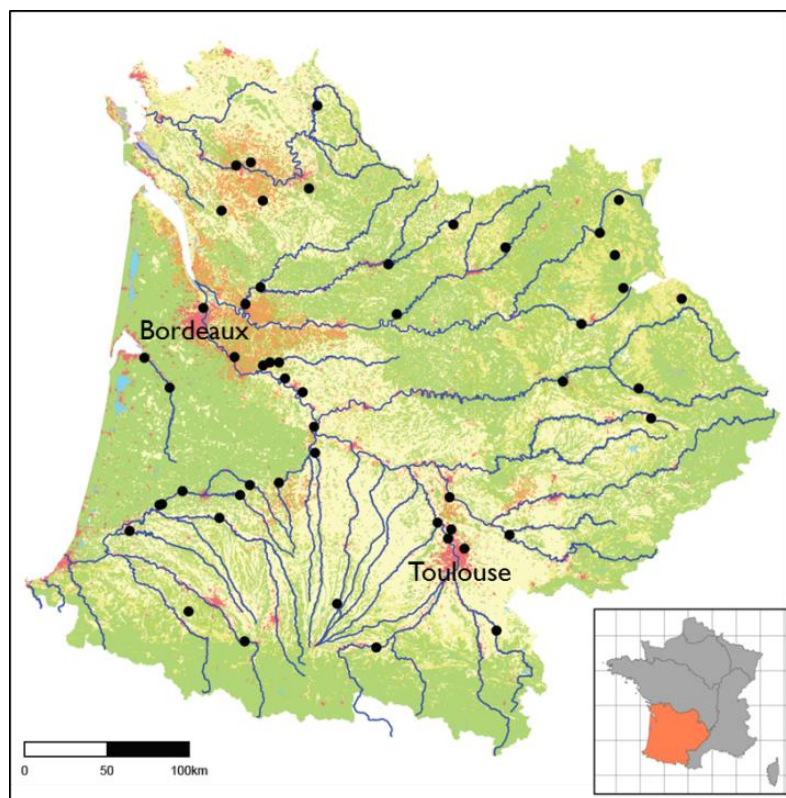


Figure 20 - Projection cartographique du bassin hydrographique Adour-Garonne et de l'occupation du sol basée sur le CLC 2012 ; jaune : zones agricoles (grandes cultures) ; orange : vignes ; vert : forêts et milieux semi-naturels ; vert clair : prairies ; rouge : territoires artificialisés ; ligne bleue continue : principaux cours d'eau ; points noirs : 51 sites échantillonnés

II.3.2.1.2 Evaluation de la pression « phytosanitaire » sur le bassin Adour-Garonne

Les informations présentées dans cette sous-partie sont issues du document de synthèse rédigé récemment par l'OIEau (Office International de l'Eau) et l'Ineris (Institut national de l'environnement industriel et des risques) qui vise à dresser un bilan du suivi des phytosanitaires dans les eaux de 2005 à 2015 sur le bassin Adour-Garonne (Gréaud et al., 2018). Ce projet de thèse ayant été réalisé sur l'année 2016, ces informations permettent de faire une rétrospective synthétique des évolutions en termes de suivi des phytosanitaires sur les années antérieures, et l'état des masses d'eau du bassin vis-à-vis de quelques substances d'intérêt.

Comme mentionné dans la sous-section précédente, la diversité d'occupations du sol présente sur l'ensemble du bassin Adour-Garonne implique une pression « phytosanitaire » variable liée à l'utilisation de ces substances en usage agricole ou non (ex. administrations publiques et particuliers). De par la vocation agricole affirmée du bassin Adour-Garonne, et

notamment la présence d'une part importante de grandes cultures et dans une moindre mesure de vignes, le secteur agricole va contribuer majoritairement à ces pressions. En effet, à lui seul il représente environ 10 000 tonnes de substances vendues chaque année sur le bassin, avec plus d'un tiers correspondant aux herbicides (données issues de la BNV-d). Bien que ce secteur soit l'origine prépondérante de ces pressions, les usages non agricoles ne sont toutefois pas à négliger, car ils peuvent avoir des impacts locaux marqués, du fait de surdoses employées ou du traitement de surfaces sensibles au ruissellement, par exemple.

Dans ce contexte de forte pression « phytosanitaire », et compte tenu des risques associés à la présence de ceux-ci dans les eaux superficielles, l'Agence de l'eau Adour-Garonne a mis en place, depuis 1997, un plan de suivi spécifique à ces substances dans les eaux du bassin (eaux souterraines également, mais non abordées dans ce manuscrit). Depuis son lancement, ce réseau de surveillance n'a cessé d'être optimisé et de s'agrandir que ce soit en termes de stations suivies, de molécules recherchées ou du nombre de prélèvements ponctuels réalisés. En 1997, 32 stations étaient suivies pour une vingtaine de molécules avec cinq prélèvements par an. Aujourd'hui, 249 stations sont suivies pour un panel de 240 molécules, à une fréquence de six prélèvements par an. Ce plan de suivi « phytosanitaire » est également complété par des réseaux départementaux et par ceux mis en place dans le cadre de la DCE. Ainsi sur la période de 2005 à 2015 investiguée dans le document de synthèse de Gréaud et al. (2018), le jeu de données extrait couvre plus de 1000 stations en eaux superficielles, avec un total de 266 molécules suivies. Il est à noter que la répartition géographique des suivis dépend de la substance, en effet chacune n'est pas recherchée sur chaque station. La Figure 21 ci-dessous, présente la répartition (en %) du nombre de substances suivies sur le bassin entre 2005 et 2015 en fonction de leur principal mode d'action.

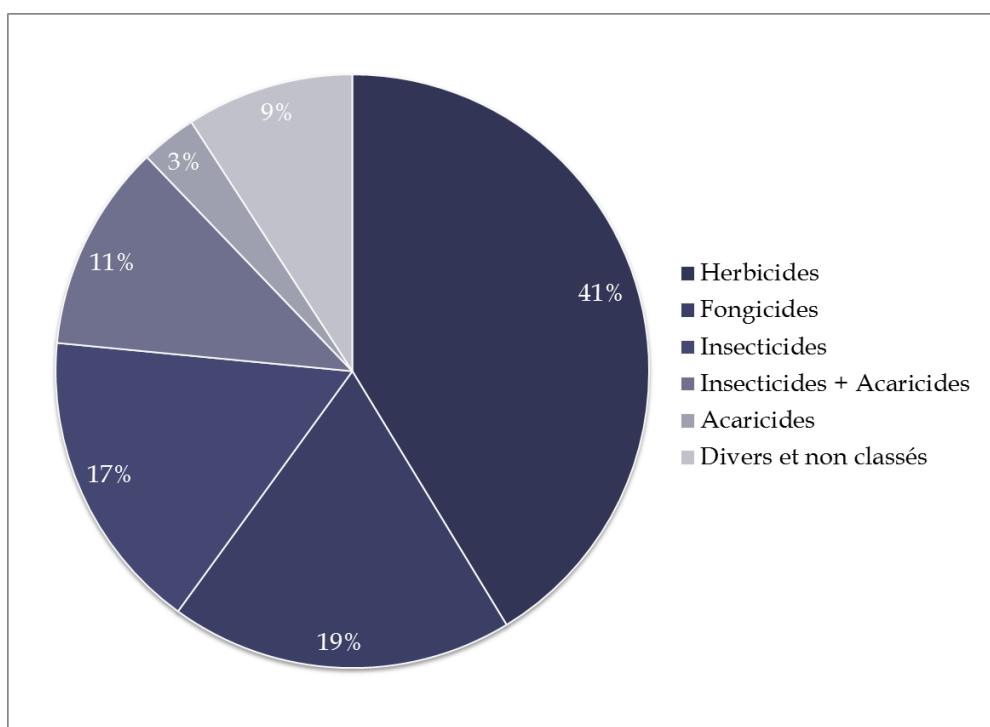


Figure 21 - Répartition (en %) du nombre de substances suivies dans les eaux superficielles du bassin Adour-Garonne de 2005 à 2015, classement en fonction de leur mode d'action (Gréaud et al., 2018).

Sur les 266 substances recherchées, seulement 142 disposent de chiffres de ventes dans la BNV-d. Pour celles-ci, la somme annuelle varie de 5800 à 8400 tonnes en fonction des années. Ces variations annuelles s'expliquent par des besoins qui dépendent des usages agricoles, des plantes cultivées, des conditions climatiques et des pressions parasitaires.

Pour chacune de ces substances, des projections graphiques représentant l'évolution des taux de quantification obtenus en fonction des ventes enregistrées dans la BNV-d ont été réalisées (données de 2008 à 2015). En Figure 22 sont disponibles les exemples du linuron (herbicide) et du tébuconazole (fongicide), deux substances toujours utilisées actuellement, et investiguées dans cette thèse. Dans l'ensemble, ces représentations ont montré des évolutions contrastées en fonction des substances, avec pour certaines une corrélation directe entre tonnages vendus et taux de quantification (cas du linuron), et pour d'autre une corrélation moins marquée qui pourrait être expliquée, dans le cas d'une diminution des quantifications (cas du tébuconazole), par une amélioration des pratiques.

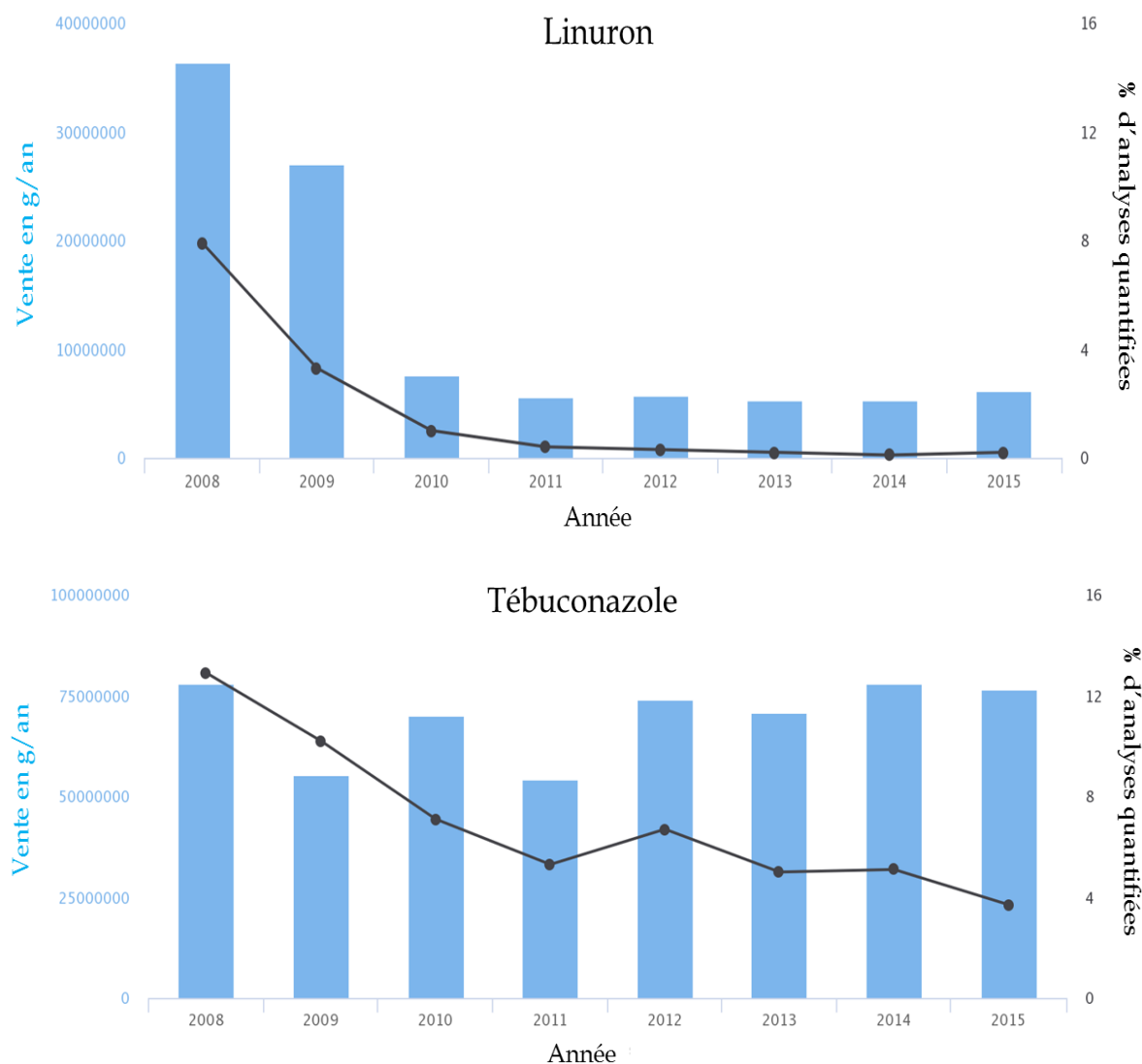


Figure 22 - Chiffres de vente du linuron et du tébuconazole par an (histogramme bleu – issus de la BNV-d) et taux de quantifications mesurées dans les prélèvements ponctuels pour les eaux superficielles (ligne noire) sur la période de 2008-2015 (représentations graphiques extraite du site de l'OIEau : <https://dev.oieau.fr/ag-pesticides/>).

Enfin, de manière à mettre en évidence les zones les plus contaminées et à risque, des représentations synthétiques des taux de quantification obtenus dans les eaux superficielles *via* les prélèvements ponctuels effectués sur l'ensemble du bassin de 2009 à 2015 ont été réalisées pour chaque substance. En Figure 23, sont disponibles trois exemples de substances (toujours commercialisées) associées aux trois modes d'action principaux (herbicide, fongicide et insecticide) et également investiguées pendant ces travaux de thèse.

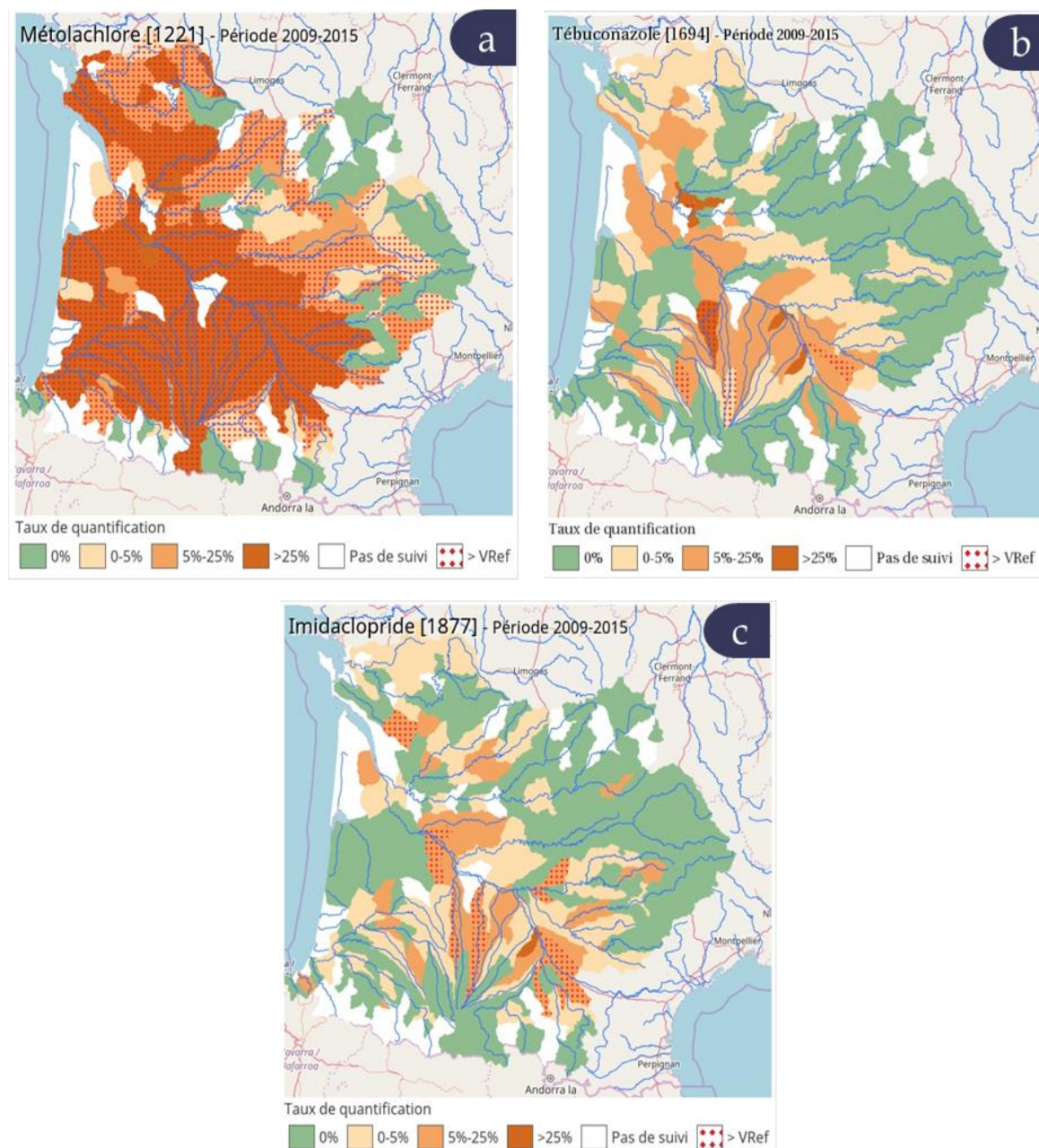


Figure 23 - Projection cartographique des taux de quantification mesurés par prélèvements ponctuels de 2009 à 2015 pour : a) le métolachlore (herbicide), b) le tébuconazole (fongicide) et c) l'imidaclopride (insecticide).

Finalement, ces figures permettent également de voir rapidement où un effort d'échantillonnage doit être fait et où celui-ci peut être réduit, ce qui permettra par la suite d'améliorer le plan d'échantillonnage préexistant.

II.3.2.1.3 Les sites étudiés

Pour répondre aux objectifs du volet « terrain » de ce projet de thèse, 51 sites d'étude répartis sur l'ensemble du bassin hydrographique Adour-Garonne ont été sélectionnés avec le concours de l'AEAG et du laboratoire universitaire PEIRENE (Limoges). La projection spatiale de ces sites est disponible en Figure 20. Les stations sélectionnées pour ces travaux de thèse se sont avérées cohérentes, avec les conclusions de l'étude de Gréaud et al. (2018) réalisées ultérieurement.

Le premier critère de sélection était l'appartenance de chacun de ces sites aux réseaux de suivi de la qualité des eaux superficielles mis en place par l'AEAG. En effet, l'objectif était d'avoir accès à la base de données « ponctuels » pouvant être comparée avec celle obtenue *via* le déploiement des POCIS HLB. Ainsi, les 51 sites sélectionnés sont suivis dans le cadre du réseau « phytosanitaires ». De plus, ceux-ci sont également répartis dans d'autres réseaux, de la manière suivante :

- 28 dans le réseau de contrôle de surveillance (RCS),
- 12 dans le réseau de contrôle opérationnel (RCO),
- 7 dans le réseau de référence pérenne (RRP),
- 3 dans le réseau complémentaire agence (RCA), et
- 1 dans le réseau complémentaire départemental (RCD).

Le second critère de sélection appliqué correspondait aux pressions phytosanitaires avérées associées au site. En ce sens, les données issues de l'état des lieux de 2013 effectué par l'AEAG ont été expertisées de manière à sélectionner les sites d'intérêt (données disponibles sur le site du « Système d'Information sur l'Eau du bassin Adour-Garonne » - SIEAG). Dans cette expertise, pour chaque site le nombre de molécules quantifiées et la somme des concentrations mesurées ont été répertoriés lorsque les informations étaient disponibles (site parfois non suivi en 2013). Ces informations sont disponibles en Annexe III. Finalement, cette démarche a permis la sélection de sites possédant des profils de contamination différents (c'est-à-dire pression « phytosanitaire » forte, moyenne, faible).

Au-delà du profil de contamination, les 51 sites sélectionnés présentent également des caractéristiques différentes, aussi bien en termes d'occupation des sols que de pratiques culturales. Le bassin versant (BV) hydrologique associé au site a été déterminé ainsi que sa superficie, à l'aide de l'outil GRASS du logiciel QGIS (version Las Palmas 2.18). La fonction « *r water outlet* » a été utilisée pour déterminer ce bassin versant à l'aide des coordonnées

d'exutoire et du modèle numérique de terrain (MNT). Un exemple est disponible en Figure 24. Ensuite, pour chaque sous bassin versant les pourcentages d'occupation du sol ont été calculés à partir du CLC 2012, selon la surface qui lui était associée. Pour les territoires agricoles, le niveau 3 a été appliqué afin de différencier les zones viticoles, les vergers/petit fruits et les prairies à usage agricole des cultures céréalières et maraichères (Figure 24), du fait d'utilisations potentielles de pesticides différentes.

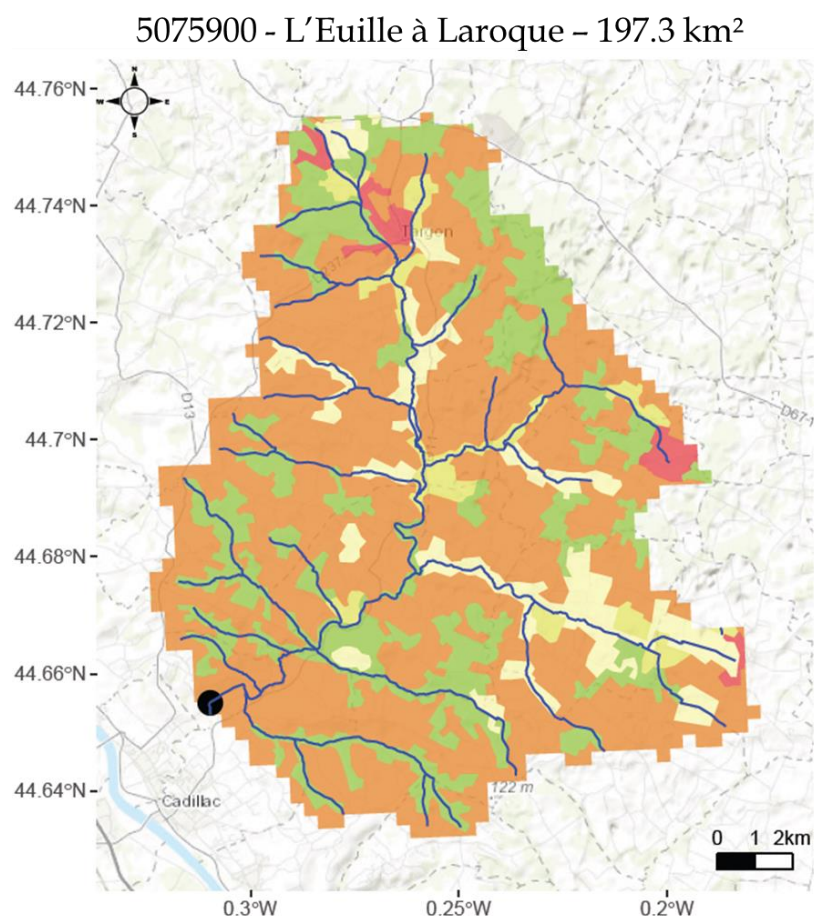


Figure 24 - Exemple du site 5075900 situé sur le ruisseau de l'Euille à Laroque (Gironde); Superficie du bassin versant : 197.3 km²; bleu : réseau hydrographique ; point noir : localisation du site échantillonné ; Occupation du sol basée sur CLC 2012, avec jaune : zones agricoles (grandes cultures) ; orange : vignes ; vert : forêts et milieux semi-naturels ; vert clair : prairies ; rouge : territoires artificialisés.

Les différents niveaux de CLC 2012 utilisés sont disponibles dans la Figure 25, ci-dessous :

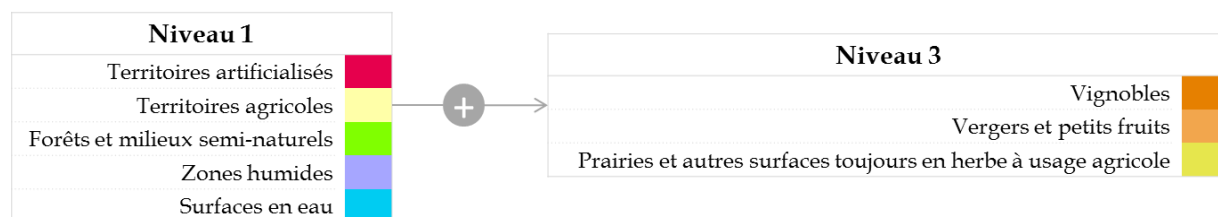


Figure 25 - Niveaux du CLC 2012 appliqués pour établir le profil d'occupation du sol de chaque sous bassin versant associé aux sites échantillonnés.

Pour avoir plus de détails sur ce que comprend chaque groupe du niveau 1, la nomenclature officielle du CLC 2012 au niveau 3 est disponible en Annexe IV. Il découle de cette démarche, la répartition des 51 sites en fonction de leur occupation du sol majoritaires, à savoir :

- ▮ 24 sites sont dominés par la présence de zones agricoles (céréales, oléagineux, cultures maraichères...),
- ▮ 21 sites sont dominés par la présence de forêts et milieux semi-naturels,
- ▮ 3 sites sont dominés par la présence de vignes,
- ▮ 3 sites sont dominés par la présence de prairies.

Cette répartition basée sur le pourcentage d'occupation du sol majoritaire est à relativiser dans certains cas, car la surface du bassin versant peut être très variable en fonction du site concerné (ex. 5 km² à 71 646 km² pour les sites n°5068890 et 5104000, respectivement). Cela peut donc entraîner une discordance entre la part dominante de l'occupation du sol du bassin versant et celle à proximité du site. Pour exemple, dans notre sélection, aucun site ne présente une occupation du sol dominée par la présence de territoires artificialisés (ex. zones urbaines), malgré leur proximité avec les métropoles Bordelaise et Toulousaine. De plus, dans certains cas, cette occupation du sol présente des pourcentages très proches entre zones agricoles et les autres classes du niveau 1. Le Tableau 2 regroupe les caractéristiques de chaque site (nom, code station, localisation), les superficies de bassins versants associés, ainsi que le récapitulatif des pourcentages d'occupation du sol associés. Ces approches ont été développées en collaboration avec Sébastien Boutry, biostatisticien au sein du centre Irstea.

Tableau 2 - 51 stations sélectionnées pour l'étude avec le code, le nom du cours d'eau, les coordonnées spatiales et les pourcentages d'occupation du sol déterminés avec le CLC 2012.

Code station	Nom du cours d'eau/station	Préleveur	Coordonnées spatiales (Lambert 93)		Superficie du bassin versant (km ²)	Occupation du sol (en % - CLC 2012) calculée sur le BV associé à chaque site					
			X	Y		Territoires artificialisés	Territoires agricoles	Vignobles	Vergers/Petits fruits	Prairies à usage agricole	Forêts et milieux semi-naturels
5008000	La Seugne à St-Germain de Lusignan	PEIRENE	429784,7	6489387,3	369	2%	76%	8%	0%	2%	13%
5011600	Le Beau à Saint-Médard	PEIRENE	454905,0	6495184,8	219	3%	74%	5%	0%	1%	17%
5012000	L'Antenne à Javrezac	PEIRENE	438867,0	6516738,1	338	3%	65%	21%	0%	2%	9%
5013150	Le Tourtrat au niveau de Reparsac	PEIRENE	447895,1	6518717,0	28	3%	64%	24%	0%	0%	8%
5015320	Les Eaux-Clares à Puymyerle	PEIRENE	483035,9	6502550,6	473	0%	33%	0%	0%	13%	54%
5023100	La Lizonne en aval de Bioussac	PEIRENE	488324,5	6553063,0	132	0%	67%	0%	0%	7%	26%
5042000	L'Auvézère au Pont Rognac	PEIRENE	531347,9	6456685,3	4885	1%	41%	0%	0%	22%	35%
5042085	Le Ruisseau d'Arnac à Arnac Pompadour	PEIRENE	570884,2	6481099,9	2188	8%	14%	0%	0%	65%	13%
5049000	La Vézère à Le Bugue	PEIRENE	536438,1	6426407,2	1824	3%	26%	0%	1%	27%	43%
5054600	La Solane en aval de Naves	PEIRENE	602501,6	6466987,6	224	6%	33%	0%	0%	31%	31%
5064000	La Cère à Sansac	PEIRENE	648706,3	6420537,4	357	6%	22%	0%	0%	33%	39%

Code station	Nom du cours d'eau/station	Préleveur	Coordonnées spatiales (Lambert 93)		Superficie du bassin versant (km ²)	Occupation du sol (en % - CLC 2012) calculée sur le BV associé à chaque site					
			X	Y		Territoires artificialisés	Territoires agricoles	Vignobles	Vergers/Petits fruits	Prairies à usage agricole	Forêts et milieux semi-naturels
5065500	La Jordanne en amont de Mandailles-St-Julien	PEIRENE	674042,7	6442310,1	1850	0%	1%	0%	0%	19%	80%
5068640	La Sumène en amont de Valette	PEIRENE	669037,1	6462491,6	3831	0%	9%	0%	0%	27%	62%
5068890	La Rhue à St-Thomas	PEIRENE	659900,0	6475859,3	5	1%	6%	0%	0%	40%	52%
5071300	La Mortagne en amont de Tauves	PEIRENE	671442,7	6495941,2	2076	1%	6%	0%	0%	84%	10%
5097000	Le Lander en aval de St-Flour	PEIRENE	709672,4	6435784,5	604	3%	26%	0%	0%	60%	10%
5028110	La Barbanne à Libourne	Irstea	444507,5	6432559,5	924	1%	5%	82%	0%	10%	3%
5030000	La Dronne à Coutras	Irstea	453482,6	6442788,0	5857	2%	57%	0%	0%	6%	34%
5075900	L'Euille à Laroque	Irstea	437679,4	6400615,7	n.d	2%	10%	62%	0%	4%	22%
5078900	Le Vignague à Morizès	Irstea	455126,7	6395188,0	197	1%	15%	58%	1%	9%	16%
5079100	Le Dropt à Loubens	Irstea	459458,9	6397156,3	195	1%	74%	5%	0%	6%	13%
5079200	L'Andouille au niveau de Roquebrune	Irstea	464949,2	6397352,7	2345	0%	69%	12%	0%	2%	17%
5080960	La Gupie	Irstea	468541,1	6387246,9	67	1%	81%	2%	1%	2%	15%
5083300	Le Trec à Longueville	Irstea	479203,8	6378802,0	219	2%	87%	0%	0%	2%	7%

Code station	Nom du cours d'eau/station	Préleveur	Coordonnées spatiales (Lambert 93)		Superficie du bassin versant (km ²)	Occupation du sol (en % - CLC 2012) calculée sur le BV associé à chaque site					
			X	Y		Territoires artificialisés	Territoires agricoles	Vignobles	Vergers/Petits fruits	Prairies à usage agricole	Forêts et milieux semi-naturels
5104000	La Garonne en amont du Lot	Irstea	486212,1	6358047,4	334	3%	52%	1%	0%	9%	33%
5107000	La Grande Baise à Bapaume	Irstea	486913,1	6342306,3	71646	2%	81%	0%	0%	6%	10%
5191000	La Leyre à Lamothe	Irstea	383133,3	6399939,0	2523	2%	14%	0%	0%	0%	84%
5191900	La Leyre à Belin Beliet	Irstea	398433,1	6381859,1	3583	1%	17%	0%	1%	0%	82%
5219000	Le Luy à Saint-Pandélon	Irstea	374107,0	6294743,8	2741	3%	70%	0%	0%	8%	19%
5224100	Le Retjons à Tartas	Irstea	392108,0	6310637,6	2166	3%	18%	0%	0%	0%	79%
5225100	La Midouze à Tartas	Irstea	393870,7	6311290,5	257	2%	34%	2%	0%	3%	58%
5226000	La Midouze à Campagne	Irstea	406129,6	6318889,9	5711	2%	36%	3%	1%	3%	55%
5073800	La Jalle de Blanquefort	Irstea	419052,8	6430162,1	4770	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
5093550	Le Riou Mort en aval de Viviez	AEAG	637384,7	6385456,0	369	7%	28%	0%	0%	32%	33%
5099170	La Boralde Flaujaguère en amont d'Espalion	AEAG	683487,0	6381272,0	219	0%	3%	0%	0%	45%	52%
5106850	La Gélise en amont du Rimbez	AEAG	464841,1	6323918,6	338	2%	56%	17%	0%	9%	15%
5115550	La Gèze à Castelnau Magnoac	AEAG	500045,7	6250690,1	28	1%	71%	0%	0%	6%	16%

Code station	Nom du cours d'eau/station	Préleveur	Coordonnées spatiales (Lambert 93)		Superficie du bassin versant (km ²)	Occupation du sol (en % - CLC 2012) calculée sur le BV associé à chaque site					
			X	Y		Territoires artificialisés	Territoires agricoles	Vignobles	Vergers/Petits fruits	Prairies à usage agricole	Forêts et milieux semi-naturels
5128000	L'Aveyron à Lugans	AEAG	691124,0	6363090,1	473	2%	29%	0%	0%	34%	35%
5129150	Le Rieu Tort à Labastide St Pierre	AEAG	568522,1	6315269,1	132	5%	49%	35%	0%	1%	8%
5134000	L'Agout à Ambrès	AEAG	605081,5	6292402,3	4885	3%	36%	0%	0%	17%	44%
5155000	La Save à Grenade	AEAG	561197,9	6299826,1	2188	2%	81%	0%	0%	8%	10%
5156950	L'Hers mort au niveau de St-Sauveur	AEAG	569550,9	6295940,4	1824	12%	82%	0%	0%	2%	3%
5157100	La Sausse à Toulouse	AEAG	577655,0	6284258,9	224	12%	84%	0%	0%	0%	4%
5158700	L'Aussonnelle à Seilh	AEAG	567642,2	6289984,5	357	21%	60%	0%	0%	1%	18%
5167008	Le Grand Hers en amont de la Vixiège	AEAG	597178,2	6234242,1	1850	2%	27%	0%	0%	12%	58%
5181000	La Garonne à Labarthe Inard	AEAG	524136,7	6224093,7	3831	3%	11%	0%	0%	8%	78%
5211550	Le Luzoué à Monein	AEAG	409969,3	6245768,1	5	0%	22%	0%	0%	20%	58%
5216210	Le Gave de Pau à Rieulhes	AEAG	444054,9	6227685,3	2076	2%	3%	0%	0%	7%	87%
5228280	La Douze à Mauvezin d'Armagnac	AEAG	447200,0	6322582,7	604	0%	63%	10%	0%	9%	17%
5229100	Le Midour à Lannemaignan	AEAG	441241,3	6316675,0	924	1%	65%	7%	0%	11%	16%
5231370	L'Adour à Bordères	AEAG	428778,1	6302672,8	5857	4%	55%	0%	0%	10%	31%

II.3.3 Conditions et techniques de déploiement *in situ*

Lors de l'étape de déploiement *in situ*, les POCIS HLB sont exposés en duplicat dans des pochettes grillagées conçues au sein des laboratoires Irstea et PEIRENE (Figure 26a).



Figure 26 – (a) Duplicat de POCIS HLB introduit dans les pochettes grillagées utilisées pour leur déploiement sur le terrain ; Cages ajourées en inox (b) ou en plastique (c) couramment utilisées pour protéger les POCIS lors de leur déploiement *in situ* (Bailly, 2013; Poulier, 2014).

Du fait de la fragilité des membranes en PES et de la présence de corps étrangers (ex. débris végétaux) dans les eaux superficielles pouvant les endommager, il était nécessaire de protéger les POCIS. Dans la plupart des études de terrain, des cages protectrices (en inox ou plastique - Figure 26) sont utilisées pour protéger les POCIS, seulement cette technique de protection présente plusieurs limites, à savoir :

- ▮ L'encombrement des ouvertures par des débris entraînant une atténuation de la vitesse du courant et ainsi une perturbation des cinétiques d'accumulation,
- ▮ La taille du dispositif qui peut être problématique lorsque le niveau de l'eau est bas (ex. petit ruisseau, ou période d'étiage), et ne permettant pas l'immersion totale des POCIS.

Ces limites ont déjà été relevées lors de travaux réalisés dans des réseaux d'assainissement (soumis à une forte pression en MES) par Bailly (2013) et Dufour (2017), ainsi que pour l'échantillonnage des eaux superficielles par Poulier (2014). Pour répondre à ces limites, le déploiement en filet de protection (Figure 26a) a donc été préféré.

Ensuite, le choix de déployer les POCIS en duplicat était uniquement sécuritaire. En effet, malgré le filet de protection, l'endommagement du POCIS n'était pas à un niveau de risque zéro. Lors de la récupération et du traitement en laboratoire, si les deux POCIS déployés étaient intacts, seul l'un d'eux allait au bout du processus de préparation et d'analyse, l'autre étant conservé à -18°C pour d'éventuelles vérifications.

Au-delà de ce premier aspect pratique, une réflexion a été nécessaire pour évaluer la technique de déploiement à utiliser. Ce choix s'est fait en fonction de plusieurs critères tels que la physionomie du cours d'eau, son accessibilité ou encore la visibilité du dispositif depuis les berges. Ainsi, sur l'ensemble des campagnes de déploiement terrain réalisées pendant ces travaux de thèse, trois techniques de déploiement différentes ont été mises en place. Celles-ci sont résumées et illustrées dans la Figure 27 ci-dessous :

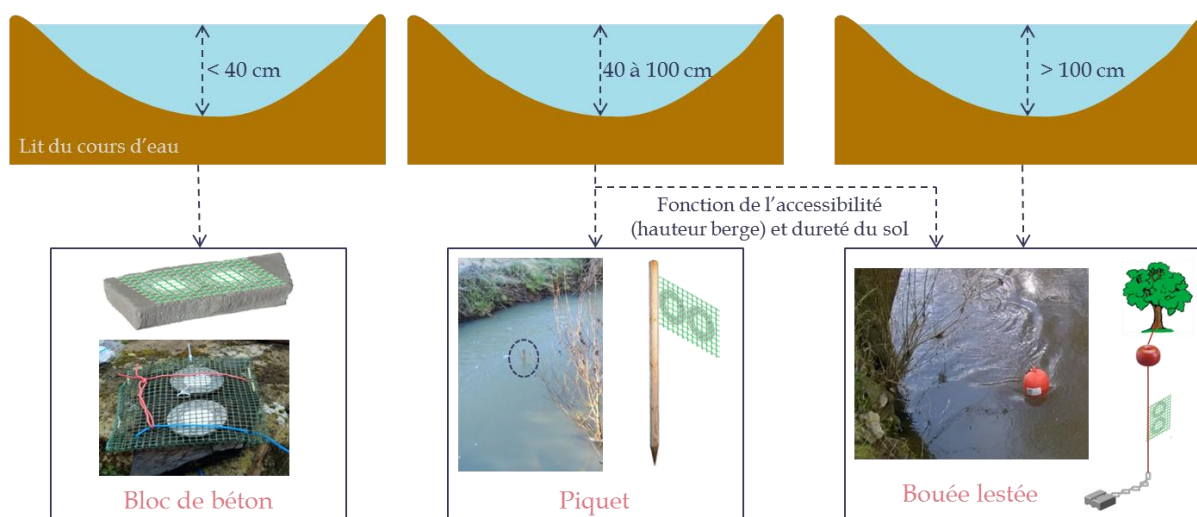


Figure 27 – Résumé illustré des trois techniques de déploiement utilisées in situ et sélectionnées en fonction de la physionomie du cours d'eau

Deux techniques de déploiement sur trois impliquent une fixation « en drapeau » parallèle au courant. Seul le déploiement en filet sur plot de béton diffère avec une fixation perpendiculaire au courant. Dans une étude réalisée par Lissalde et al. (2014), il a été démontré que la position des POCIS par rapport au courant n'influçait pas la cinétique d'accumulation des pesticides dans la phase réceptrice du POCIS. En fonction de la période d'échantillonnage, les techniques de déploiement ont pu être réadaptées aux caractéristiques du cours d'eau (ex. niveau d'eau plus bas en été, période de crue...).

Les POCIS sont exposés pendant 14 jours dans le milieu, durée généralement appliquée. Afin de contrôler les éventuelles contaminations pendant le déploiement, le transport et le traitement en laboratoire, deux blancs POCIS (pose et récupération) ont été utilisés pour chaque période d'échantillonnage et chaque collaborateur. Pour ce faire, ces « blancs » POCIS ont été exposés à l'air ambiant à chaque manipulation des POCIS « terrain ». Une fois la période de déploiement terminée, ces « blancs » POCIS ont subi les mêmes étapes de préparation d'échantillon et ont été analysés de la même manière que le POCIS « terrain ».

II.3.4 Plan d'échantillonnage

Cette étude large échelle a été réalisée sur l'année 2016 (Mars à Décembre), avec un total de six campagnes par site d'échantillonnage ($n = 51$). Les dates de chaque campagne de déploiement ont été fixées en accord avec le planning des prélèvements ponctuels de l'AEAG réalisés dans le cadre des réseaux de suivi « phytosanitaires ». En effet, pour répondre aux objectifs de ces travaux de thèse, tels que la comparaison des informations fournies *via* l'utilisation de ces deux techniques d'échantillonnage, il était indispensable de réaliser l'échantillonnage sur les mêmes périodes. Ainsi, pour les six campagnes, les POCIS ont été déployés de manière à encadrer la date du prélèvement ponctuel réalisé par un prestataire engagé par l'AEAG sur le site échantillonné. Le plan d'échantillonnage mis en place sur les 51 sites est résumé dans le Tableau 3.

Afin de pouvoir réaliser les déploiements des POCIS sur les mêmes périodes et pour assurer une même représentativité temporelle des niveaux de contamination mesurés avec les deux techniques d'échantillonnage, les 51 sites ont été répartis entre les trois acteurs du projet (Irstea, PEIRENE, AEAG). Ainsi, les 17 sites localisés dans la zone Sud-Ouest du bassin ont été échantillonnés par l'Irstea, les 16 localisés dans le Nord par le laboratoire PEIRENE et les 18 restants localisés dans la zone Sud-Est par l'AEAG. La répartition des sites est disponible dans la Figure 28 et le détail des stations dans le Tableau 2.

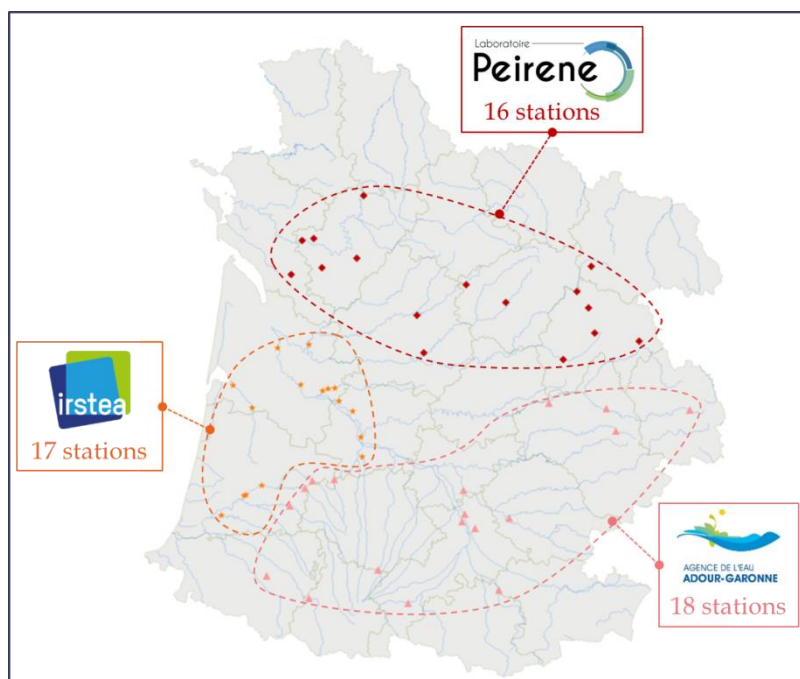


Figure 28 - Répartition des 51 stations échantillonnées en fonction des trois acteurs du projet sur le bassin Adour – Garonne.

D'un point de vue logistique, les POCIS déployés sur les stations situées dans la zone échantillonnée par les agents préleveurs de l'AEAG (Figure 28) ont été préparés par l'Irstea. En effet, l'AEAG ne dispose pas des compétences ni du matériel requis pour assurer cette préparation. Ainsi, les POCIS ont été acheminés par transporteur rapide dans des glacières maintenues à environ 4°C avant déploiement. De la même manière, ceux-ci ont été renvoyés à l'Irstea après exposition sur le terrain. Pour les 16 stations échantillonnées par le laboratoire PEIRENE (Figure 28), les étapes de préparation, déploiement et d'analyse des POCIS ont été gérées localement.

Tableau 3 - Plan d'échantillonnage réalisé sur les 51 sites localisés sur le bassin Adour-Garonne ; La zone bleue correspond aux périodes de déploiement des POCIS HLB avec D début et F fin du déploiement ; DX/FX : X correspond au numéro de campagne ; La zone hachurée correspond aux prélèvements ponctuels réalisés par l'Agence de l'Eau Adour-Garonne.

[illegible]

II.4 Analyse des échantillons

II.4.1 Les techniques analytiques utilisées

Au cours de ces travaux de thèse, deux techniques analytiques ont été utilisées afin d'analyser les pesticides neutres présents dans les échantillons obtenus pendant les expérimentations en laboratoire ou sur le terrain. Les échantillons obtenus lors de l'expérimentation réalisée en laboratoire (eau et POCIS) et ceux associés aux stations échantillonnées par l'Irstea et l'AEAG au cours de l'étude terrain à grande échelle (POCIS uniquement) ont été analysés *via* la méthode multi-résidus n°1. Pour les échantillons associés aux stations suivies par le laboratoire PEIRENE lors de l'étude large échelle, ceux-ci ont été analysés *via* la méthode multi-résidus n°2 (Tableau 4 et Tableau 5).

Ces deux techniques reposent sur le même principe, à savoir la séparation des pesticides présents dans l'échantillon par chromatographie liquide, couplée à de la détection par spectrométrie de masse. Celles-ci ont été développées et validées selon la norme NF T 90-210 (AFNOR, 2009; Guibal et al., 2015; Lissalde et al., 2011).

Le principe de la chromatographie liquide s'appuie sur les différences d'affinité qu'ont les pesticides avec la phase stationnaire (colonne chromatographique) ou la phase mobile (éluant). Les caractéristiques des deux appareils de chromatographie liquide utilisés sont regroupées dans le Tableau 4. De plus, les gradients d'élution utilisés pour la partie chromatographie liquide de chaque méthode multi-résidus sont disponibles en Tableau 5.

En fonction de cette affinité, qui dépend des caractéristiques de la substance (notamment de sa polarité - $\log K_{ow}$), les molécules se présentent en sortie de colonne chromatographique à des temps de rétention (en min - Tableau 6) différents, et sous forme solvatée. Avant leur envoi vers le détecteur, celles-ci doivent être sous forme ionisée. Pour ce faire, une source d'ionisation positive de type électrospray (ESI « Electrospray ionisation ») est située en sortie de colonne chromatographique. Ce processus permet d'obtenir des ions totalement désolvatés qui sont par la suite envoyés vers le détecteur. Dans ces travaux, la chromatographie liquide est couplée à un spectromètre de masse triple quadripôle (QqQ - méthode n°1), ou à temps de vol (Q-ToF - méthode n°2).

Dans le premier cas (QqQ), le détecteur fonctionne en mode SRM « Selected Reaction Monitoring ». Son principe de fonctionnement se base sur la fragmentation, dans la cellule de collision (Q2), d'un ion « parent » préalablement filtré dans le premier quadripôle (Q1). Ainsi, la sélection simultanée d'un ion « parent » dans le premier quadripôle (Q1) et d'un ion

« fils » dans le troisième (Q3), correspond à une transition ($Q1 > Q3$), dite de quantification, spécifique à une molécule. Afin de confirmer la présence de cette molécule et d'être plus sélective, une seconde transition de « confirmation » est utilisée. Pour cette méthode analytique, les transitions SRM et les paramètres de détection associés à chaque substance étudiée sont répertoriés dans le Tableau 6. La Figure 29 résume les étapes suivies par le soluté depuis sa sortie de la colonne HPLC (High Performance Liquid Chromatography) jusqu'à la détection des composés d'intérêt par spectrométrie de masse triple quadripôle (QqQ).

Dans le second cas (Q-ToF), le détecteur fonctionne en mode « All-ions ». Ici, les molécules ionisées ne sont pas filtrées et sont directement fragmentées dans la cellule de collision (Q) à différentes énergies 0, 10, 20 et 40 V (de manière simultanée). Les masses exactes associées à chaque molécule étudiée sont disponibles dans le Tableau 6. La Figure 29 résume les étapes suivies par le soluté depuis sa sortie de colonne UHPLC (Ultra High Performance Liquid Chromatography) jusqu'à la détection des composés d'intérêt par spectrométrie de masse à temps de vol (Q-ToF).

Les chromatogrammes obtenus après analyse des échantillons sont retraités *via* les logiciels Analyst et MassHunter, pour la méthode multi-résidus n°1 et n°2, respectivement (Tableau 4).

Tableau 4 – Caractéristiques chromatographiques et spectrométriques des deux techniques analytiques utilisées pour l'analyse des pesticides neutres étudiés

	Méthode multi-résidus n°1	Méthode multi-résidus n°2
Caractéristiques chromatographie liquide : Séparation des pesticides		
Appareil	HPLC - Ultimate 3000 de Dionex	UHPLC - 1290 Infinity d'Agilent
Colonne	Gemini-NX C18 (110 * 2 mm, 3 µm) + pré-colonne Gemini-NX (4 * 2 mm) de Phenomenex	Zorbax Eclipse Plus C ₁₈ (150 × 2.1 mm, 1.8 µm)
Température four (°C)	40 °C	30 °C
Température passeur d'échantillon (°C)	10 °C	5 °C
Volume Injecté	50 µL	5 µL
Phase mobile	Acétonitrile + EUP/acétate d'ammonium à 5 mM	EUP + MeOH/acétate d'ammonium à 5 mM / acide formique 0,1 %
Caractéristiques spectrométrie de masse : Détection des pesticides		
Appareil	QqQ - API 2000 de AB SCIEX	Q-ToF - 6540 Accurate Mass de Agilent
Source	ESI +	ESI +
Température du gaz séchant (°C)	450	130
Pression du nébuliseur (psi)	45	35
Voltage du capillaire (V)	5500	3500
Gamme de masse (m/z)	59 - 1545	100 - 1500
Logiciel de retraitement	Analyst version 1.6.2	MassHunter version B.08.00

Tableau 5 – Conditions de gradient d'élution utilisées pour l'analyse des pesticides neutres présents dans les échantillons (POCIS et eaux) avec les deux méthodes analytiques

Méthode multi-résidus n°1			
Temps (min)	Débit (μL.min ⁻¹)	Acétonitrile (%)	EUP + Acétate d'ammonium 5 mM (%)
0	400	10	90
1		10	90
4		30	70
8		40	60
9,5		80	20
10,5		80	20
11		10	90
15		10	90
Méthode multi-résidus n°2			
Temps (min)	Débit (μL.min ⁻¹)	EUP (%)	Méthanol + Acétate d'ammonium 5 mM + Acide formique 0,1 % (%)
0	400	90	10
0,5		90	10
3,5		50	50
14		30	70
17		10	90
20		10	90

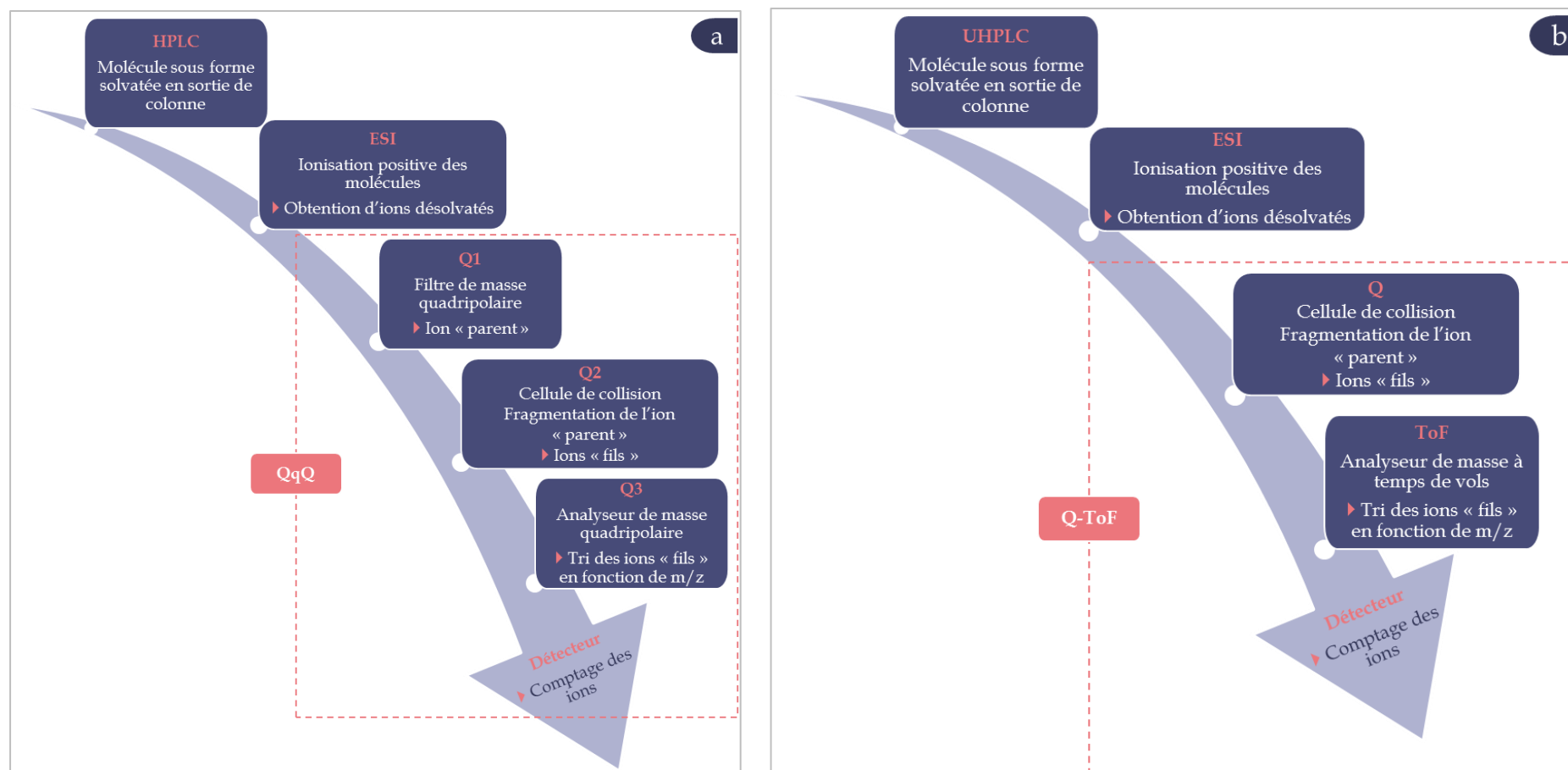


Figure 29 - Résumé des processus d'analyse des pesticides neutres présents dans les échantillons via (a) HPLC-QqQ et (b) UHPLC-Q-ToF.

Tableau 6 – Paramètres de séparation et de détection des pesticides étudiés pour les deux techniques analytiques utilisées ; *t_r* : temps de rétention ; DP : Declustering Potential ; CE : Collision Energy ; CXP : Cell Exit Potential ; 8 étalons internes en gris

Méthode multi-résidus		n°1 = HPLC-QqQ								n°2 = UHPLC-Q-ToF	
Substances	<i>t_r</i> (min)	1 ^{ère} transition (quantification)	DP (V)	CE (V)	CXP (V)	2 ^{ème} transition (confirmation)	DP (V)	CE (V)	CXP (V)	<i>t_r</i> (min)	[M-H] ⁺ (g.mol ⁻¹)
Acétochlore	10,77	270/224	25	20	5	270/148	25	20	5	13,59	270,1245
Alachlore	10,75	270/238	25	30	10	270/162	25	30	10	13,65	270,1245
Atrazine	7,90	216/174	25	25	4	216/104	25	25	4	8,54	216,1003
Azoxystrobine	10,43	404/372	46	21	14	404/329	46	41	10	11,3	404,1228
Carbaryl	7,70	202/145	41	15	6	202/127	41	39	6	7,33	202,0863
Carbendazime	4,42	192/160	26	27	4	192/105	26	53	6	3,89	192,0768
Carbofuran	7,22	222/123	41	31	6	222/165	41	17	6	6,73	222,1125
Chlortoluron	7,52	213/72	30	35	4	213/46	30	35	4	8,3	213,0789
Cyproconazole	10,11	292/70	36	33	4	292/125	36	39	8	12,4	292,1199
Déséthylatrazine	4,52	188/146	30	25	3	188/104	30	25	3	5,12	188,0697
Déséthylterbuthylazine	6,55	202/146	30	25	4	202/104	30	25	4	7,26	202,0855
Désisopropylatrazine	2,54	174/104	30	35	3	174/132	30	35	3	4,22	174,0541
Dichlorophényl-méthylurée	7,37	219/127	30	40	4	219/162	30	40	4	8,95	219,0086
Dichlorophényl-urée	6,42	205/127	30	40	4	205/162	30	40	4	7,95	204,9930
Dimétachlore	9,27	256/224	36	21	8	256/224	36	35	10	9,53	256,1091
Diméthomorphe	9,92	388/301	26	41	6	388/165	26	29	10	11,57 et 12,41	388,1301
Diuron	8,23	233/72	30	40	3	233/46	30	40	3	9,3	233,0239
Epoxiconazole	10,42	330/121	51	25	6	330/101	51	65	4	14,18	330,0806
Flurtamone	10,25	334/247	88	37	6	334/178	88	53	6	11,3	334,1038
Flusilazol	10,62	316/247	86	25	8	316/165	86	35	10	14,84	316,1061

Méthode multi-résidus	n°1 = HPLC-QqQ									n°2 = UHPLC-Q-ToF	
Substances	t _r (min)	1 ^{ère} transition (quantification)	DP (V)	CE (V)	CXP (V)	2 ^{ème} transition (confirmation)	DP (V)	CE (V)	CXP (V)	t _r (min)	[M-H] ⁺ (g.mol ⁻¹)
Hexazinone	5,87	253/171	21	21	6	253/71	21	49	4	6,67	253,1659
Imidaclopride	4,45	256/175	56	31	6	256/209	56	21	16	4,42	256,0596
Isopropylphényl-méthylurée	7,29	193/94	30	30	4	193/151	30	30	4	8,54	193,1335
Isopropylphényl-urée	6,48	179/137	30	30	4	179/94	30	30	4	7,65	179,1179
Isoproturon	8,21	207/72	30	35	4	207/165	30	35	4	8,95	207,1492
Linuron	10,12	249/160	30	30	4	249/182	30	30	4	10,86	249,0184
Métazachlore	9,13	278/134	30	30	4	278/210	30	30	4	8,74	278,1046
Méthomyl	2,47	163/88	21	13	4	163/106	21	13	4	3,7	163,0536
Métolachlore	10,73	284/252	20	30	4	270/176	20	30	4	13,95	284,1407
Métoxuron	5,79	229/72	30	40	3	229/46	30	40	3	5,73	229,0738
Norflurazon	8,83	304/284	111	31	22	304/160	111	41	22	9,53	304,0458
Norflurazon-desméthyl	7,55	290/270	76	35	8	290/160	76	41	4	8,3	290,0288
Pirimicarbe	7,56	239/72	21	35	4	239/182	21	21	6	8,97	239,1503
Simazine	6,24	202/132	30	30	4	202/124	30	30	4	6,7	202,0854
Tébuconazole	10,55	308/70	91	41	4	308/125	91	47	4	15,73	308,1524
Terbutylazine	10,04	230/174	30	25	4	230/146	30	25	4	11,3	230,1155
Thiodicarbe	7,18	355/88	36	25	4	355/108	36	21	4	8,12	355,0551
Atrazine- <i>d</i> 5	7,82	221/179	25	25	4	-	-	-	-		
Carbofuran- <i>d</i> 3	7,18	225/123	41	31	6	-	-	-	-		
DEA- <i>d</i> 6	4,47	194/147	30	25	3	-	-	-	-		
Diuron- <i>d</i> 6	8,13	239/78	25	40	3	-	-	-	-		
Méthomyl- <i>d</i> 3	2,44	166/88	11	15	6	-	-	-	-		
Métolachlore- <i>d</i> 6	10,71	290/258	25	30	4	-	-	-	-		
Pirimicarbe- <i>d</i> 6	7,47	245/78	21	35	4	-	-	-	-		
Tébuconazole- <i>d</i> 6	10,54	314/72	56	43	2	-	-	-	-		

II.4.2 Quantification des pesticides étudiés par étalonnage interne

Pour ces deux techniques analytiques la quantification des molécules présentes dans les échantillons a été effectuée par « étalonnage interne ».

Cette technique repose sur l'ajout de molécules de référence (étalons internes) en quantité connue et unique dans l'ensemble des échantillons à analyser. Ces étalons internes ne doivent pas se trouver dans l'environnement, doivent se distinguer des molécules ciblées et doivent avoir des propriétés physico-chimiques proches de ces dernières. Le choix s'est donc porté sur des pesticides deutérés, analogues à certaines substances étudiées (ex. cas du métolachlore, métolachlore d6), couvrant toute la gamme de polarité étudiée ($0,57 < \log K_{ow} < 4,14$). Ainsi, cette technique de quantification basée sur le rapport d'aire de pics des deux signaux (molécules mère et étalon interne) permet de s'affranchir des éventuelles variations d'intensité, et de contrôler et compenser les pertes pendant les préparations d'échantillons.

Lors de chaque analyse, une gamme d'étalonnage est injectée en début de séquence. Pour les deux techniques analytiques utilisées dans ce projet de thèse, les gammes étalons ont été préparées à partir d'une solution mère contenant les 37 molécules cibles et d'une solution d'étalons internes, dont les concentrations et quantités ajoutées étaient connues. Ces gammes d'étalonnage ont été validées ultérieurement (linéarité – Tableau 7) selon la norme NF T 90 210 (AFNOR, 2009; Guibal et al., 2015; Lissalde et al., 2011).

Tableau 7 – Gamme de linéarité des deux méthodes analytiques utilisées

Méthode multi-résidus	n°1 : HPLC - QqQ	n°2 : UHPLC - Q - ToF
Gamme de linéarité ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0 - 100	0 - 100
Nombre de points de gamme	8	6

Les protocoles de préparation des deux solutions (mères et étalons internes), utilisées pour la préparation des gammes d'étalonnage sont disponibles en Annexe I.

Enfin, pour ces deux techniques analytiques, ces points de gamme sont également utilisés en tant que « contrôles qualité » lors des analyses. En effet, tous les 10 échantillons injectés, 2 points de gamme ont été injectés (généralement 5 et 25 $\mu\text{g.L}^{-1}$), ainsi qu'un « blanc analytique » (point à 0 $\mu\text{g.L}^{-1}$) de manière à vérifier le bon déroulement des analyses (bonne sensibilité...).

II.5 Le traitement des données

II.5.1 Au laboratoire

Après analyse des échantillons d'eau et des extraits de POCIS obtenus pendant cette expérimentation en laboratoire *via* la méthode analytique n°1 (HPLC-QqQ) et retraitement des chromatogrammes obtenus, les concentrations brutes obtenues ont suivi un processus de retraitement afin de répondre aux objectifs fixés. Le traitement de donnée a été effectué *via* deux logiciels, à savoir :

- Excel® dans sa version 14.0.7208.5000 (2010),
- R Software® (R Core Team, 2017).

Le processus suivi est résumé sous forme de logigramme (Figure 30).

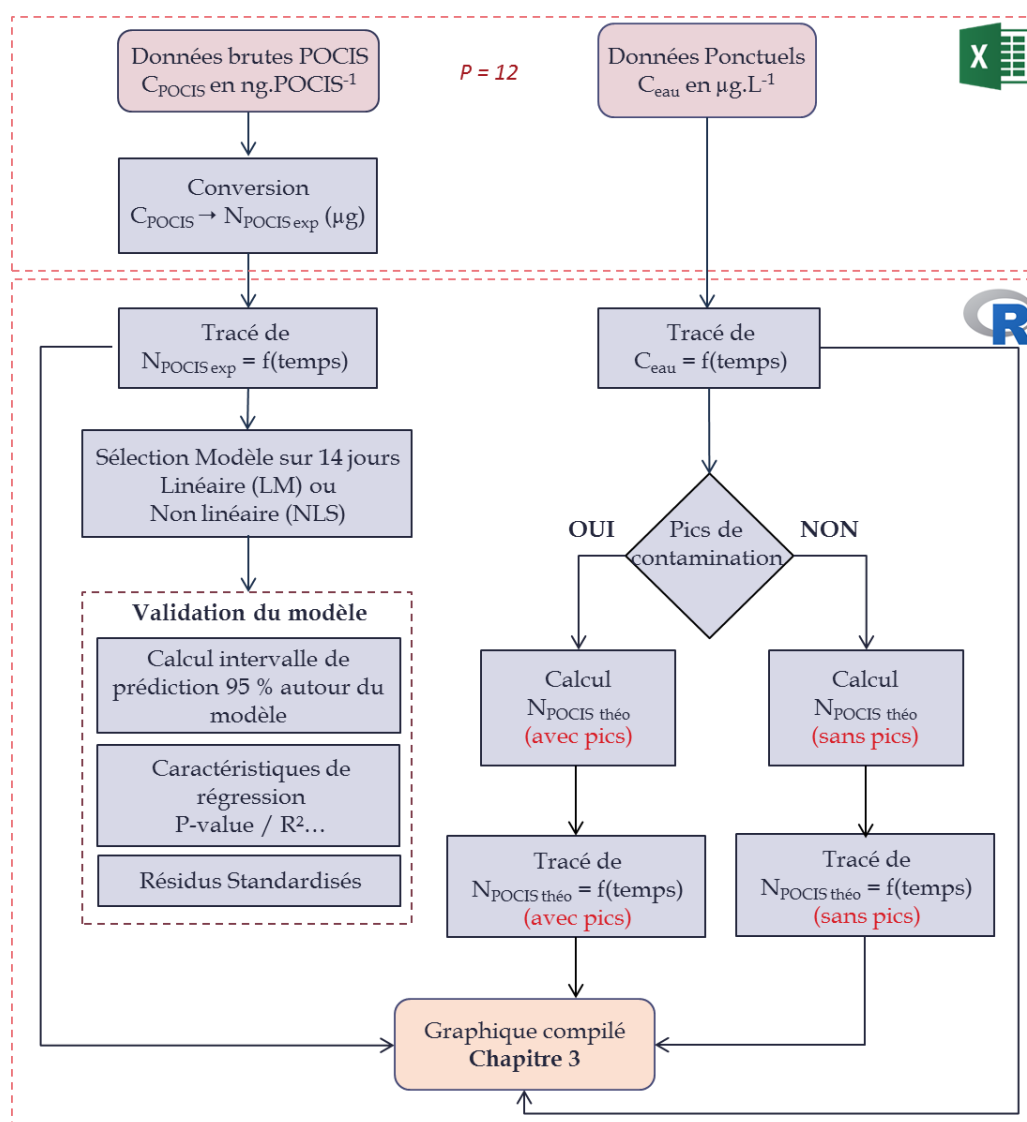


Figure 30 - Processus de traitement des données de concentrations obtenues après déploiement des POCIS en laboratoire et analyse des prélèvements ponctuels d'eau ; P : nombre de pesticides étudiés ; encadrés bordeaux : jeux de données ; encadrés orange : finalité du traitement de données.

II.5.2 Après exposition *in situ*

Après analyse des extraits de POCIS (*in situ*) par le biais de ces deux techniques analytiques et retraitement des chromatogrammes, la concentration brute de chaque contaminant piégé dans la phase réceptrice du POCIS est déterminée. Ces concentrations, notées C_{POCIS} et exprimées en ng.POCIS^{-1} ou $\mu\text{g.L}^{-1}$ ont été regroupées dans une même base de données pour toutes les stations ($n = 51$), toutes les campagnes ($n = 6$) et pour les deux laboratoires chargés des analyses (Irstea et PEIRENE). Par la suite ces données brutes ont suivi tout un processus de traitement qui est résumé dans le logigramme disponible en Figure 31. Pour ce traitement de données, les mêmes logiciels que ceux utilisés pour le retraitement des données de l'expérimentation en laboratoire ont été utilisés.

Dans la Figure 31, les encadrés rouges nécessitent davantage d'explication pour être bien appréhendés, à savoir :

► *Filtres imposés sur les concentrations mesurées avec les POCIS (C_{POCIS} ou $\overline{C_{\text{eau}}}$)*

Ces deux étapes correspondaient à l'application des limites de quantification instrumentale (LQ_i) et des limites de quantification POCIS (LQ_P) sur les données acquises avec les POCIS. Dans les deux cas, si la concentration mesurée était inférieure à ces limites, celle-ci était remplacée par zéro.

Les LQ_i sont directement associées aux performances de la méthode analytique appliquée aux échantillons. Celles-ci ont été déterminées au cours de la validation de méthode en suivant la norme NF T90 210 (AFNOR, 2009), et sont dépendantes de la molécule cible. L'ensemble des LQ_i appliquées dans ce projet de thèse sur les données POCIS acquises *in situ* sont disponibles en Annexe V.

Les LQ_P sont dépendantes des performances analytiques (LQ_i en $\mu\text{g.L}^{-1}$), du temps d'exposition des POCIS (en jours) et de l'affinité de la substance avec la phase réceptrice (constante d'accumulation k_u en $\text{L.g}^{-1}.\text{j}^{-1}$). Celles-ci ont été déterminées d'après l'Équation 15 extraite de la méthode présentée dans les travaux de Poulier et al. (2014). Ces LQ_P sont disponibles en Annexe V.

$$\text{Équation 15} \quad LQ_P = \frac{LQ_i}{k_u \times t}$$

► Calcul des concentrations moyennées sur la durée d'exposition ($\overline{C_{eau}}$)

Comme mentionné dans le Chapitre I, il existe une relation directe entre la concentration mesurée dans la phase réceptrice des POCIS (C_{POCIS} en $ng.g^{-1}$) et celle présente dans le milieu aquatique échantillonné ($\overline{C_{eau}}$ en $\mu g.L^{-1}$). En effet, les POCIS permettent d'obtenir une concentration moyennée sur une durée d'exposition (t en jours) pour les molécules dont les constantes d'accumulation (k_u en $L.g^{-1}.j^{-1}$) sont connues. Ainsi, l'Équation 7 (section I.2.4.1) permet de remonter à cette concentration. Les constantes d'accumulation k_u associées à chaque substance étudiée ont été déterminées à partir des taux d'accumulation R_s déterminés en amont lors d'une calibration en laboratoire (Équation 6 – section I.2.4.1). Les conditions d'étalonnage ayant permis l'obtention des k_u et R_s sont présentées en Annexe VI, ainsi que les résultats obtenus.

Actuellement, plusieurs études ont montré que la constante k_u variait d'environ un facteur 2 en fonction des contraintes environnementales (cf. section I.2.4.3 – vitesse du courant, température de l'eau...). Par conséquent, les $\overline{C_{eau}}$ obtenues après exposition des POCIS *in situ* fournissent des données semi-quantitatives.

Pour répondre aux objectifs de cette thèse, il a été décidé que ces variations étaient acceptables. De plus, la correction PRC dont les limites ont été présentées dans la section I.2.4.4.1 n'a pas été appliquée sur ces données terrain.

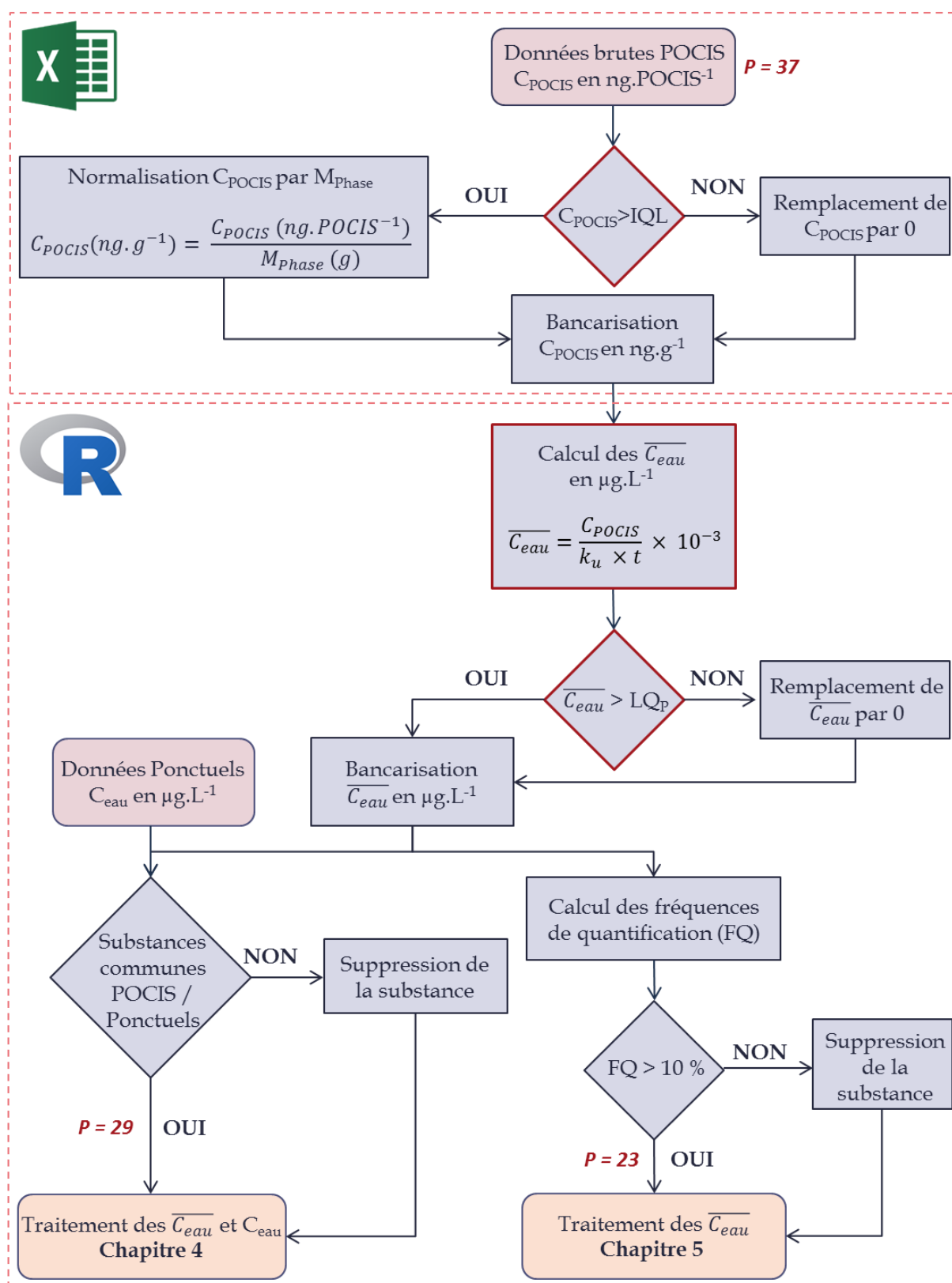


Figure 31 - Processus de traitement des concentrations obtenues après déploiement des POCIS in situ ; P : nombre de pesticides étudiés ; entrées entourées en rouge : étapes nécessitant des précisions exposées dans le corps de texte du manuscrit ; encadrés bordeaux : jeux de données ; encadrés orange : finalité du traitement de données.

Chapitre III. Capacités du POCIS à intégrer de brèves variations de concentration en pesticides : Etude en conditions contrôlées de laboratoire

III.1 Avant-propos

Dans un cours d'eau, les niveaux de contamination en pesticides peuvent varier brutalement en fonction de la saisonnalité, des applications et de l'hydrologie du moment. Cette variabilité s'exprime avec l'apparition de pics de contamination pouvant être brefs ou non, et pouvant être liés, par exemple, à des conditions météorologiques défavorables lors du traitement (ex. épisodes pluvieux entraînant le lessivage des sols traités, vents violents...). Compte tenu de la fréquence annuelle d'échantillonnages ponctuels mise en place par les réseaux de suivi (ex. réseau « phytosanitaires » : six fois par an), et de la réalisation de ce prélèvement à un instant t donné, il est envisageable que de tels événements passent inaperçus par le biais de ces réseaux de mesure. Ainsi, l'échantillonnage ponctuel, malgré sa facilité de mise en œuvre, ne fournit qu'une image partielle de la qualité du milieu aquatique et entraîne un manque de représentativité temporelle des niveaux de contamination.

Pour remédier à cela, notamment dans le but d'estimer de façon plus robuste une concentration moyennée dans le temps, intégrant l'ensemble des événements dont les pics de contamination, l'utilisation du POCIS s'avère être une alternative à considérer. Actuellement, son domaine d'application (ex. taux d'échantillonnage - R_s), ainsi que ses limites techniques (ex. influence des conditions environnementales sur les cinétiques d'échange), sont assez bien documentés (cf. section I.2.4.3). De plus, des études ont démontré que ce dispositif était capable d'échantillonner convenablement des pics de contamination relativement longs (3 jours) pour des composés modérément polaires ($2 < \log K_{ow} < 3$) (Mazzella et al., 2008). Toutefois, des interrogations demeurent sur la capacité du POCIS à échantillonner des pics de contamination plus brefs, caractéristiques d'un apport brutal en pesticides dans un cours d'eau, dans la concentration moyennée dans le temps finalement obtenue. C'est dans ce contexte qu'une expérimentation en conditions contrôlées de laboratoire a été effectuée.

Dans le présent chapitre sont exposés la méthodologie appliquée et les résultats de cette expérimentation ayant pour objectif de mieux cerner l'aptitude du POCIS à intégrer les brefs pics de contamination en pesticides en étudiant sa réactivité face à trois typologies de pics de contamination. Ainsi, pour douze pesticides couvrant différentes polarités ($1,1 < \log K_{ow} < 4,7$), trois pics d'intensité et de durée variables ont été simulés sur une période d'exposition totale de 14 jours (Figure 32).

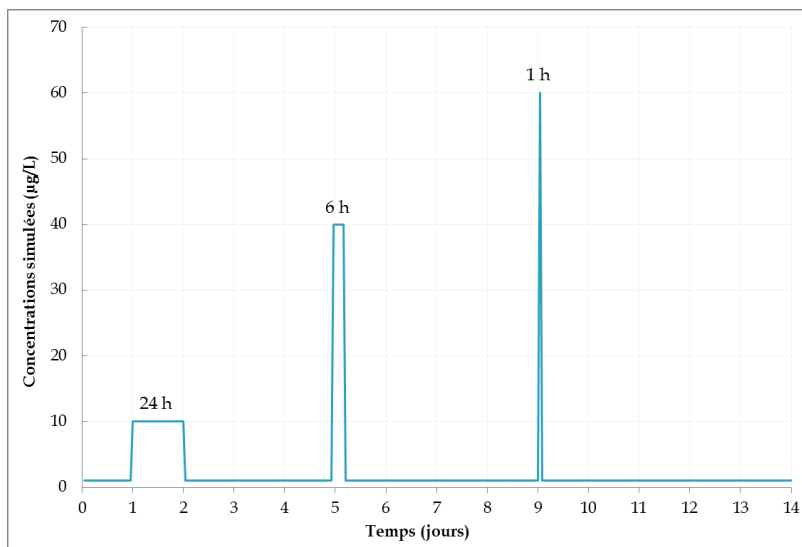


Figure 32 - Evolution sur 14 jours des concentrations d'exposition des POCIS imposées dans cette expérimentation en conditions contrôlées de laboratoire

Ces travaux sont présentés sous forme de publication scientifique (publication n°1), acceptée dans le journal « Environmental Science and Pollution Research » (<https://doi.org/10.1007/s11356-018-3391-2>).

III.2 Publication n°1: “Lab scale investigation of the ability of Polar Organic Chemical Integrative Sampler to catch short pesticides contamination peaks”

Marion Bernard^a, Sebastien Boutry^a, Nathalie Tapie^b, H       Budzinski^b, Nicolas Mazzella^a

^a Irstea, UR EABX, 50 Avenue de Verdun, 33612 Cestas, France, marion.bernard@irstea.fr

^b Bordeaux University, EPOC-LPTC, UMR 5805 CNRS, F-33405 Talence Cedex, France

Abstract

In this lab scale study the POCIS capacity to integrate short contamination peaks of variable intensity and duration was evaluated. POCIS were immersed for 14 days in tanks filled with tap water and spiked at different concentrations with 12 pesticides of various polarities ($1.1 < \log K_{ow} < 4.7$) and classes (herbicides, fungicides and insecticides). Concentrations were kept relatively constant at $1 \mu\text{g L}^{-1}$ and $5 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively in two “background” exposure tanks. Three contamination peaks of increasing intensity and decreasing duration were simulated ($10 \mu\text{g L}^{-1}$ for 24 h, $40 \mu\text{g L}^{-1}$ for 6 h and $60 \mu\text{g L}^{-1}$ for 1 h). This lab scale study demonstrated that ten moderately polar compounds ($2 < \log K_{ow} < 4$) showed a linear uptake, as observed in previous studies, while a non-linear model fit the data of the two most polar pesticides ($\log K_{ow} < 2$). Depending on chemical polarity, some compounds exhibited a “burst effect” or “lag effect” during the first 3 days of exposure. After 14 days of exposure, contamination peaks appeared integrated for seven compounds, showing the ability of POCIS to catch very short pollution events and to provide acceptable time-weighted average concentration estimates under laboratory-controlled conditions.

Keywords: POCIS, Pesticides, Fleeting events, Model selection, laboratory-controlled conditions

III.2.1 Introduction

Pesticides are efficient against animal and plant parasites and thus represent considerable progress in food resource management. However, their intensive use has contaminated the three environmental compartments (water, air, soil), with worrying consequences for human beings and ecosystems. To preserve and restore good status for aquatic environments, the European Water Framework Directive (WFD) was adopted in 2000 by the European Union. Monitoring networks - such as Water Agencies - perform regular monitoring, taking grab water samples up to 12 times a year. However, water contamination levels can vary abruptly, depending on season and river hydrology at the sampling moment. Contamination peaks (e.g. flood events, punctual discharges) could possibly be missed with low frequency grab sampling, resulting in only a partial picture of water quality (Ort et al. 2010; Novic et al. 2017). This sampling strategy is often insufficient for reliable assessment of contamination, as there are questions about the spatial and temporal representativeness of the data. To overcome these issues, passive sampling techniques were developed for aquatic environments (Huckins et al. 1990; Huckins et al. 1993; Petty et al. 1995). This strategy allows *in situ* pre-concentration of analytes and offers an integrative capacity of several weeks (Vrana et al. 2005; Harman et al. 2012). The passive sampling technique studied here is the Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) which is widely used for polar pesticide sampling ($0 < \log K_{ow} < 4$) (Alvarez et al., 2004). Technical limitations of POCIS are now well documented (Ahrens et al. 2015; Belles et al. 2014b; Harman et al. 2012; Lissalde et al. 2011; Morin et al. 2012, 2013) and, with moderately polar compounds ($\log K_{ow} = 2-4$), this device may integrate 3-4 days of variations in contamination (Mazzella et al. 2008; Novic et al. 2017). Nevertheless, its capacity to integrate short peaks of contamination (i.e. a few hours) remains poorly reported and seems necessary to have a better knowledge of the sampling domain and quantitative application of this tool. To overcome this lack of information, the first step requires seeing the POCIS response under laboratory-controlled conditions. Three contamination patterns of variable intensity and duration were investigated under laboratory controlled conditions, thanks to a flow through system spiked with 12 pesticides. Data were processed to compare the analyte accumulated in POCIS experimentally and theoretically over the 14 days of exposure. Based on pesticide polarity, data were fitted with linear "LM" or non-linear "NLS" models, according to sampling rates (R_s) and water-sampler distribution constants (K_{sw}) previously reported in the literature (Fauvelle et al. 2012; Lissalde et al. 2011; Poulhier et al., 2014).

III.2.2 Materials and methods

III.2.2.1 Chemicals

The solvents (methanol, acetonitrile and ethyl acetate – HPLC grade) were obtained from Biosolve (Biosolve SARL, Dieuze, France). Ammonium acetate was purchased from Fluka (Sigma Aldrich, Schnelldorf, Germany). Ultrapure water (UPW, resistivity > 18 MΩ) was produced by a Synergy UV system from Millipore (Billerica, MA, USA). Analytical standards (listed in Table 1) and internal standards (atrazine *d5*, carbofuran *d3*, chlorpyriphos *d10*, DEA *d6*, diuron *d6*, methomyl *d3*, metolachlor *d6*, pyrimicarb *d6* and tebuconazol *d6*) were purchased from Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augzburg, Germany) with purity higher than 95.5%. Individual stock solutions were prepared in acetonitrile (100 mg L⁻¹) and stored at -18°C for six months. Two working solutions (1 mg L⁻¹ and 10 mg L⁻¹) were prepared by dilution of the individual stock solutions in acetonitrile. The first working solution (1 mg L⁻¹) was used to make the nine calibration solutions, and the second (10 mg L⁻¹) was used to spike the calibration system. The internal standards solution was also prepared in acetonitrile and was composed of atrazine *d5*, carbofuran *d3*, DEA *d6*, diuron *d6*, methomyl *d3*, metolachlor *d6*, pyrimicarb *d6* and tebuconazol *d6* at 10 mg L⁻¹, and chlorpyriphos *d10* at 30 mg L⁻¹. Working solutions of analytical standards and internal standards were also stored at -18°C for six months.

III.2.2.2 Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)

The POCIS used were composed of 200 mg of Oasis HLB sorbent (30 µm particle size, 810 m² g⁻¹, divinylbenzene N-vinyl-pyrrolidone, Waters, Guyancourt, France) enclosed between two microporous polyethersulfone membranes (PES – 0.1 µm, PALL, VWR, France). Two holder washers were used to compress the membrane-sorbent-membrane layers.

The total surface area of the membrane (both sides) was 45.8 cm² (Fauvelle et al. 2012; Morin et al. 2013) and the surface area per mass of sorbent ratio was approximately 200 cm² g⁻¹. For this study, eighteen POCIS were assembled manually and exposed under laboratory-controlled conditions in a calibrating system. Additionally, a blank POCIS was used as a laboratory control.

Table 1. Physico-chemical properties, half-time to equilibrium and sampling rates of the 12 studied pesticides.

Compound	logK _{ow} ^a	t _{1/2} (d) ^b	K _{sw} (L g ⁻¹) ^b	Sampling rate (R _s) (L d ⁻¹)
Acetochlor	3.03	>14	N.D. ^e	0.241 ^c
Atrazine	2.61	>14	N.D. ^e	0.228 ^c
Chlorfenvinphos	3.81	>14	N.D. ^e	0.278 ^c
Chlorpyrifos	4.70	>14	N.D. ^e	0.125 ^c
Desethylatrazine (DEA)	1.51	6.4	13.0	0.173 ^c
Desisopropylatrazine (DIA)	1.15	2.9	6.8	0.176 ^c
Diuron	2.68	>14	N.D. ^e	0.199 ^c
Isoproturon	2.50	>14	N.D. ^e	0.167 ^c
Linuron	3.00	>14	N.D. ^e	0.204 ^c
Metolachlor	3.24	>14	N.D. ^e	0.182 ^c
Pyrimicarb	2.83	>14	N.D. ^e	0.181 ^c
Tebuconazole	3.70	>14	N.D. ^e	0.190 ^d

^a <http://www.ineris.fr/substances/fr>^b Data from Fauvelle et al. (2012)^c Data from Lissalde et al. (2011)^d Data from Belles et al. (2014a)^e Linear uptakes were observed during the previous studies and calibrations, not allowing to estimate K_{sw} data

III.2.2.3 POCIS calibration of pesticides

Calibration was performed under laboratory-controlled conditions for an exposure period of 14 days with a flow-through system inspired by Fauvelle et al. (2012). This setup was composed of five tanks filled with 120 liters of tap water and spiked with 12 chemicals of different polarities ($1.1 < \log K_{ow} < 4.7$) and pesticides classes (herbicides, fungicides and insecticides – Table 1). Mixing of the tank water was carried out by an immersed pump connected to a diffusion ramp providing a flow velocity of 3-6 cm s⁻¹. Flow velocity was determined with a Flo-Mate 2000 (Marsh McBirney) flowmeter. For the study, fifteen POCIS were exposed vertically (Lissalde et al. 2011) at 5 cm from the diffusion ramp in each tank (Fig. S 1).

POCIS were exposed to two different steady concentrations during the first and the second week, respectively. However, an average concentration of about 5 µg L⁻¹ was obtained over the entire period, whatever the intensity, duration and number of simulated contamination peaks. *Tank A* was used during the first week (d0 – d7) and was spiked at a steady concentration around 1 µg L⁻¹ depending on the pesticide. *Tank E* was used during the

second week (d7 – d14) and provided a background concentration around $5 \mu\text{g L}^{-1}$. To ensure constant pesticide concentration in these two tanks, renewal of 25 % of the total water volume was done every day with a multichannel peristaltic pump (30 L d^{-1}) and an overflow. This percentage was fixed based on half-life ($t_{1/2}$), loss by adsorption or possible volatility of contaminants. To overcome the 25 % water removed, a constant supply of pesticides (working solution at 10 mg L^{-1}) was achieved through a syringe pump (3 mL d^{-1}) (Fig. S 1).

In order to expose POCIS to contamination peaks with variable intensities and durations, three other tanks (*Tank B, C and D*) were filled with 120 L of tap water and spiked at 10, 40 and $60 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. Unlike the *Tank A* and *E*, these tanks have not been equipped with a continuous renewal and supply.

The experimental design (Fig. 1) was as follow: at the initial time (day 0), all 15 POCIS were immersed in *tank A*. After 24 h of exposure (day 1), they were moved in *tank B* to simulate a first contamination peak ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) for 24 h, and then moved back to *tank A*. At day 2.08, three POCIS were removed for analysis. Three days later (day 5), the twelve remaining POCIS were moved to *tank C* to simulate the second contamination peak ($40 \mu\text{g L}^{-1}$) for 6 h, and then moved back to *tank A*. At day 5.81 three POCIS were collected. After 1 week of total exposure (day 7), the POCIS were transferred to *tank E*. At day 8.98, three POCIS were removed and the 6 remaining were put in *tank D* for simulating the last contamination peak ($60 \mu\text{g L}^{-1}$) for 1 h. Then, three POCIS were directly removed (day 9.02) and the last three returned to *tank E* until the end of the experiment (day 14). Throughout the calibration, pesticide concentrations in water were regularly measured with grab samples, according to the scheme provided in Fig. 1.

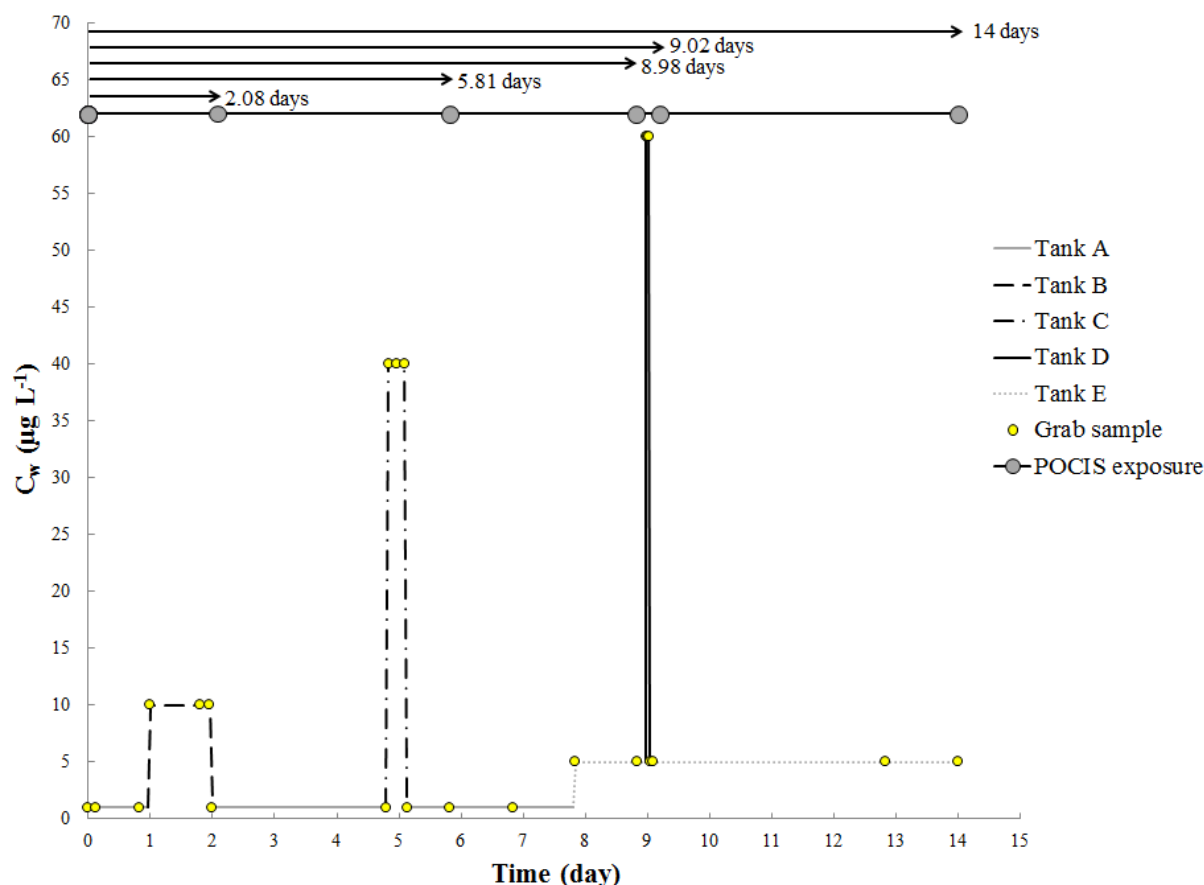


Fig. 1. Evolution of the pesticide concentrations as a function of time for each tank of the calibration system; Yellow points represents each grab samples realized during the 14 days; Arrows above the plot represents the duration for which POCIS were deployed.

III.2.2.4 Sample processing

III.2.2.4.1 Waters samples

50 mL water samples (pH adjusted to 7.0 ± 0.1 with HCl 0.1 N) were filtered using GF/F glass microfiber filters (0.7 μm pore size, Whatman). Pre-concentration of analytes was performed using solid-phase extraction with Chromabond HRX cartridges (60 mg, 3 mL, 85 μm from Macherey-Nagel) according to the method described by Lissalde et al. (2011). Finally, 10 μL of the internal standards solution were added to the 1 mL final sample before analysis.

III.2.2.4.2 POCIS samples

After exposure, POCIS were retrieved and opened to recover the Oasis HLB sorbent which was packed under vacuum in an SPE cartridge. The elution step was performed as described by Lissalde et al. (2011), with 3 mL of MeOH then 3 mL of methanol: ethyl acetate 75:25 (v/v). To be in the analytical calibration range, extracts were diluted by a factor 10, 50 or 100,

depending on the exposure time and concentration levels. Internal standards were added after this final dilution step.

III.2.2.5 HPLC-ESI/MS/MS analysis

Pesticides (Table 1) were analyzed with Dionex Ultimate 3000 HPLC (Thermo Fisher Scientific, Villebon-sur-Yvette, France). Chromatographic separation was performed with a Gemini-NX C18 3 μm , 110 Å, 100 $\times$ 2 mm with a SecurityGuard cartridge Gemini-NX C18 4 $\times$ 2.0 mm (Phenomenex, Le Pecq, France). Detection was performed with an API 2000 tandem mass spectrometer (Sciex, Villebon-sur-Yvette, France). All mass parameters and chromatographic conditions are described in the supplementary information (Table S 1 - Table S 2) (Lissalde et al. 2011; Poulier et al. 2014). Internal calibration was performed by an 8-point linearity range from 0 to 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. This analytical method was validated according to the French standard NF T90-210. Quality controls and analytical blanks were realized with three calibration points (0, 5 and 25 $\mu\text{g L}^{-1}$) every 10 samples to insure the accuracy of analysis.

III.2.2.6 Data modelling and processing

When passive samplers are exposed to the aquatic environment, contaminant transfer will occur from water to the passive sampler receiving phase. Considering a mass transfer coefficient model (MTC) (Huckins et al. 2006), the concentration of the contaminant in POCIS receiving phase (C_{POCIS} in $\mu\text{g g}^{-1}$) can be determined with following relationship:

$$\text{Eq. 1} \quad F = k_o \left(C_w - \frac{C_{\text{POCIS}}}{K_{\text{SW}}} \right)$$

With F the contaminant flux ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{d}^{-1}$), k_o the global mass transfer coefficient (cm d^{-1}), C_w the contaminant concentration in the aqueous environment ($\mu\text{g L}^{-1}$) and K_{sw} the POCIS-water distribution constant (L g^{-1}). This Fick diffusion model can be also considered as a first-order differential equation:

$$\text{Eq. 2} \quad \frac{dC_{\text{POCIS}}}{dt} = \frac{AF}{M_{\text{POCIS}}} = \frac{Ak_o}{M_{\text{POCIS}}} \left(C_w - \frac{C_{\text{POCIS}}}{K_{\text{SW}}} \right)$$

At the initial conditions $C_{\text{POCIS}} = 0$ at $t = 0$, the general solution of the equation (2) can be described by a first order kinetic law (Huckins et al. 1993; Mazzella et al. 2007; Vrana et al. 2005):

$$\text{Eq. 3} \quad N_{\text{POCIS}} = C_w K_{\text{sw}} M_{\text{POCIS}} \left[1 - \exp \left(- \frac{R_s t}{K_{\text{sw}} M_{\text{POCIS}}} \right) \right] \text{ where } R_s = Ak_o$$

With N_{POCIS} the contaminant amount in the receiving phase (μg), M_{POCIS} the sorbent mass (g), t the exposure time (d) and R_s the sampling rate (L d^{-1}).

When the elimination rate term $\frac{Ak_0}{K_{sw}M_{POCIS}} \longrightarrow 0$, the receiving phase of POCIS acts as an infinite sink (Alvarez et al. 2004) and under these conditions, Eq. (3) becomes:

$$\text{Eq. 4} \quad N_{POCIS} = R_s C_w t$$

The R_s and K_{sw} values (Table 1) were previously determined in studies using similar calibrating setup, especially with bulk flow velocities of about 2 to 8 cm.s^{-1} (Belles et al. 2014a; Fauvelle et al. 2012; Lissalde et al. 2011).

In this work, the evolution of analyte quantity (μg) accumulated into POCIS ($N_{POCIS_{exp}}$) over time was calculated with the 5 POCIS triplicates retrieved at different times (2.08, 5.81, 8.98, 9.02 and 14 days). For each pesticide, $N_{POCIS_{exp}}$ were plotted as a function of the time. Depending of the pesticide uptake kinetic curves previously reported in literature (Morin et al. 2012, 2013; Fauvelle et al. 2012; Huckins et al. 2006; Belles et al. 2014a; Harman et al. 2008; Fauvelle et al. 2014), $N_{POCIS_{exp}}$ data were fitted with either a non-linear “NLS” (Eq. (3)) or linear “LM” (Eq. (4)) regression model. These regression curves were determined with their 95 % prediction intervals. In order to evaluate the fitting of the regression models, regression characteristic (p-values and R^2) and standardized residuals were studied. Afterwards, the theoretical analyte quantity accumulated into POCIS over time ($N_{POCIS_{theo}}$ in μg) was calculated for the 14 day period, considering R_s and K_{sw} reported in Table 1, and for two scenarios: first when the mean contamination levels was constant over 2 consecutive weekly periods ($N_{POCIS_{theo}}$ without peaks) and second, when 3 contamination peaks occurred ($N_{POCIS_{theo}}$ with peaks). For $N_{POCIS_{theo}}$ calculations, step by step integration of water concentrations deriving from grab samples (C_w in $\mu\text{g L}^{-1}$) were computed with the appropriate “LM” or “NLS” model. Most of the data processing was performed with R Software (R Core Team, 2017). The graphical representations (Fig. 2) of $N_{POCIS_{exp}}$ and their regression models, $N_{POCIS_{theo}}$ and the change of water concentration (C_w) over the time were plotted with the packages “ggplot 2” (Wickham, 2009), “nlstools” (Baty et al., 2015), “nls2” (Grothendieck, 2013), and “propagate” (Spiess, 2014). The statistical tests, prediction intervals and standardized residuals plotting were performed with the same packages. Boxplot representations used to show the change of water concentration in each tank with grab samples (Fig. S 2) were obtained with XLSTAT® (Version 2015.1.03.15828).

III.2.3 Results and discussion

III.2.3.1 Water concentration monitoring in the tanks

The analysis of grab samples (Fig. 1) allowed us to determine the average concentrations in each tank over time. Boxplot representations of these data (Fig. S 2) were used to show measured concentrations and expected nominal concentrations for each tank ($n=5$) and each pesticide ($n=12$). For all pesticides, excepting chlorpyrifos and DIA, concentrations in *tanks A* and *E* used for applying background levels were ranging from 1.0 to 2.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($n=7$) and from 2.9 to 7.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($n=7$), with relative standard deviations (RSD) ranging from 11 to 22 % and from 44 to 54 %, respectively. These concentrations were stable and close to the expected values (i.e. 1 and 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ for *A* and *E*, respectively). Chlorpyrifos had the lowest concentration and the highest RSD (*A*: 0.3 $\mu\text{g L}^{-1} \pm 72$ %; *E*: 0.8 $\mu\text{g L}^{-1} \pm 60$ %), probably due to a loss of this chemical over time which was not sufficiently compensated with the 25 % daily water renewal. Chlorpyrifos was the most hydrophobic compound ($\log K_{ow} = 4.7$), and therefore probably adsorbed onto the calibration system parts (tubing, pump, glass slides...). DIA had the highest concentration but with an acceptable RSD (*A*: 2.3 $\mu\text{g L}^{-1} \pm 19$ %; *E*: 8.1 $\mu\text{g L}^{-1} \pm 44$ %).

In tanks used for simulating contamination peaks (*B*, *C* and *D* - Table S 3), mean concentrations (and associated dispersion) were close to nominal values (respectively 10, 40 and 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ - Fig. S 2) for all pesticides, except chlorpyrifos and DIA. For these two compounds, peak 1 respective values were 1.4 and 12.7 $\mu\text{g L}^{-1} \pm 112$ and 7 %, peak 2 respective values were 7.6 and 93.2 $\mu\text{g L}^{-1} \pm 64$ and 6 %, and peak 3 respective values were 13.6 and 115.7 $\mu\text{g L}^{-1} \pm 44$ and 3 %. For the 10 other chemicals, concentrations were comparable throughout the exposure. Peak 1 values ranged from 4.4 to 11.3 $\mu\text{g L}^{-1}$, with RSD between 7 and 20 %, for peak 2 the range was 29.8 to 62.4 $\mu\text{g L}^{-1}$, with RSD of 2-18 %, and for peak 3 concentrations ranged from 45.0 to 82.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ with RSD of 1-11 %.

Other boxplot representations (Fig. S 3) were used to determine the average concentrations for the weekly periods (i.e. day 0 to 7 and day 7 to 14) and the entire exposure duration (i.e. day 0 to 14). For the weekly periods, the interquartile ranges (IQR: 50 % of data) were centred on the background levels associated within *tank A* or *E* (d0 to d7 and d7 to d14, respectively). These IQR (Fig. S 3) confirmed that the background concentration levels were relatively constants for each pesticide, with a low dispersion around the median value. For d0 to d7, 6 extreme values were observed because this period contained the two first peaks,

and we collected 3 grab samples for each peak (Fig. 1). For d7 to d14, 3 extreme values were observed because this period contained only one contamination peak, with $n=3$ grab samples, as well.

For the entire period (d0 to d14) and all pesticides (except chlorpyrifos), the IQR were always higher than those obtained for the two equivalent period because they were associated with the two different background levels applied in *Tank A* and *E*. For the entire period (d0 to d14), 9 extreme values were represented because they were associated with the 3 grab samples realized each time, for the 3 contamination peaks.

At last, these boxplot representations (Fig. S 3) showed that the average concentrations for the weekly periods (i.e. day 0 to 7 and day 7 to 14) and the entire exposure duration (i.e. day 0 to 14) were comparable for each pesticide. For instance, average concentrations of acetochlor were 4.47, 4.88 and 4.68 $\mu\text{g L}^{-1}$ for d0 to d7, d7 to d14 and d0 to d14, respectively. For 10 of the studied pesticides, these average concentrations were comparable to the expected nominal value of about 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ throughout the exposure. Only chlorpyrifos and DIA showed either lower or higher average concentrations than expected, but the values remained constant over the 14-d total duration. Under these conditions, the “LM” (Eq (4)) or “NLS” (Eq (3)) model could be applied to estimate the analyte quantity accumulated into POCIS over time (NPOCIS).

III.2.3.2 Model selection for the studied pesticides

For each pesticide, the NPOCIS_{exp} uptake curves obtained over the 14-d period were fitted with the appropriate model (“LM” Eq (4) or “NLS” Eq (3)). Graphical representations were reported in Fig. 2 (for 3 chemicals) and in Supporting Information (SI) for the 9 other chemicals (Fig. S 4). The selected model and their regression characteristics (p-values and R^2) are listed in Table 2.

For 10 of the 12 studied pesticides, NPOCIS_{exp} data over the time were fitted with linear regression model “LM” (Eq. (4)). These 10 compounds had polarities ranging from 2 to 4. In the literature, it was reported that compounds of medium polarity ($4 > \log K_{ow} > 2$) generally follow linear uptakes during a 14-d exposure period (i.e. $t_{1/2} \geq 14$ days) (Harman et al. 2008; Mazzella et al. 2007; Morin et al. 2012, 2013). For these 10 compounds, regression characteristics obtained with ANOVA (Table 2) indicating a good quality of the fitting with the “LM” model over 14 days. For compounds such as acetochlor or isoproturon, for instance, p-values were lower than 0.01 indicating that slopes were different from zero and

that the variance associated with the model and residuals were significantly different. Their determination coefficients (R^2) were 0.9837 and 0.9814, respectively (degrees of freedom, $DF = 17$). In addition, standardized residuals (Fig. S 5) showed homogeneous data distribution around the model indicating that the linear adjustment was relevant. There was only 1 extreme data point (not between -2 and 2, but lower than -3 and +3 intervals) for each compound, obtained from the POCIS triplicate retrieved after 14 days. The same conclusions can be drawn for all compounds with $\log K_{ow}$ between 2 and 5 (Table 2 – Fig. S 5).

For the two more polar compounds, DIA and DEA ($\log K_{ow} < 2$), non-linear regression model “NLS” (Eq. (3)) was chosen to fit the $NPOCIS_{exp}$ data. This preferential curvilinear uptake expected for 14 days of exposure (i.e. $t_{1/2} < 14$ days) was also observed in other studies (Belles et al. 2014a; Fauvelle et al. 2012, 2014; Mazzella et al. 2007). Their R^2 were 0.9604 and 0.9438, respectively ($DF = 16$) and standardized residuals showed that the curvilinear adjustment was relevant with a random distribution of data around the model and only 1 extreme data point observed for DIA (Fig. S 5).

Table 2. 12 studied pesticides classed by polarity ($\log K_{ow}$) with the quantity accumulated experimentally in POCIS - $NPOCIS_{exp}$ (μg) and the 95 % prediction interval ($t_{sa} = \text{student "t"} \times \text{relative standard deviation of the slope "s}_a$) at day 14; Models (LM or NLS) and statistical values; analyte quantity accumulated theoretically in POCIS (μg) calculated with contamination peaks - $NPOCIS_{exp}$ (with peaks) at 14 days; analyte quantity accumulated theoretically in POCIS (μg) calculated without contamination peaks - $NPOCIS_{exp}$ (without peaks) at 14 days; R^2 the determination coefficient of the model.

Compounds	$\log K_{ow}$	$NPOCIS_{exp}$ (14-d)	$\pm$	t_{sa} (μg)	$NPOCIS_{theo}$ (14-d) (with peaks - μg)	$NPOCIS_{theo}$ (14-d) (without peaks - μg)	Model	p- value (anova)	R^2
DIA	1.1	6.7	$\pm$	1.0	9.5	3.3	NLS	ND ^a	0.9604
DEA	1.5	8.9	$\pm$	1.5	10.5	4.5	NLS	ND ^a	0.9438
Isoproturon	2.5	12.3	$\pm$	2.2	9.6	6.0	LM	2.3E-16	0.9814
Atrazine	2.7	13.2	$\pm$	2.1	17.8	11.5	LM	3.2E-17	0.9852
Pirimicarb	2.8	13.3	$\pm$	2.0	12.5	8.0	LM	1.1E-17	0.9869
Diuron	2.9	11.7	$\pm$	1.9	11.6	7.3	LM	4.1E-17	0.9848
Linuron	3.0	9.7	$\pm$	2.0	11.9	7.6	LM	2.5E-15	0.9753
Acetochlor	3.03	13.9	$\pm$	2.4	14.7	9.0	LM	7.4E-17	0.9837
Metolachlor	3.4	12.8	$\pm$	2.2	9.6	6.1	LM	1.2E-15	0.9822
Tebuconazol	3.7	13.4	$\pm$	2.2	11.5	7.6	LM	4.1E-17	0.9848
Chlorfenvinphos	3.8	12.2	$\pm$	3.3	11.5	7.5	LM	1.7E-13	0.9595
Chlorpyrifos	4.7	1.8	$\pm$	0.7	1.5	0.8	LM	3.8E-11	0.9237

^a Not determined with this regression model

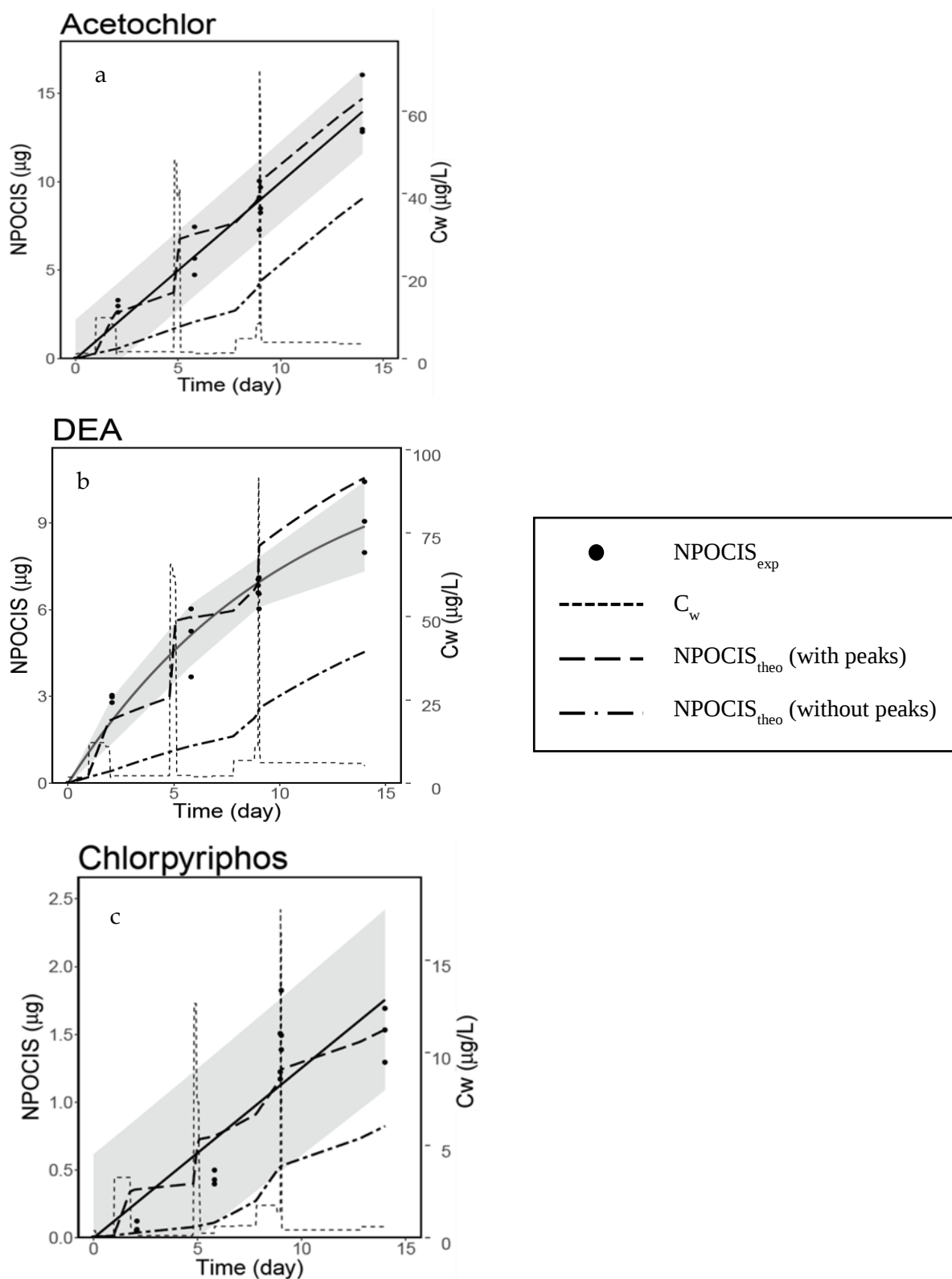


Fig. 2. Measured analyte concentration in each tank as a function of time and obtained with grab samples (C_w in $\mu\text{g L}^{-1}$, time in day); analyte quantity accumulated experimentally in POCIS - NPOCIS_{exp} (μg) with 95 % prediction intervals (shaded areas) and regression models (solid black lines); analyte quantity accumulated theoretically in POCIS (μg) calculated with contamination peaks (dashed line) - NPOCIS_{exp} (with peaks); analyte quantity accumulated theoretically in POCIS (μg) calculated without contamination peaks (dot dashed line) - NPOCIS_{exp} (without peaks).

At last, prediction intervals for the observations (95% confidence) associated with each regression model showed that data dispersion varied as a function of the pesticide. In Table 2, all experimental data from the last POCIS triplicate (day 14) were expressed with their prediction interval " $t.s_a$ ", which is the product of the student " t " value ($n = 15$) and the relative standard deviation (%) of the slope " s_a ". For the most polar (i.e. DIA, DEA) and the moderately polar compounds ($2 < \log K_{ow} < 4$), prediction intervals did not exceed 27 % of $NPOCIS_{exp}$ (i.e. between 14 % to 27 %), while for chlorpyrifos, the prediction interval was 38 %.

III.2.3.3 Accumulation of contamination peaks during the 14-day period

Different inflection points were observed for the theoretical curves ($NPOCIS_{theo}$ - Fig. 2), associated with the variation in contamination levels in each tank (C_w grab samples - Fig. 2 - Fig. S 2). For the first scenario ($NPOCIS_{theo}$ with peaks), there was 5 inflection points, of which 2 were associated with the immersions into *Tank A* and *E*, representative of the change of "background" concentrations after 7 days, and 3 which corresponded to each contamination peak (*Tank B*, *C* and *D*). On the contrary, the second scenario ($NPOCIS_{theo}$ without peaks) presented only 1 inflection point associated with the successive immersions into *Tank A* and *E* only. Concerning the experimental data ($NPOCIS_{exp}$), different accumulation kinetic patterns were observed, depending on the physico-chemical properties of the pesticides. Graphical and mathematical comparisons between the experimental regressions obtained ($NPOCIS_{exp}$ - with their prediction intervals) and theoretical regression modelling ($NPOCIS_{theo}$ - with and without peaks) allowed us to show if POCIS has integrated or not the contamination peaks during the 14 days of exposure.

For medium polar compounds ($2 < \log K_{ow} < 4$) such as acetochlor (Fig. 2a), there was a rapid increase of analyte amount in POCIS during the first days of exposure (day 0 to 3). As a result, each experimental data associated with the day 3 were systematically above the regression model (solid black line - Fig. 2a). This was confirmed by the residual analysis (Fig. S 5) where $NPOCIS_{exp}$ data from day 3 were always grouped above the regression line. It might be a consequence of the first contamination peak because average concentrations during the first 3 days of exposure were slightly higher than those of the total exposure. Actually, with the same example of acetochlor, mean concentrations (with $\pm$ standard error of the mean) were $4.14 \pm 0.45 \mu\text{g L}^{-1}$ and $4.68 \pm 0.98 \mu\text{g L}^{-1}$ for d0 to d3 and d0 to d14, respectively (Table S 5). However, a non-parametric test (bilateral Wilcoxon test, significant level of 5 %) was applied and showed no significantly differences between the initial 3-d and

total 14-d average concentrations (p -value = 0.148). On the other hand, this rapid initial uptake can be explained by a likely “burst effect”. This phenomenon was previously observed in such studies (Belles et al. 2014a; Harman et al. 2008; Mazzella et al. 2007). It was interpreted as a consequence of the initial wetting of the receiving phase which generates a higher sampling rate during the first days of exposure. The same can be suggested for pirimicarb, diuron, tebuconazole and chlorfenvinphos (Table 2 – Fig. S 4). After this rapid increase, linear uptakes were observed for these 5 pesticides, even with the occurrence of the contamination peaks corresponding to the further immersion into the *Tanks C* and *D*. Graphically for these chemicals (Fig. 2 and Fig. S 4) and for all the exposure period (14 days), $NPOCIS_{theo}$ (with peaks) data were always located between the prediction intervals of $NPOCIS_{exp}$, unlike $NPOCIS_{theo}$ (without peaks). For instance, at day 14, the acetochlor $NPOCIS_{exp}$ was $13.9 \pm 2.4 \mu g$, comparable to the $NPOCIS_{theo}$ (with peaks) of $14.7 \mu g$, and different from the $NPOCIS_{theo}$ (without peaks) of $9.0 \mu g$. So, for acetochlor, all these results indicate that POCIS caught all the contamination peaks which occurred during this 14 days exposure period. The same can be suggested for pirimicarb, diuron, tebuconazole and chlorfenvinphos (Table 2 – Fig. S 4).

For isoproturon and metolachlor (Fig. S 4), the same result was obtained for the first 9 days of exposure. But at the end of the total exposure period (day 14 – Table 2), respective $NPOCIS_{exp}$ (14-d) were 28 % and 34 % higher than the $NPOCIS_{theo}$ (with peaks), and 106 % and 111 % higher than the $NPOCIS_{theo}$ (without peaks). The relative gaps between $NPOCIS_{exp}$ and $NPOCIS_{theo}$ (with peaks) were lower than $NPOCIS_{exp}$ and $NPOCIS_{theo}$ (without peaks – Fig. 2). Additionally, the relative gap between $NPOCIS_{exp}$ and $NPOCIS_{theo}$ (with peaks) was in the same order of magnitude than the prediction interval (18 and 17 %, respectively). Thus, these results indicated that POCIS globally caught the contamination peaks, as shown previously for acetochlor.

For compounds such as atrazine and linuron (Fig. S 4), $NPOCIS_{exp}$ (14-d) fell between the $NPOCIS_{theo}$ curves with or without peaks. At day 14, the relative gaps associated with $NPOCIS_{exp}$ and $NPOCIS_{theo}$ with peaks (26 and 19 %, respectively) and $NPOCIS_{theo}$ without peaks (14 and 28 %, respectively) were of the same order of magnitude as the prediction interval (16 and 21 %). For atrazine, POCIS response was in good agreement with those expected ($NPOCIS_{theo}$ with peaks) during the 6 first days of exposure. It means that the first contamination peak was caught, while it appeared that the peaks 2 and 3 were probably partially integrated. As a result, $NPOCIS_{exp}$ (14-d) was underestimated and comparable with

the NPOCIS_{theo} (14-d) without peaks (Fig. 2 – Table 2). For linuron, the POCIS response was between the two scenarios and the relative gaps were both very close to the prediction interval associated with the experimental data (Fig. 2 – Fig. S 4).

For compounds with $\log K_{ow} > 4$, such as chlorpyrifos, there was an accumulation delay during the first days of exposure. The experimental data from days 3 to 6 were less than the regression model predictions (solid black line – Fig. 2c) and were confirmed by standardized residuals where the first 2 triplicates were below the regression line (Fig. S 5). This “lag effect” was observed for this compound by Belles et al. (2014a), and was ascribed to a relatively high hydrophobicity ($\log K_{ow} = 4.70$) which induces interactions with the PES membrane or with the sorbent itself (Harman et al. 2008; Vermeirssen et al. 2012). These interactions could explain the higher variation around the experimental values (prediction interval of 38 %) which included all the theoretical values with or without peaks through the first 9 days of exposure. Despite this 6-day lag effect, the NPOCIS_{exp} (14-d) appeared comparable to the NPOCIS_{theo} with peaks at the end of the exposure (bias of 14 % - Fig. 2c) suggesting that the POCIS was able to catch contamination peaks despite the early delay. Shaw et al. (2009) also showed that the impact of this “lag effect” was negligible when the deployment period was long.

For more polar compounds, such as DEA (Fig. 2b) and DIA (Fig. S 4), the rapid initial uptake was even more pronounced than for compounds of lower polarity since the first experimental values were higher than the prediction intervals. This is likely due to a “burst effect” as previously reported for acetochlor, rather than a potential contribution of the first contamination peak. For both DEA and DIA, the average concentrations for d0 to d3 ($5.29 \pm 0.55 \mu\text{g L}^{-1}$ and $5.69 \pm 0.55 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively) were comparable to those at day 14 (6.70 and $8.32 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively) as confirmed by a Wilcoxon test (p -values= 0.1245 and 0.1138, respectively).

For the rest of the exposure period, two patterns were observed. For DEA, throughout the exposure the experimental data were comparable to the theoretical curve with peaks. At day 14, NPOCIS_{theo} (with peaks) was slightly higher than NPOCIS_{exp} (relative gap of 16 %) and much higher than NPOCIS_{theo} without peaks (relative difference of 95 % - Table 2). As for isoproturon and metolachlor, relative gap between NPOCIS_{exp} and NPOCIS_{theo} (with peaks) was of the same order of magnitude as the prediction interval (17 %) and therefore negligible. As a result, POCIS caught all the DEA contamination peaks. For DIA, the rapid accumulation during the first 3 days of exposure was followed by a slower uptake. After the

day 5, experimental values were systematically between the two theoretical curves, with relative gaps of 30 and 103 %, for NPOCIS_{theo} with and without peaks, respectively. These differences were much higher than the prediction interval of 14 %. It seems that POCIS partially integrated the two last contamination peaks. Accumulation was partial perhaps due to a simultaneous desorption process since it was previously reported significant elimination rate from a sorbent after only 10 days (Belles et al. 2014a; Mazzella et al. 2007; Mazzella et al. 2010). Thus for DIA a 14-day exposure is probably too long as it may result in really lower accumulation than expected and a possible bias for further time-weighted average concentration estimates on the field. Results associated with DIA were similar to those obtained by Morrison et al. (Morrison et al. 2016). In their study, they showed that classic integrative sampler incorporating diffusion limiting membranes (such as POCIS) may under predict pulsed aquatic exposures for contaminants with short half times to equilibrium ($t_{1/2}$), since it was reported a value of 2.9 days for DIA (Fauvelle et al. 2014). Shaw et al. (2009) also demonstrated a similar trend with Chemcatchers and compound exhibiting curvilinear uptakes. Actually, our experimental and expected responses were in good agreement the since more the exposure duration increased, the more the deviation increased.

In order to address the possible integration of a very short contamination peak of 1h only (peak 3), triplicates of POCIS were removed before and after the event (8.98 and 9.02 days, respectively – Fig. 1). For each compound, average concentration of the peak 3 (*Tank D* – Fig. S 2) was approximatively 10 times higher than the background level (*Tank E* – Fig. S 2). In function of the chemicals, more or less higher inflection points were observed for the experimental data (NPOCIS_{exp}) when the third contamination peak occurred (Fig. 2 and Fig. S 4). The NPOCIS_{exp} (8.98) and NPOCIS_{exp} (9.02) data were compared and their deviations (Δ in %) were calculated (Table S 6). For all studied pesticides, deviations obtained were not significant because they were of the same order of magnitude or highly lower than the analytical error associated with the triplicate of POCIS (Table S 6). It means that this short contamination peak may be not intense enough to affect significantly the NPOCIS_{exp} values obtained during a linear uptake. For a similar duration (couple of hours only), it would be interesting to investigate the impact of highly intense peaks with a hundredfold increase of the background level.

Lastly, in a context of a field deployment, time weighted average water concentrations (TWAC) were predicted from the analyte amount in POCIS at day 14 (NPOCIS_{exp} 14-d - Eq (3) or (4) in function of the chemical). In order to investigate the capacity of POCIS for

pesticide concentration estimates over the time, when fluctuations are occurring, TWAC were compared with the average concentration obtained with grab samples for the entire period (d0 to d14 with peaks – Fig. 3). Relatively low differences were obtained for acetochlor, pirimicarb, diuron, tebuconazole, chlorfenvinphos, isoproturon, metolachlor, chlorpyrifos and DEA (Fig. S 6 – mean factors = 1.02). In fact, for these 9 chemicals, TWAC were in good agreement with mean concentrations obtained with grab samples over 14 days. For atrazine, linuron and DIA, factor differences were higher (Fig. S 6 – mean factors = 1.37) and demonstrated that the TWAC were underestimated compared to those obtained with grab samples. For atrazine, this factor difference (1.42) was in good agreement with the one obtained in a laboratory calibration concerning Chemcatchers. For this compound, Shaw et al. (Shaw et al. 2009) reported factor differences between 0.8 and 1.4 for a 28-d exposure period. This was supported with the field study of Novic et al. (Novic et al. 2017) concerning also Chemcatchers (factor = 1.08). These two studies assumed that chemcatchers may integrate contamination peaks with an acceptable bias. Because factor differences were in the same range, the same conclusion can be formulated with POCIS.

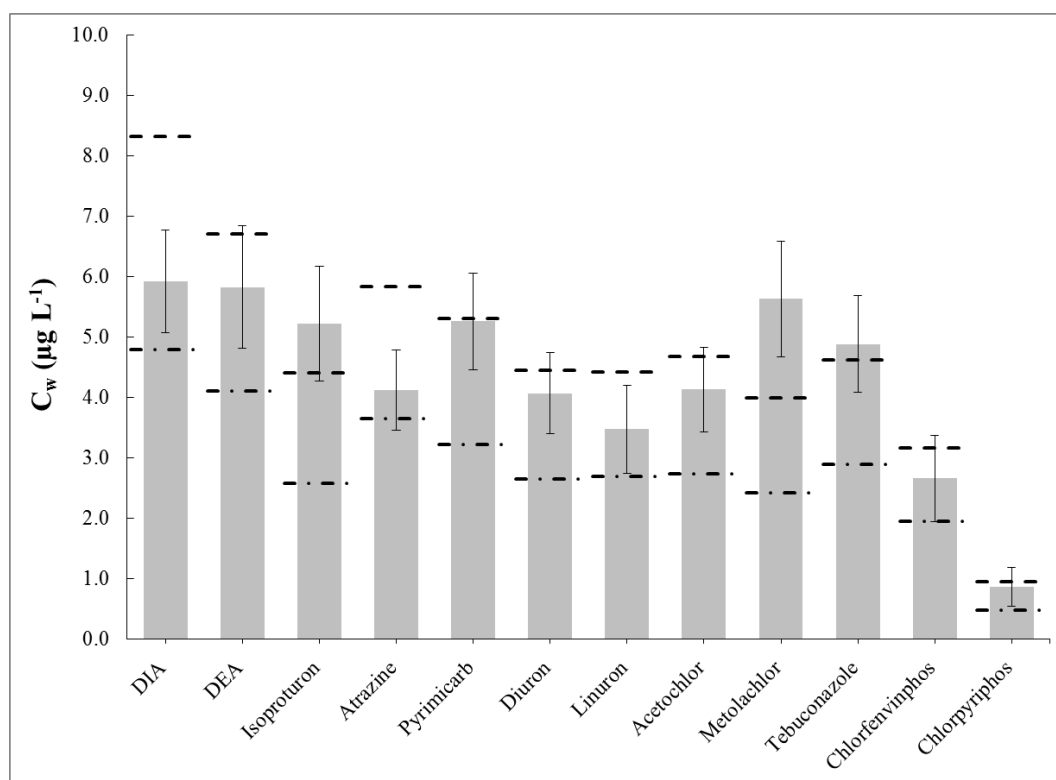


Fig. 3. Time weighted average water concentrations predicted from analyte quantity accumulated in POCIS at 14 days (in $\mu\text{g L}^{-1}$, grey bars) and their error bars calculated in function of the prediction intervals (95 % confidence); average concentrations obtained with grab samples for the entire period (d0 to d14; with contamination peaks – dashed line; without contamination peaks – dot dashed line; in $\mu\text{g L}^{-1}$).

III.2.4 Conclusions

Under laboratory controlled conditions, we proved that, POCIS was able to catch highly fluctuating concentrations of only a few hours. We also showed that POCIS response depends on physico-chemical properties, namely the polarity, of the adsorbed compounds and the exposure duration. During the first part of the exposure period of the POCIS in the lab-pilot, a potential “burst effect” ($\log K_{ow} < 3$) or a “lag effect” ($\log K_{ow} > 4$) was observed. Despite these phenomena, contamination peaks were generally well integrated after 14 days of exposure, for compounds with $\log K_{ow}$ between 2 and 4, based on a model assuming linear uptake over the time. Thanks to the experimental and modelling conditions determined in this lab study, the second step would be to work under real field conditions in order to definitively prove the POCIS ability to integrate short contamination peaks.

Acknowledgements

This work was supported by the PoToMAC (Potential Toxicity of pesticides in Continental Aquatic Environments: passive sampling and exposure/impact on biofilms) program under the reference ANR-11-CESA-022.

III.2.5 Supporting information

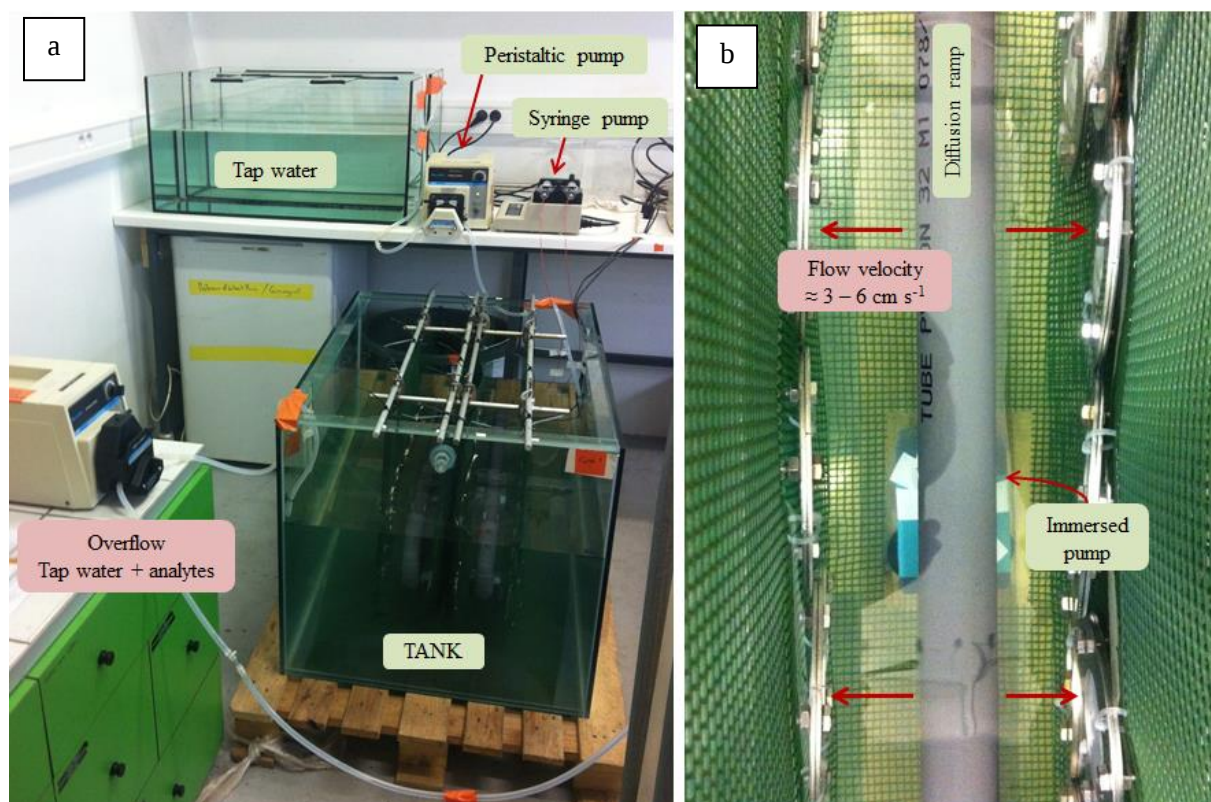
POCIS calibration

Fig. S 1. The tank A or E and his flow through system (a); Immersed pump connected to a diffusion ramp and POCIS positions (b).

HPLC-ESI/MS/MS analysis

Pesticides were analyzed by HPLC (Dionex Ultimate 3000 HPLC). Chromatographic separation was performed with a Gemini-NX C18 $3\mu\text{m}$ column, 110 Å, $100 \times 2 \text{ mm}$ with a SecurityGuard column Gemini-NX C18 $4 \times 2.0 \text{ mm}$ (Phenomenex, Le Pecq, France). The injected volume was $50 \mu\text{L}$. Mobile phase and flow rates are described in Table S 1.

Table S 1. Mobile phase and flow rates used for HPLC-ESI/MS/MS analysis of pesticides in water and POCIS samples.

Time (min)	Flow rate ($\mu\text{L min}^{-1}$)	ACN (%)	Ultrapure water + 5 mM ammonium acetate (%)
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

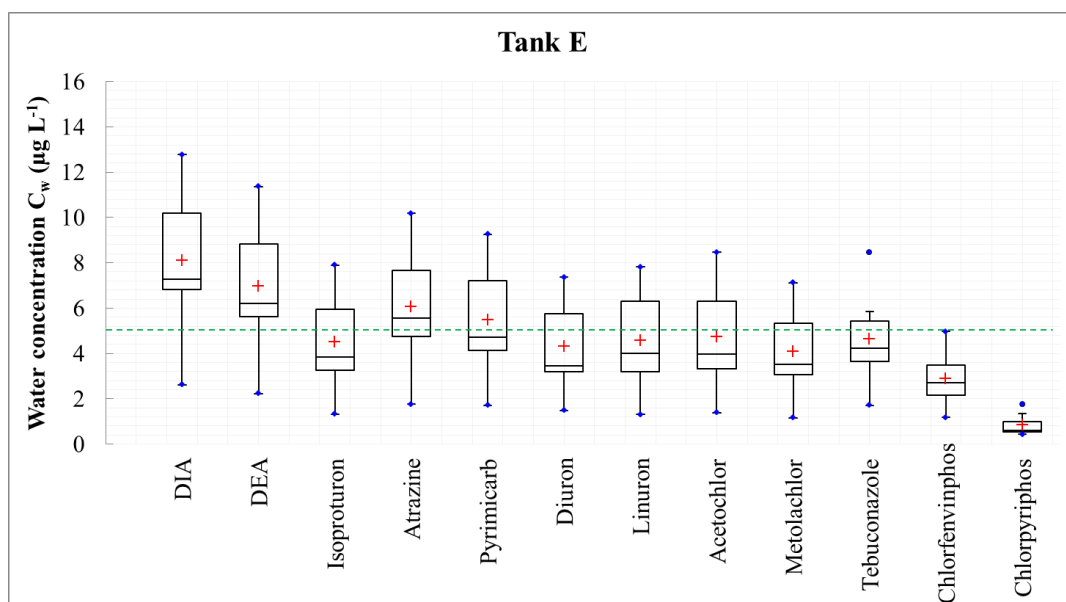
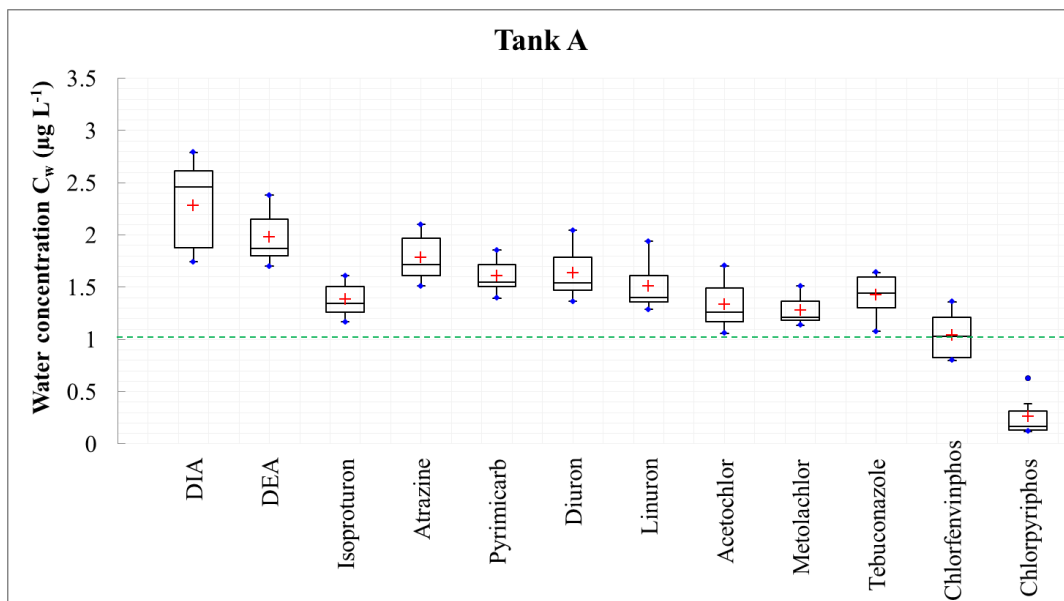
Detection was performed with an API 2000 tandem mass spectrometer (Sciex, Villebon-sur-Yvette, France). The detector was operated in the positive ionization mode. Mass acquisition was performed in the selected reaction monitoring (SRM) mode. Two transitions were registered for each molecule except for internal standards and surrogates. One of the SRM transitions was used in the quantification process and the other transition was used to confirm the molecule's presence and to avoid false positives (Table S 2).

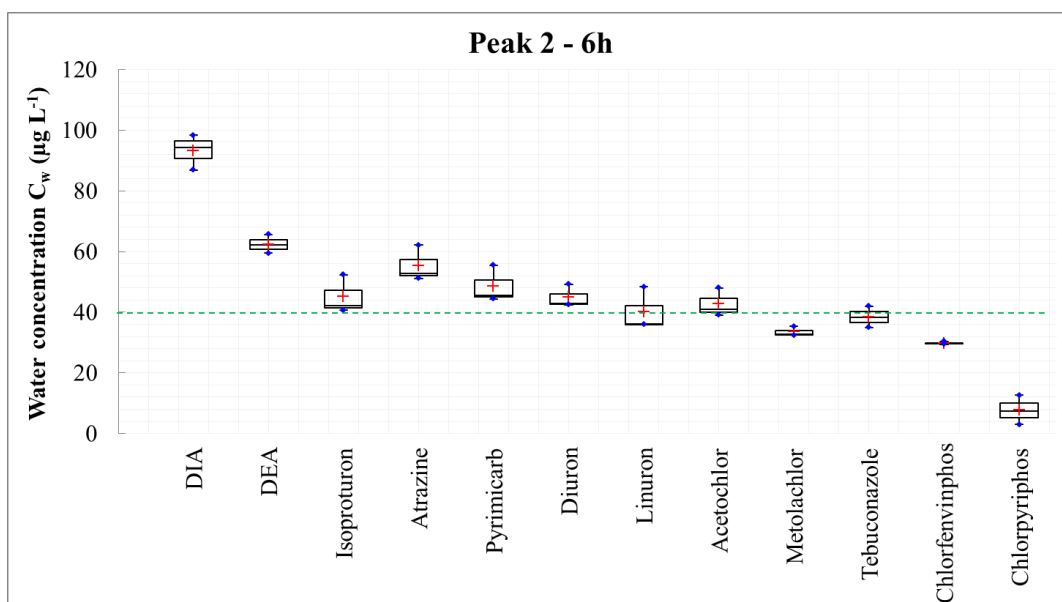
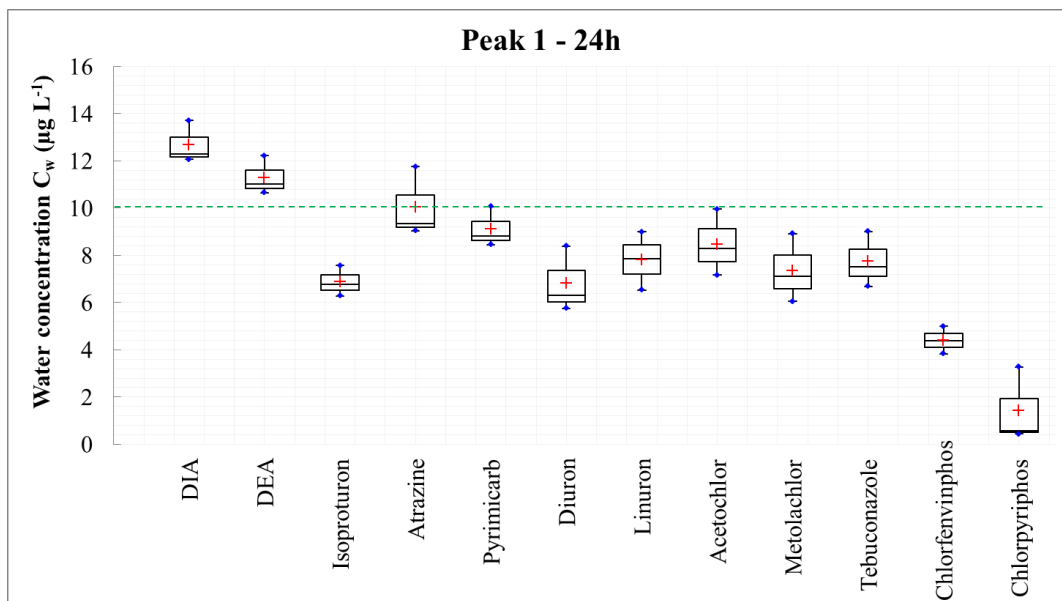
Table S 2. SRM transitions used for the analysis of pesticides in water and POCIS samples.

Compound	1 st transition (quantification)	2 nd transition (confirmation)
Acetochlor	270/224	270/148
Atrazine	216/174	216/104
Chlorfenvinphos	359/99	359/170
Chlorpyrifos	350/198	350/97
Desethylatrazine (DEA)	188/146	188/104
Desisopropylatrazine (DIA)	174/104	174/132
Diuron	233/72	233/46
Isoproturon	207/72	207/165
Linuron	249/160	249/182
Metolachlor	284/252	270/176
Pyrimicarb	239/72	239/182
Tebuconazole	308/70	308/125

Supplementary data*Water concentration monitoring in the tanks**Table S 3. Mean measured pesticide water concentrations with grab samples for all tanks and relative standard deviations (RSD).*

	Tank A (n=7)		Tank E (n=7)		Peak 1 (n=3)		Peak 2 (n=3)		Peak 3 (n=3)	
	C _w (µg L ⁻¹)	RSD (%)	C _w (µg L ⁻¹)	RSD (%)	C _w (µg L ⁻¹)	RSD (%)	C _w (µg L ⁻¹)	RSD (%)	C _w (µg L ⁻¹)	RSD (%)
DIA	2.3	19	8.1	44	12.7	7	93.2	6.0	115.7	3
DEA	2.0	13	7.0	46	11.3	7	62.4	5.0	82.6	9
Isoproturon	1.4	12	4.5	53	6.9	9	45.1	14.0	62.2	2
Atrazine	1.8	13	6.0	48	10.1	15	55.3	11.0	76.2	2
Pyrimicarb	1.6	11	5.5	50	9.1	9	48.5	13.0	69.7	1
Diuron	1.6	15	4.3	50	6.8	20	44.8	8	58.1	3
Linuron	1.5	16	4.6	53	7.8	16	40.1	18	54.1	6
Acetochlor	1.3	18	4.7	54	8.5	17	42.7	11	64.7	7
Metolachlor	1.3	11	4.1	51	7.4	20	33.5	5	51.8	7
Tebuconazole	1.4	15	4.6	46	7.7	15	38.4	9	57.3	11
Chlorfenvinphos	1.0	22	2.9	44	4.4	13	29.8	2	45.0	6
Chlorpyrifos	0.3	72	0.8	60	1.4	112	7.6	64	13.6	44





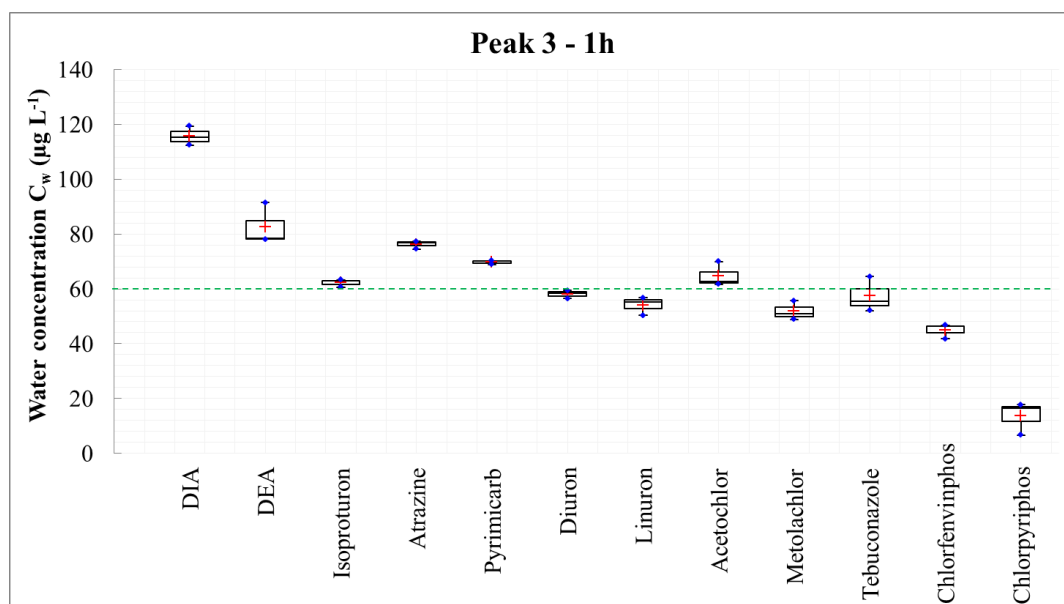


Fig. S 2. Boxplot representations of pesticide concentrations measured in water in each tank with grab samples – (a) Tank A ($n = 8$); (a) Tank E ($n = 6$); (a) Peak 1 ($n = 3$); (a) Peak 2 ($n = 3$); (a) Peak 3 ($n = 3$); Average (+) and nominal (---) concentrations.

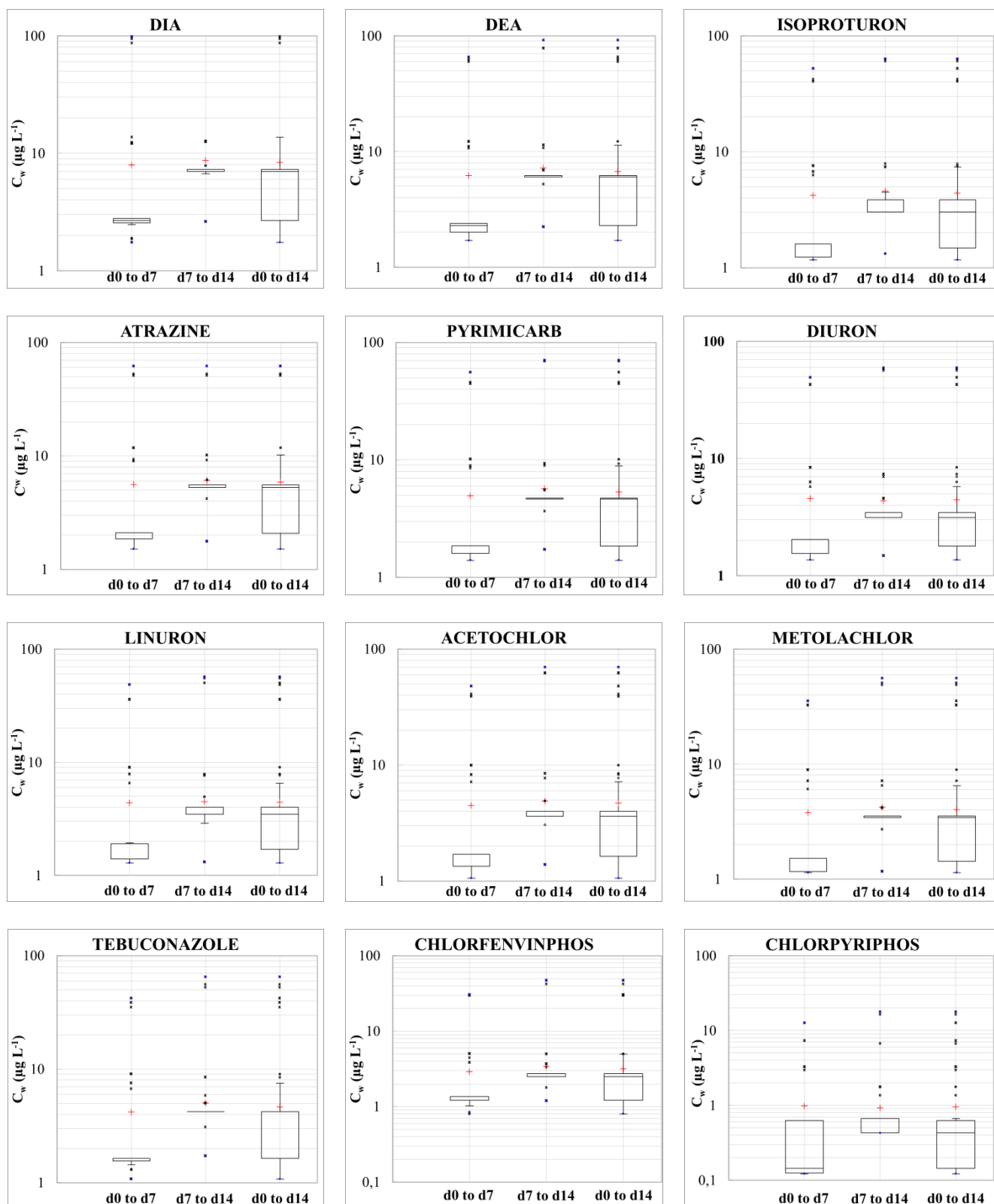
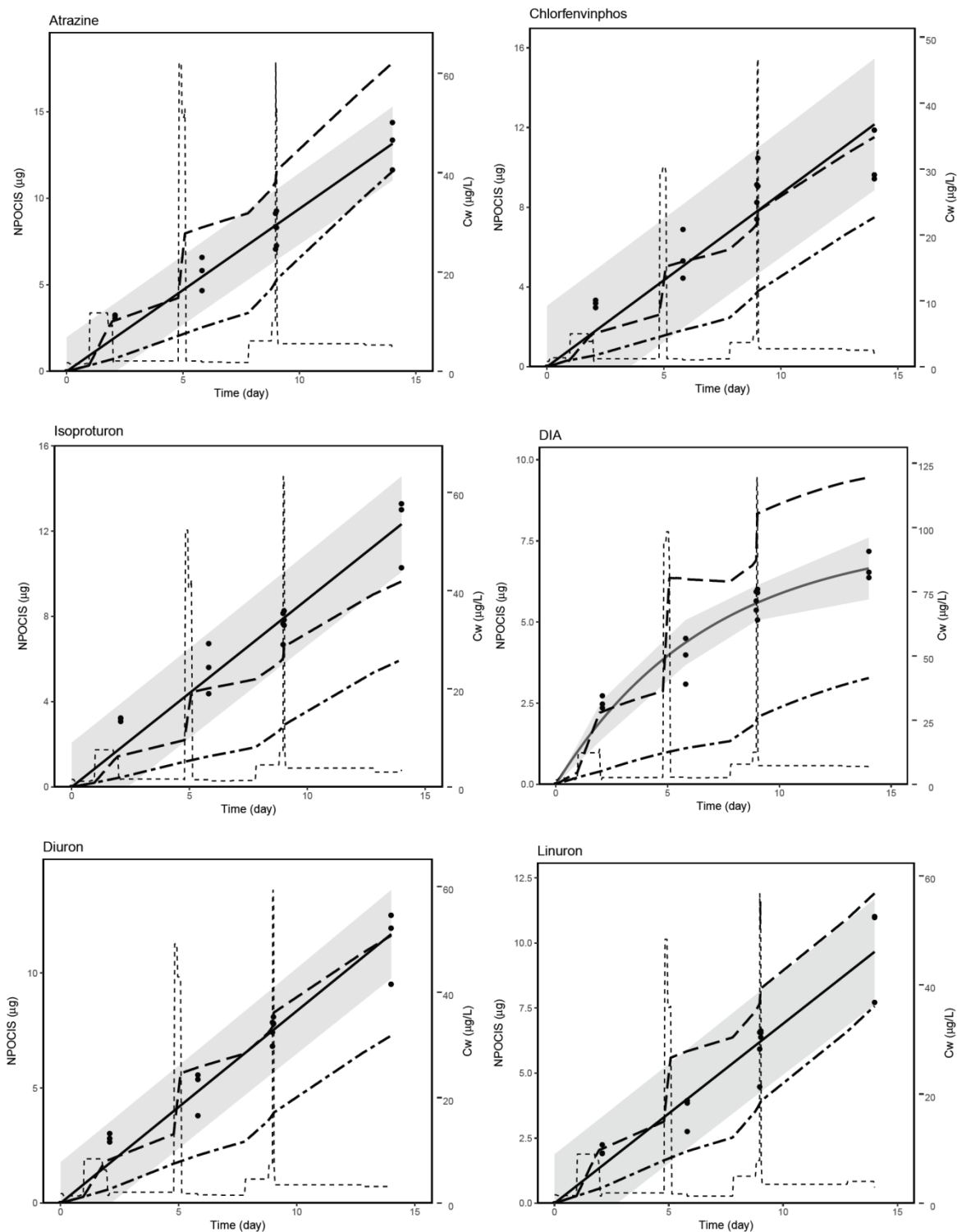


Fig. S 3. Boxplot representations of pesticide concentrations measured in water with the grab samples for each pesticide from day 0 to day 7, day 7 to day 14 and day 0 to day 14; (+) average concentrations; (*) measured concentration associated with each grab sample (n=3) realised for each contamination peak (n=3).

Accumulation of contamination peaks during the 14-day period



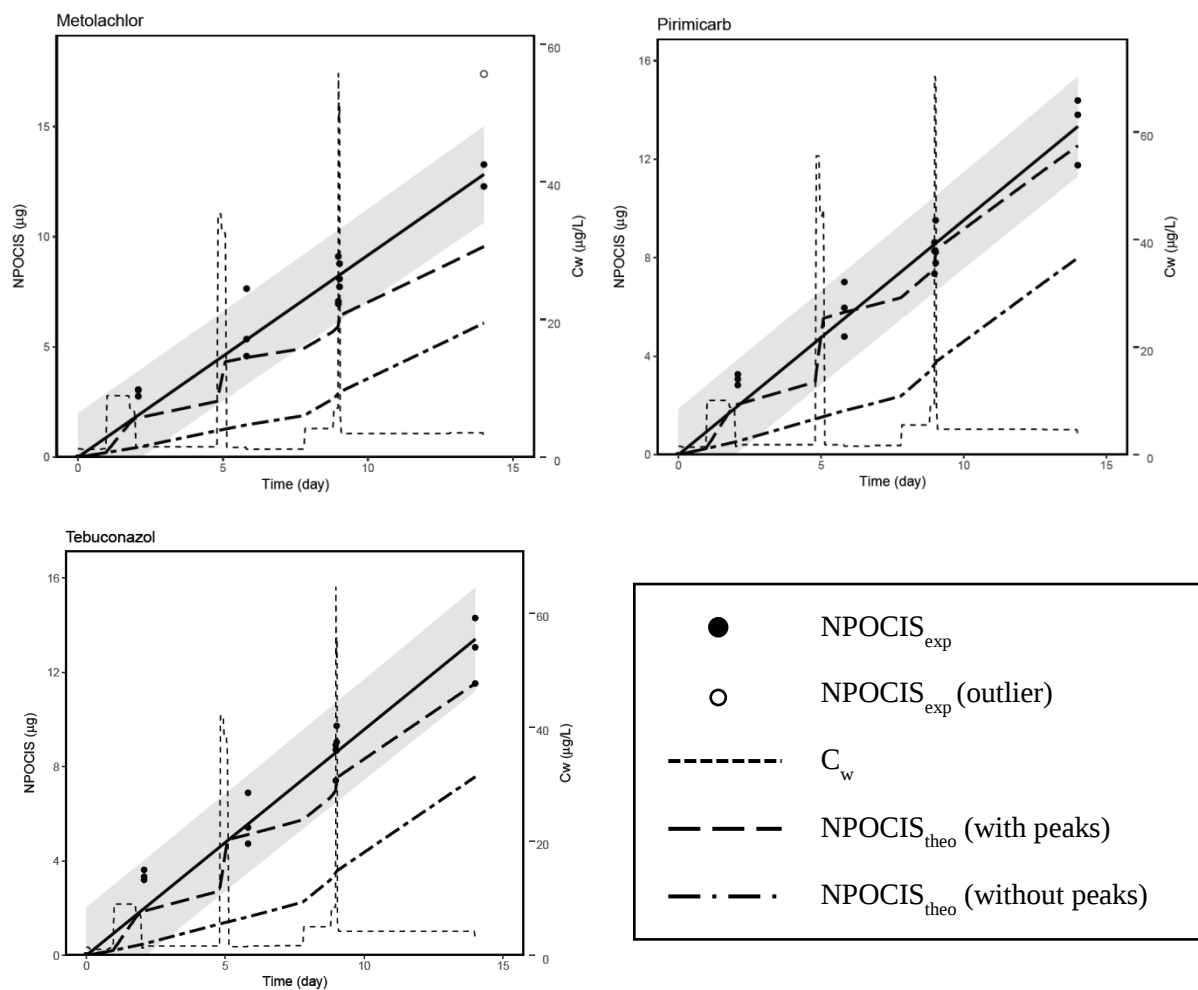
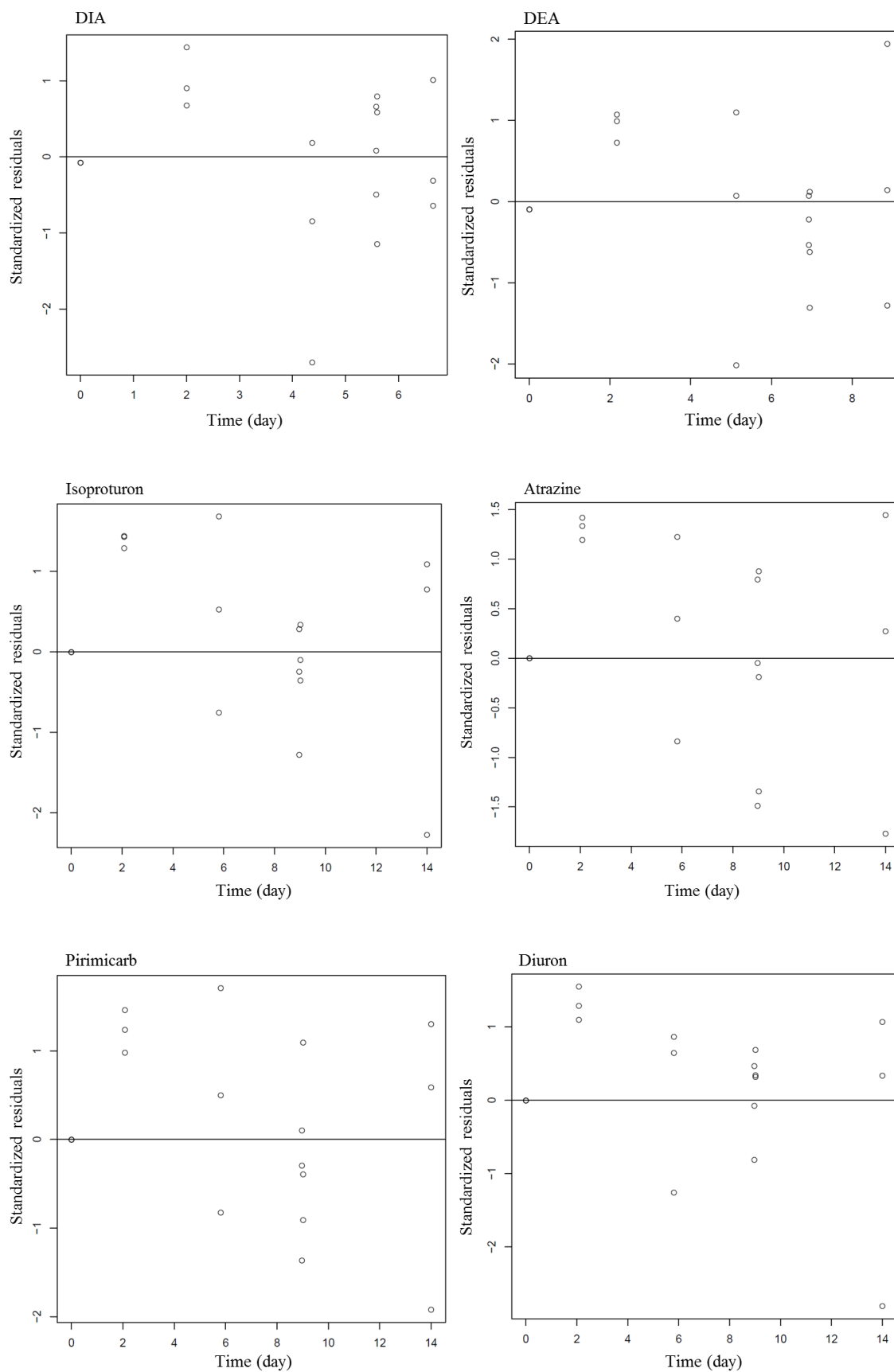


Fig. S 4. Measured analyte concentration in each tank as a function of time and obtained with grab samples (C_w in $\mu\text{g L}^{-1}$, time in day); analyte quantity accumulated experimentally in POCIS - $NPOCIS_{exp}$ (μg) with 95 % prediction intervals (shaded areas) and regression models (solid black lines); analyte quantity accumulated theoretically in POCIS (μg) calculated with contamination peaks (dashed line) - $NPOCIS_{exp}$ (with peaks); analyte quantity accumulated theoretically in POCIS (μg) calculated without contamination peaks (dot dashed line) - $NPOCIS_{exp}$ (without peaks).

Table S 4. 12 studied pesticides classed by polarity ($\log K_{ow}$) with their analyte quantity accumulated experimentally in POCIS - $NPOCIS_{exp}$ (μg) and the 95% prediction intervals (t_{sa} = student "t" $\times$ relative standard deviation of the slope " s_a ") at day 7; analyte quantity accumulated theoretically in POCIS (μg) calculated with contamination peaks - $NPOCIS_{exp}$ (with peaks) at day 7; analyte quantity accumulated theoretically in POCIS (μg) calculated without contamination peaks - $NPOCIS_{exp}$ (without peaks) at day 7.

Compounds	$\log K_{OW}$	$NPOCIS_{exp}$ (7-d)	$\pm$	t_{sa} (μg)	$NPOCIS_{theo}$ (7-d) (with peaks - μg)	$NPOCIS_{theo}$ (7-d) (without peaks - μg)
DIA	1.1	4.8	$\pm$	0.2	6.3	1.2
DEA	1.5	5.8	$\pm$	0.6	5.8	1.5
Isoproturon	2.5	6.0	$\pm$	2.1	4.8	1.7
Atrazine	2.7	6.4	$\pm$	2.0	8.7	3.0
Pirimicarb	2.8	6.5	$\pm$	1.9	6.1	2.1
Diuron	2.9	5.7	$\pm$	1.8	6.2	2.4
Linuron	3.0	4.7	$\pm$	1.9	6.1	2.3
Acetochlor	3.03	6.8	$\pm$	2.2	7.4	2.4
Metolachlor	3.4	6.3	$\pm$	2.0	4.8	1.7
Tebuconazole	3.7	6.5	$\pm$	2.1	5.5	2.0
Chlorfenvinphos	3.8	5.9	$\pm$	3.1	5.6	2.1
Chlorpyrifos	4.7	0.9	$\pm$	0.6	0.8	0.2



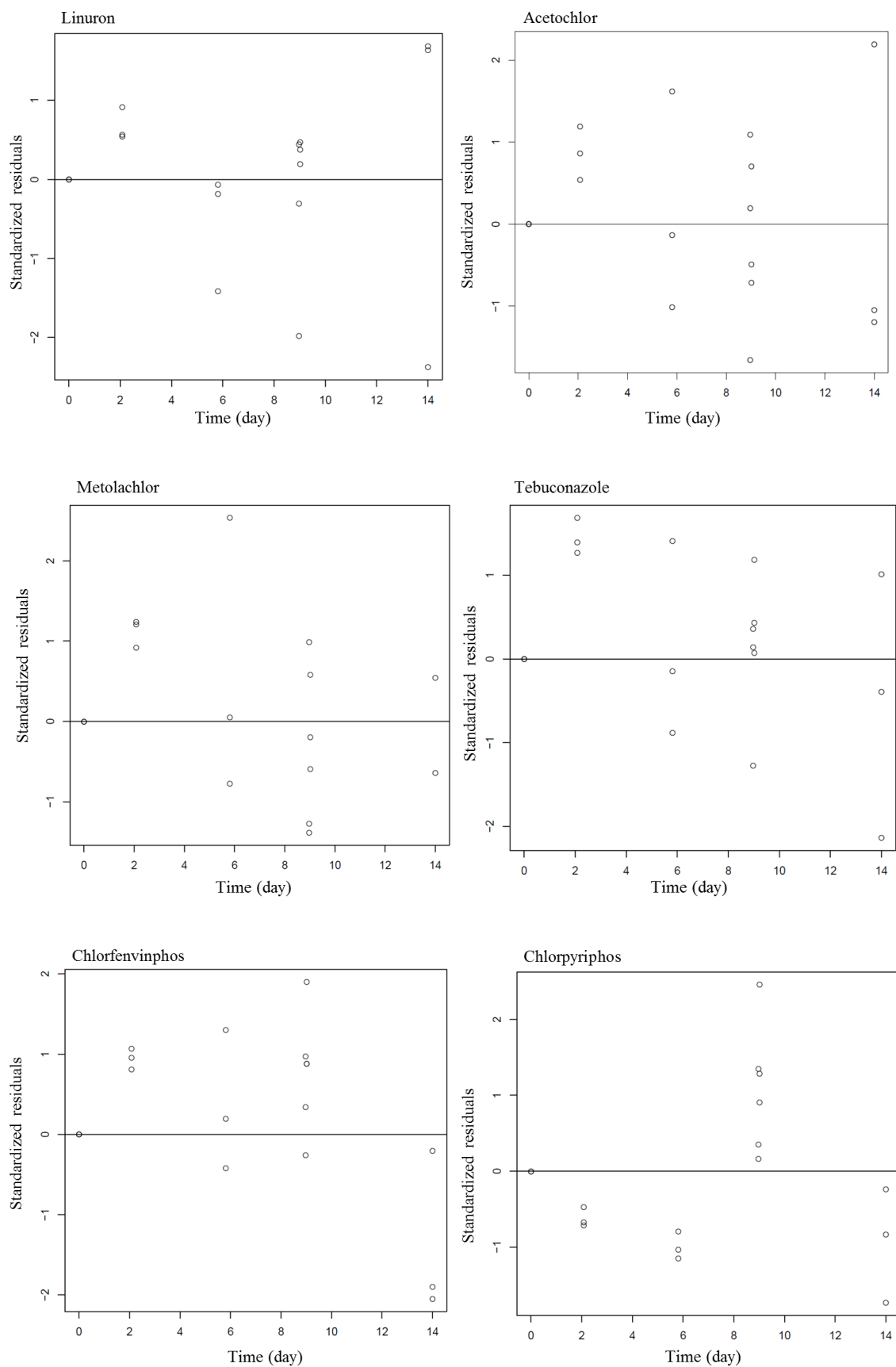


Fig. S 5. Standardized residuals of analyte quantity accumulated experimentally in POCIS ($NPOCIS_{exp}$) over the exposure period and for each studied pesticide.

Table S 5. Measured concentrations in water with the grab samples for each pesticide from day 0 to day 3 and d0 to d14; p-value obtained with the Wilcoxon test (bilateral, significant level of 5 %).

Compounds	d0 to d3	d0 to d14	p-value
DIA	5.69	8.32	0.114
DEA	5.29	6.70	0.125
Isoproturon	3.38	4.40	0.190
Atrazine	4.90	5.84	0.136
Pyrimicarb	4.32	5.31	0.125
Diuron	3.76	4.44	0.175
Linuron	3.96	4.42	0.268
Acetochlor	4.14	4.68	0.148
Metolachlor	3.69	3.99	0.223
Tebuconazole	3.78	4.62	0.130
Chlorfenvinphos	2.37	3.16	0.183
Chlorpyrifos	0.98	0.95	0.047

Table S 6. 12 studied pesticides with their analyte quantity accumulated experimentally in POCIS - NPOCIS_{exp} (µg) and their relative standard deviation (RSD, n =3) at day 8.98 (before the third peak); analyte quantity accumulated experimentally in POCIS - NPOCIS_{exp} (µg) their relative standard deviation (RSD, n =3) at day 9.02 (after the third peak); deviation percentages (Δ) between NPOCIS_{exp} (8.98-d) and NPOCIS_{exp} (9.02-d); no significant differences observed.

Compounds	Before the peak 3 - 8.98 days		After the peak 3 - 9.02 days		Δ (%)
	NPOCIS _{exp} (µg)	RSD (%)	NPOCIS _{exp} (µg)	RSD (%)	
DIA	5.7	5	5.7	9	0.2
DEA	6.8	3	6.6	8	3.8
Isoproturon	7.5	10	7.9	4	5.3
Atrazine	8.2	13	8.3	12	0.9
Pyrimicarb	8.1	8	8.5	10	5.4
Diuron	7.4	7	7.9	2	7.1
Linuron	5.7	19	6.5	2	15.2
Acetochlor	8.8	16	8.8	9	0.1
Metolachlor	7.7	16	8.2	7	6.3
Tebuconazole	8.4	10	9.2	6	9.7
Chlorfenvinphos	8.3	10	9.5	9	15.2
Chlorpyrifos	1.3	14	1.6	15	20.6

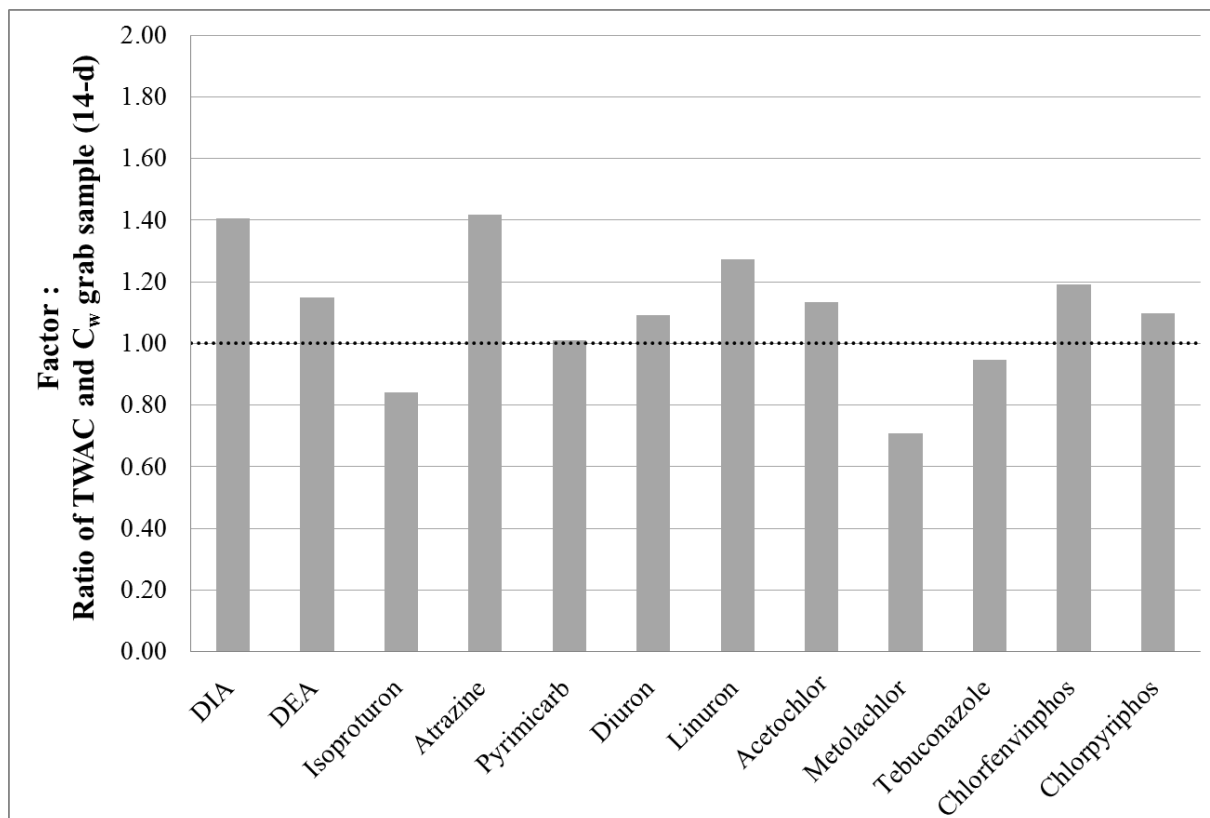


Fig. S 6. Ratio of TWAC obtained from POCIS relative to average concentrations obtained with grab samples over the 14 days exposure.

III.3 Conclusion intermédiaire

Dans cette étude, il a été montré que le POCIS était capable d'intégrer des pics de contamination de durées brèves (maximum vingt-quatre heures) lorsque ceux-ci étaient simulés dans des conditions contrôlées de laboratoire. Dans ce cadre, il a été démontré que la réactivité du dispositif face à ces événements fugaces était dépendante des propriétés physico-chimiques des substances ciblées (notamment $\log K_{ow}$) et de la durée d'exposition. En effet, des profils d'accumulation différents ont été observés avec la mise en évidence de deux phénomènes totalement opposés lors des premiers jours d'exposition, à savoir :

- ▀ Un phénomène d'accumulation rapide (ex. DEA - Fig. 2), nommé « burst effect » associé aux substances caractérisées par un $\log K_{ow}$ inférieur à 4. Ce phénomène peut être interprété comme une conséquence directe du mouillage initial de la phase réceptrice du POCIS lors de son immersion, qui entrainerait des taux d'accumulation plus importants en début d'exposition,
- ▀ Un phénomène de retard à l'accumulation (ex. chlorpyrifos - Fig. 2), nommé « lag effect » associé aux substances caractérisées par un $\log K_{ow}$ supérieur à 4. Ce phénomène, lié à l'hydrophobicité plus importante de la substance, peut être expliqué par les interactions qui ont lieu avec la membrane ou la phase réceptrice elle-même.

Malgré ces deux phénomènes, pour les substances dont le $\log K_{ow}$ est compris entre 2 et 4, les pics de contamination simulés ont été généralement bien intégrés par le POCIS. En revanche, pour les substances caractérisées par un $\log K_{ow}$ inférieur à 2, et un temps de demi-vie relativement court (accumulation non linéaire sur 14 jours), le phénomène de « burst effect » était plus prononcé et suivi d'une désorption après 10 jours d'exposition. Dans ce cas, les pics de contamination peuvent être partiellement intégrés, si la durée d'exposition est trop longue (au-delà de 5 jours).

Finalement, répondre à ces interrogations représentait un point clé qu'il était nécessaire d'éclaircir pour appuyer davantage l'intérêt d'utiliser le POCIS dans les réseaux de suivi, même si actuellement, la démonstration n'a pu être faite qu'en conditions contrôlées de laboratoire.

Par la suite, le déploiement du POCIS sur un grand bassin hydrographique tel que le bassin Adour-Garonne pendant une année, en parallèle des prélèvements ponctuels réalisés dans le cadre des réseaux de suivi, va permettre de juger du gain en termes de représentativité temporelle des niveaux de contamination qu'apporte ce dispositif. Ceci va

permettre d'estimer les niveaux de complémentarité des deux approches d'échantillonnage pour l'évaluation de la qualité des eaux vis-à-vis des pesticides. En effet, comme en témoigne ce chapitre, le POCIS prend en compte les pics de contamination dans la concentration moyennée sur la durée d'exposition obtenue. Seulement, du fait de sa capacité d'intégration, ces pics de contamination sont lissés sur toute la période d'exposition, et leurs amplitudes ne sont pas observables avec ce dispositif. À l'inverse, un prélèvement ponctuel réalisé lors d'un tel événement permettra d'avoir une meilleure idée de l'amplitude de ce pic, même si celle-ci n'est pas forcément maximale au moment du prélèvement.

Chapitre IV. Combinaison de l'échantillonnage ponctuel et passif pour améliorer l'évaluation de la qualité des eaux vis-à-vis des pesticides sur un grand bassin hydrographique : exemple du bassin Adour-Garonne

IV.1 Avant-propos

Dans le chapitre précédent, les capacités du POCIS à intégrer de brèves variations de concentration en pesticides ont été démontrées dans des conditions contrôlées de laboratoire. Cette démonstration suggère que l'usage de cette technique d'échantillonnage passif, en complément de l'approche classique de prélèvement ponctuel utilisée dans le cadre des réseaux de suivi, permettrait d'améliorer la représentativité temporelle des niveaux de contamination mesurés.

De plus, de par sa capacité intégrative dans le temps, le POCIS permet la pré-concentration *in situ* des analytes ciblés, et donc l'abaissement potentiel des limites de quantification en comparaison de celles obtenues avec l'échantillonnage ponctuel en fonction des performances du matériel analytique utilisé. En effet, le POCIS permet la quantification de pesticides présents à l'état d'ultra-traces (de l'ordre du ng.L^{-1}), à l'inverse des prélèvements ponctuels qui permettent rarement de descendre en dessous d'une dizaine de ng.L^{-1} lorsqu'ils sont analysés par des laboratoires accrédités en routine. Certes, ces limites de quantification associées aux prélèvements ponctuels sont actuellement conformes aux seuils réglementaires (ex. NQE pour la DCE, ou seuil des eaux destinées à la consommation humaine), mais celles-ci ne permettent pas de quantifier l'ensemble des composés présents dans le milieu. Ainsi, baisser ces limites de quantification *via* l'usage du POCIS, permettrait d'avoir une meilleure image des niveaux de contamination, et d'établir un lien plus robuste entre utilisations des pesticides et contamination des eaux.

Actuellement, l'apport de l'échantillonnage intégratif dans le temps par rapport aux prélèvements ponctuels a été démontré à des échelles locales (c'est à dire études réalisées sur des bassins versants ciblés). Dans ce contexte, l'utilisation du POCIS a permis d'améliorer le nombre de pesticides quantifiés et intrinsèquement leurs fréquences de quantification, en comparaison des résultats fournis *via* les prélèvements ponctuels. De plus, il a été démontré que le POCIS pouvait être intégré dans le cadre des programmes de suivi réglementaire (ex. DCE) en complément des prélèvements ponctuels (Poulier et al., 2014). À une plus grande échelle (100 sites) et sur une période courte (un été), le déploiement du POCIS a également permis de mettre en évidence des liens entre contamination des eaux par les pesticides et occupation du sol (Van Metre et al., 2016).

Malgré ces résultats concluants, le questionnement autour de l'applicabilité du POCIS pour l'évaluation de la qualité des eaux de surface vis-à-vis des pesticides reste encore

d'actualité. Pour apprécier les performances effectives de l'outil en comparaison de celles associées aux prélèvements ponctuels, il reste nécessaire de réaliser une nouvelle étude suffisamment étendue dans l'espace et le temps.

Pour répondre à ces objectifs, l'un des aspects majeurs de ce projet de thèse repose sur la réalisation du déploiement du POCIS dans le cadre des réseaux de suivi réglementaire, sur un nombre représentatif et significatif de stations situées sur les cours d'eau du bassin Adour-Garonne. Ainsi, pour 51 points de mesures et 6 périodes de 14 jours (Mars à Décembre 2016), des POCIS ont été déployés en parallèle des prélèvements ponctuels effectués par les laboratoires prestataires de l'AEAG (sites appartenant au réseau de suivi réglementaire DCE). Ce suivi de 29 pesticides, communs entre échantillons ponctuels et POCIS, a été réalisé sur un temps suffisamment long (campagne annuelle) et sur un nombre significatif de typologies de cours d'eau et d'occupation des sols du bassin versant. Ceci avait pour objectif de mieux caractériser l'apport et/ou la complémentarité des données fournies par le POCIS avec les données de surveillance classique, tant en termes de production de connaissance (ex. fréquences de détection) que de qualification des masses d'eau (ex. variabilité saisonnière). Enfin, l'établissement d'une étude de cette ampleur devait fournir un jeu de données permettant de confirmer les observations obtenues à l'échelle locale.

Dans ce chapitre sont présentés la méthodologie appliquée pour le traitement d'un tel jeu de données (POCIS et ponctuels AEAG) ainsi que les résultats obtenus.

Ces travaux sont présentés sous forme de publication scientifique (publication n°2), publiée dans le journal « Science of the Total Environment » (<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.202>).

IV.2 Publication n°2: "Combination of passive and grab sampling strategies improves the assessment of pesticide occurrence and contamination levels in a large-scale watershed"

Marion Bernard^{a*}, Sebastien Boutry^a, Sophie Lissalde^b, Gilles Guibaud^b, Margaux Saüt^c, Jean-Pierre Rebillard^c, Nicolas Mazzella^a

^a Irstea, UR EABX, 50 Avenue de Verdun, 33612 Cestas, France

^b University of Limoges, Peirene EA7500 – URA IRSTEA – Equipe « Développement d'indicateurs ou prévision de la qualité des eaux », 123 Avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

^c Agence de l'Eau Adour-Garonne (AEAG), 90 Rue du Feretra, 31078 Toulouse CEDEX 4, France

* Corresponding author at: Irstea, UR EABX, 50 Avenue de Verdun, 33612 Cestas, France

E-mail address: bernard.c.marion@gmail.com (M. Bernard)

Abstract

Fifty-one monitoring stations from the Water Framework Directive network (2000/60/CE) were selected in the Adour-Garonne basin (117 650 km², SW France). These stations were characterized by a diversity of land use, implying different water pesticide contamination profiles. In each, Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) deployment (14 days) and grab water samples (1 per period) were performed 6 times in 2016 in order to obtain contamination levels (29 pesticides monitored). The large amount of data collected during this 1-year monitoring required specific graphical and map processing to compare the information provided by POCIS and grab samples. Graphical projections demonstrated that with POCIS the number of quantified pesticides and the quantification frequencies were higher than with grab samples. Additionally, projections showed that POCIS provided better temporal representativeness of monthly contamination levels. Indeed, the POCIS data showed seasonal trends which were directly linked with the use of each pesticide (application period) and the land use of each sampling site, that was not visible with the grab samples data. Map projections of the measured concentrations, using a common scale for the two sampling strategies, clearly showed the strengths of the POCIS deployment and the link between measured contamination levels, quantified pesticides and land use. Finally, this study shows that the combination of grab sample data (magnitude of contamination peaks) and POCIS data (average concentration over a given period) provided more complete and reliable knowledge of the contamination levels in the Basin than either method alone.

Keywords: POCIS, grab samples, water monitoring, large-scale study, semi-polar pesticides, graphical and map projections

IV.2.1 Introduction

The use of pesticides in agricultural and non-agricultural contexts since the 1950s has brought considerable progress in food resource management and the quality of human and animal life. Nevertheless, during or after their use, pesticides are transferred from their application areas to environmental compartments (Loos et al., 2009), including freshwater. Monitoring programs are used to evaluate these contamination levels, as well as to monitor the effect of policies to reduce pesticide impact. Currently, the conventional method for freshwater analysis is grab sampling several times per year; favoured because of its simplicity. Despite practical benefits, a common criticism of grab sampling is that it provides concentrations with a lack of temporal representativeness, since it corresponds to a snapshot of freshwater quality at a point in time (Allan et al., 2006; Novic et al., 2017; Ort et al., 2010). Consequently, short-duration fluctuations (*e.g.* flood events, intensive runoff, punctual discharges, etc.) could be missed with low frequency grab sampling, resulting in only a partial picture of water quality.

To overcome these issues, the use of passive samplers has recently been considered as a suitable alternative. This sampling strategy consists of immersing a sampler in the water for a fixed period (Huckins et al., 1993; Petty et al., 1995; Vrana et al., 2005). With these samplers, contaminants in water are continuously integrated and an *in situ* pre-concentration of contaminant occurs. Thus, these passive sampling strategies provide a time-weighted average concentration (TWAC) with integration of contamination peaks (Mazzella et al., 2008; Novic et al., 2017), and low quantification limits (QL - Lissalde et al., 2011; Poulier et al., 2015). Moreover, due to the *in situ* pre-concentration of target compounds, these passive samplers can improve the QL obtained with the grab samples. Indeed, depending on the analytical methods and devices used, QL from laboratories enrolled in monitoring networks are currently about $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ for pesticides. If such QL are consistent with regularity thresholds (*e.g.* Environmental Quality Standard (EQS) for atrazine is about $0.6 \mu\text{g L}^{-1}$ in the Water Framework Directive (WFD, 2000/60/CE, EU, 2000), or $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ for tap water (French public health code, 2007), more stringent QL are required to detect and quantify compounds which are present at an ultra-trace level. Thus, this information would allow making the link between pesticide uses and their impact on water quality.

In this field study, the Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS), which is widely used for the sampling of polar organic chemicals ($0 < \log K_{ow} < 4$) including polar pesticides, (Alvarez et al., 2004; Mazzella et al., 2007) was used. Several studies performed at the

watershed scale with this sampler compared its use for assessing water quality with grab sampling (Criquet et al., 2017; Guibal et al., 2017; Lissalde et al., 2014; Poulier et al., 2015) and all these studies demonstrated that with POCIS the number of quantified contaminants and the quantification frequencies were increased in comparison with grab sampling. Moreover, Poulier et al. (2014) demonstrated that POCIS could be used in addition to grab samples in regulatory monitoring programs because their integrative capacity allows the added value of temporal representativeness. A study performed in 100 small streams across the Midwest (USA) in summer 2013, demonstrated that POCIS revealed complex mixtures of pesticides at low levels of concentration and a correlation between pesticides and land use (Van Metre et al., 2016). Thus, the relationship between land use and water body contamination by pesticides have been demonstrated, but other trends, such as annual seasonal variability associated with pesticide contamination levels, have not.

In this context, a large-scale monitoring was performed during 6 periods in 2016. Fifty-one monitoring stations from the Water Framework Directive network (2000/60/CE, EU, 2000) were selected in the Adour-Garonne basin (117 650 km², SW France) which are characterized by a diversity of land use implying different pesticide contamination profiles. The large amount of data collected with POCIS and grab samples during this 1-year monitoring required the application of specific graphical and map methodologies. The aim of this data processing was to compare and contrast the information from POCIS and grab samples for the measurement of polar pesticide concentrations in water and to demonstrate links between pesticide use and freshwater contamination.

IV.2.2 Materials and methods

IV.2.2.1 Large-scale study area in France

The Adour-Garonne Basin in southwest France covers an area of 117,650 km² (Fig. 1). It is composed of two mountain ranges (the Pyrenees and the Massif Central), of 116,817 km of rivers and of a coastline strip of 650 km. This basin has a population of *c.a.* 7,000,000 with pronounced rural character (30 % of the population), 35 cities with more than 20,000 inhabitants each (28 % of the population) and two metropolises (Toulouse and Bordeaux) with *c.a.* 750,000 inhabitants each. The majority of the basin benefits from a mild and humid oceanic climate characteristic of the Atlantic influence (Southwest). The east is influenced by the continental climate and the southeast by the Mediterranean. Rainfalls are quite marked near the ocean and even abundant locally (Basque Country) and on the relief (> 1400 mm

year⁻¹), in comparison with relatively low rainfall in the central part and the southeast (600 to 700 mm year⁻¹). For this study, 51 sampling sites from the Water Framework Directive network (2000/60/CE, EU, 2000) were selected based on their agrochemical pressures and land use. The sampling sites are shown in Fig. 4 and their characteristics (*e.g.* principal percentage of land use, spatial coordinates) are available in the supporting information (Table S7).

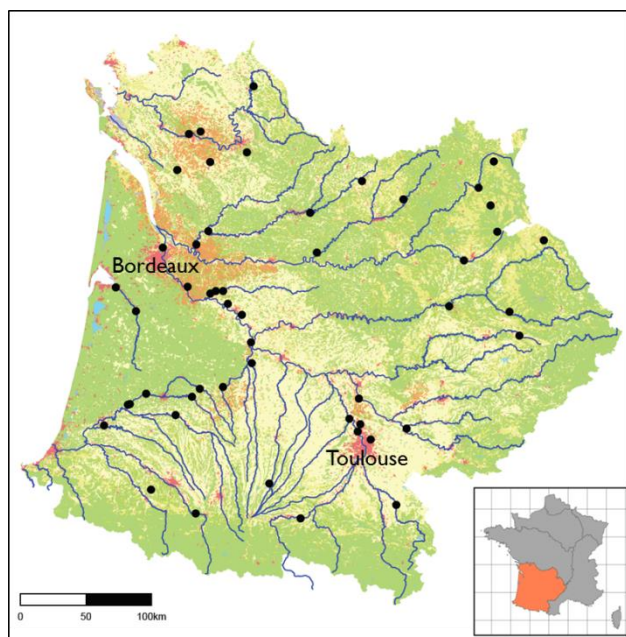


Fig. 4. Map projection of the Adour-Garonne basin with the 51 sampling sites selected (black dots); land use according to Corine Land Cover 2012; yellow: agricultural areas (*i.e.* cereal and vegetable crops); orange: vineyards; green: forests and semi-natural areas; light green: pastures; red: artificial surfaces; blue lines : major river networks.

IV.2.2.2 Studied compounds

The studied compounds were chosen based on those analyzed in the context of the monitoring network of the Adour-Garonne French Water Agency. Then, they were selected only if they could be sampled by the POCIS device (neutral and moderately polar compounds - $0 < \log K_{ow} < 4$) and if they were analyzed by all the laboratories involved in this study (see IV.2.2.5.1 and IV.2.2.5.2). The 29 selected compounds included different chemical families (triazine, urea, etc.) and biological activities (herbicides, fungicides, insecticides and metabolites) and are listed in Table 3. Of the 29, 13 were banned as agricultural pesticides several years ago, however, because of their persistence in environmental compartments, their possible illegal use and their current use as biocides (*e.g.*

diuron), they were nonetheless investigated here. In addition, these banned compounds are still being investigated in the context of the WFD and are listed as priority substances.

Table 3. Abbreviations, $\log K_{ow}$, $\log K_{oc}$ (organic carbon – water partition coefficient), families, biological activities and regulatory status of the 29 studied compounds (^a data from INERIS, ^b Guibal et al. 2017, ^c information from E-Phy-Anses, ^d information from the Pesticide Properties DataBase – PPDB)

Compound	Abbreviation	Log K_{ow} ^a	Log K_{oc} ^d	Family	Biological activity	Authorized/Banned as pesticide (in France, 09/2018) ^{b,c}
Acetochlor	ATC	4.14	2.31	Chloroacetamide	Herbicide	Banned (2013)
Alachlor	ALA	2.97	3.09	Chloroacetamide	Herbicide	Banned (2008)
Atrazine	ATZ	2.50	2.00	Triazine	Herbicide	Banned (2003)
Azoxystrobin	AZS	2.50	2.63	Strobilurine	Fungicide	Authorized
Carbaryl	CBY	2.36	2.32	Carbamate	Insecticide	Banned (2008)
Carbendazim	CBZ	1.50	2.60	Carbamate	Fungicide	Banned (2008)
Carbofuran	CBF	1.62	1.34	Carbamate	Insecticide	Banned (2008)
Chlortoluron	CTU	2.50	2.15	Urea	Herbicide	Authorized
Cyproconazole	CYP	3.09	2.59	Triazole	Fungicide	Authorized
Desethylatrazine	DEA	1.51	1.26	Triazine	Metabolite	-
Desethylterbuthylazine	DET	2.23	2.17	Triazine	Metabolite	-
Desisopropylatrazine	DIA	1.15	1.84	Triazine	Metabolite	-
Dimetomorph	DMM	2.68	2.54	Morpholine	Fungicide	Authorized
Diuron	DIU	2.80	3.03	Urea	Herbicide	Banned (2008)
Epoxyconazol	EPX	3.30	3.26	Triazole	Fungicide	Authorized
Flurtamone	FTM	3.20	2.52	Furanone	Herbicide	Authorized
Flusilazol	FSZ	3.75	3.22	Triazole	Fungicide	Banned (2008)
Hexazinone	HXZ	1.17	1.73	Triazinone	Herbicide	Banned (2007)
Imidacloprid	IMI	0.57	2.28	Neonicotinoid	Insecticide	Authorized
Isoproturon	IPU	2.50	2.14	Urea	Herbicide	Authorized
Linuron	LINU	3.00	2.79	Urea	Herbicide	Authorized
Metazachlor	MTZ	2.49	1.88	Chloroacetamide	Herbicide	Authorized
Methomyl	MTY	1.24	1.40	Carbamate	Insecticide	Banned (2009)
Metolachlor	MTC	3.40	2.30	Chloroacetamide	Herbicide	Authorized
Norflurazon	NFZ	2.30	2.85	Pyridazinone	Herbicide	Banned (2004)
Pirimicarb	PYC	1.70	2.59	Carbamate	Insecticide	Authorized
Simazine	SMZ	2.18	2.11	Triazine	Herbicide	Banned (2003)
Tebuconazole	TBZ	3.70	3.19	Triazole	Fungicide	Authorized
Terbuthylazine	TUZ	3.40	2.34	Triazine	Herbicide	Banned (2003)

IV.2.2.3 Reagents and standards

The solvents (methanol, acetonitrile and ethyl acetate – HPLC grade) were obtained from Biosolve (Biosolve SARL, Dieuze, France). Ammonium acetate was purchased from Fluka (Sigma Aldrich, Schnelldorf, Germany). Ultrapure water (UPW, resistivity > 18 MΩ) was

produced by a Synergy UV system from Millipore (Billerica, MA, USA). Analytical standards (listed in Table 1) and internal standards (atrazine-*d*5, carbofuran-*d*3, DEA-*d*6, diuron-*d*6, methomyl-*d*3, metolachlor-*d*6, pirimicarb-*d*6 and tebuconazole-*d*6) were purchased from Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany) with purity higher than 95.5 %. Individual stock solutions were prepared in acetonitrile (100 mg L⁻¹) and stored at -18°C for no more than six months. A working solution containing each analytical standard was prepared by dilution of the individual stock solutions in acetonitrile (1 mg L⁻¹) and also stored at -18°C for six months maximum.

IV.2.2.4 POCIS preparation

The passive samplers used were “Pharmaceutical” POCIS (Alvarez et al., 2004) containing 200 mg of Oasis® HLB sorbent (30 µm particle size, 810 m² g⁻¹, divinylbenzene N-vinylpyrrolidone, Waters, France) enclosed between two microporous polyethersulfone membranes (PES) of 90 mm diameter and 0.1 µm pore size (PALL®, VWR, France). Two holder washers were used to compress the membrane-sorbent-membrane layers. POCIS were hand assembled in the laboratory and stored at 4°C until field deployment.

IV.2.2.5 Field deployment of two different sampling strategies

IV.2.2.5.1 Grab water sampling

Grab water samples were managed by the Adour-Garonne water agency in the context of their monitoring networks and included six samples a year. Sampling dates are available in Fig. S 7. These samples were analysed by accredited laboratories associated with the Adour-Garonne water agency. After the sampling step, grab samples were transported in a cool box from the field to the accredited laboratories, and were stored at 4°C until the extraction step (within 24 hours). For each sample, the solid phase extraction step was performed at 24 °C (ambient temperature). Then, samples were stored at -18°C until their analysis (up to 7 days). Pesticides analyses were performed by High Performance Liquid Chromatography coupled with tandem Mass Spectrometry (HPLC-MS/MS). The analytical methods used by the accredited laboratories provided QL of 10 or 20 ng.L⁻¹ depending on the compound (Table S12).

IV.2.2.5.2 POCIS deployment

POCIS were deployed at each of the 51 sampling sites (Fig. 4) during six periods of 14 days each spread over the year 2016 (from March to December), such that they included the date

of the Water Agency grab samples (Fig. S 7). In order to perform the POCIS deployments simultaneously, the Adour-Garonne Basin was divided into three sectors which were covered by the three collaborators of this study (Irstea, Adour-Garonne Water Agency and University of Limoges). The description of the sampling sites is in Table S7.

One day before the deployment, POCIS (one per sampling site) were placed in homemade mesh bags (Fig. S 8) covered with aluminum sheets, packed in individual plastic bags in order to minimize contamination and stored at 4°C. During transport to the field, the individual plastic bags were stored in a cool box (4°C). Different deployment methods were used according to the depth and accessibility of the rivers. When depth was more than 100 cm, the mesh bag was fixed to a rope and held by a weighted buoy. When depth was less than 100 cm, the deployment technique was based on the riverbed soil: if it was soft, the mesh bag was fixed to a stake directly hammered into the ground and if it was rocky, the mesh bag was fixed to a weighted slab. The homemade mesh protected the POCIS from *in situ* damage (e.g. membrane perforation, leaf plugging, plant debris, etc.). After 14 days of exposure, POCIS were retrieved, packed (as before deployment) and stored at 4 °C until laboratory analysis.

IV.2.2.5.3 Extraction of pesticides from POCIS

After field exposure, each POCIS was disassembled (including POCIS blanks and reference cartridges). The Oasis® HLB sorbent was packed under vacuum into an empty 3 mL polypropylene solid phase extraction (SPE) cartridge with polyethylene frits (PE) (Supelco®), dried under nitrogen flow and stored at -18°C until elution. This step was performed as described by Lissalde et al. (2011), with 3 mL of methanol then 3 mL of methanol:ethyl acetate 75:25 (v/v). 10 µL of the internal standards solution were added to the 6 mL extracts before evaporation, which was performed with a SpeedVac system for 1h30 at 60°C (P = 133.32 Pa) (Thermo Fisher Scientific, France). Finally, the sample extracts were reconstituted with 1 mL of UPW: acetonitrile 90:10 (v/v). To be in the analytical calibration range and to avoid matrix interference, POCIS extracts were diluted 10 times before analysis (Lissalde et al., 2011).

IV.2.2.6 Analysis of pesticides from POCIS

For analysing the POCIS extracts from the sampling sites monitored by Irstea and the Adour-Garonne Water Agency (Table S7), an HPLC Dionex Ultimate 3000 (Thermo Fisher Scientific) was used. Chromatographic separation was performed with a Gemini-NX C18 3µm, 100 mm

× 2 mm with a SecurityGuard cartridge Gemini-NX C18 4 mm × 2.0 mm (Phenomenex). The mobile phase was acetonitrile and UPW with 5 mM ammonium acetate. The analytical gradient of 15 min is described in the supporting information (Table S8). The detector was a triple quadrupole (QqQ) mass spectrometer API 2000 (AB Sciex) and mass acquisition was performed in the selected reaction monitoring (SRM) mode. All mass parameters are described in Table S9.

For sampling sites monitored by the University of Limoges, analyses were performed with a UHPLC 1290 Infinity apparatus (Agilent). Chromatographic separation was performed with a Zorbax Eclipse Plus C18 1.8 µm, 150 mm × 2.1 mm (Agilent). The mobile phase was UPW, methanol with 5 mM ammonium acetate and 0.1 % formic acid. The analytical gradient of 20 min is described in Table S10. The detector was a tandem mass spectrometer composed of a quadrupole (Q) combined with a time-of-flight (TOF; Accurate Mass LC/MS 6540 - Agilent) and mass acquisition was performed in the "All-ions" mode with 0, 10, 20 and 40 eV as collision energies. All mass parameters are presented in Table S11.

Both mass spectrometers were equipped with an electrospray ionization source (ESI) and operated in the positive ionization mode. The instrumental quantification limits (IQL in µg L⁻¹), determined with method validation NF T90-210, are grouped in Table S9 and Table S11. Interlaboratory tests showed that the concentrations measured with these two analytical techniques were not significantly different.

IV.2.2.7 Calculation of TWAC from POCIS

When POCIS are exposed to the aqueous environment, contaminant transfer occurs from water to the POCIS receiving phase. Many studies have shown that these transfers follow a first-order kinetic law (Huckins et al., 1993; Mazzella et al., 2007; Vrana et al., 2005). During the linear sorption phase of contaminants, the receiving phase of POCIS acts as an infinite sink (Alvarez et al., 2004). Under these conditions, the concentration of each analyte in water C_w (µg L⁻¹ – i.e. the time-weighted average concentration, TWAC) can be expressed as follows (Eq. 5):

$$\text{Eq. 5} \quad C_w = \frac{C_{\text{POCIS}}}{k_u \times t}$$

With C_{POCIS} the analyte concentration in the receiving phase (µg g⁻¹), t the exposure time (days) and k_u the uptake rate value which is compound specific (L g⁻¹ d⁻¹). This constant k_u

can be calculated with the sampling rate value (R_s in $L\ d^{-1}$) and the mass of the receiving phase recovered inside the POCIS ($M_{sorbent}$ in g), by Eq. 6:

$$Eq. 6 \quad k_u = \frac{R_s}{M_{sorbent}}$$

The R_s values used to obtain k_u constants were determined for each analyte during a laboratory calibration. The calibration conditions and all constants are available in the supporting information (k_u and R_s listed in Table S12). Several studies have demonstrated that k_u varied by a factor of 2 as a function of environmental conditions (flow velocity, water temperature, biofouling: Harman et al., 2012; Mazzella et al., 2008; Morin et al., 2012; Togola et al., 2007). Consequently, the TWAC obtained after POCIS field exposure provides semi-quantitative data (Poulier et al., 2015), and to answer the aims of this study, we assumed that these variations were acceptable.

IV.2.2.8 Quality control

Several quality controls were performed during the monitoring. For each period of deployment ($n=6$), a reference cartridge (3 mL empty SPE cartridge with PE frits – Supelco®) containing the same sorbent used in POCIS, was deployed. These reference cartridges provided the initial state of Oasis HLB sorbent, *i.e.* any possible contamination during POCIS preparation. Additionally, for each sampling period and each collaborator, a POCIS blank was used to control for contamination events during storage, transportation and analytical processes. These were exposed to the air each time POCIS samplers were manipulated. Reference cartridges and POCIS blanks were eluted and analysed in the same way as deployed POCIS. At sample analysis, quality controls and analytical blanks with three calibration points were included with every 10 samples for all analysed pesticides (0, 5 and 25 $\mu g\ L^{-1}$).

IV.2.2.9 Graphical and map projection methodologies

For POCIS, quantification limits (QL_P) were estimated according to the method of Poulier et al. (2014) and these are listed in Table S12 as a function of the analytical technique used. For grab samples, the QL was 0.010 or 0.020 $\mu g\ L^{-1}$ depending on the studied pesticide (Table S12). Concentrations measured with POCIS ($\overline{C_w}$ in $\mu g\ L^{-1}$) and grab samples (C_w in $\mu g\ L^{-1}$) below their QLs were replaced by 0 for data processing. Based on comparisons between information from the two sampling strategies and the link between pesticide use and freshwater contamination, we assumed that such low concentrations (in the range of a few

ng/L) were not meaningful. For the large amount of pesticide concentrations collected during this 1-year monitoring (approximately 20,000 measured concentrations), all data processing (POCIS and grab samples) was carried out exclusively with R Software (R Core Team, 2017).

Comparisons of information obtained with the two sampling strategies were performed at three different levels. Firstly, they were carried out for all sampling sites using two kinds of graphical projections to provide an overview of the quantification frequencies associated with each studied pesticide. This first graphical projection was based on the total number of samples and the distribution of samples with concentrations higher than the QL, lower than the QL or where no data was available due to sites not sampled or to the loss of samplers (Fig. 5). The second graphical projection highlighted the dominant pesticides for each period of the year. Here, pesticides quantified at least once were plotted as a function of their quantification frequencies (from 0: not quantified, to 1: quantified in all samples) and median concentrations (in $\mu\text{g L}^{-1}$) (Fig. 6).

Secondly, comparisons were made at the station scale, using map projections of the measured concentrations for each pesticide, sampling technique, station and period (e.g. Fig. 7). In addition to comparing the two sampling strategies, these map projections provided a quick overview of the contamination levels in the basin, and indicated, pesticide by pesticide, the most impacted stations and periods of highest risk. A colour gradient scale showed increasing pesticide concentrations based on POCIS and grab samples for each station and period. The concentration scales and thresholds were defined from boxplots of the complete datasets as detailed in Fig. S 9. A common scale and symbols were used for both sampling techniques, allowing quick visual comparisons of the contamination levels measured for each station and period.

Thirdly, relationships between estimated concentrations with POCIS and grab samples were studied for all stations and periods combined. Here, the methodology followed that of Dalton et al. (2014) where measured atrazine concentrations were compared by plotting TWA concentrations obtained with POCIS ($\overline{C_w}$) against concentrations obtained with the grab samples (C_w). Graphical projections (Fig. 10) were based on an equivalence hypothesis ($y = x$), which can be expressed as follows:

$$\text{Eq. 7} \quad C_{POCIS} = C_w \times k_u \times t$$

assuming that $(k_u \times t)$ is set to 1. Two other regressions ($y = 2x$ and $y = 0.5x$) defined the confidence interval corresponding to the variability generally observed around k_u and the temporal uncertainty associated with the grab samples.

All graphical and map projections were plotted with the package “ggplot2” available on R Software (Wickham, 2009).

IV.2.3 Results and discussion

IV.2.3.1 Comparison of the two sampling strategies at the scale of the Adour-Garonne Basin

For the 51 sampling stations (Fig. 4) and the 6 periods (Fig. 5 - $n = 306$), the number of quantifications of each studied pesticide (classified by their biological activities - Table 3) was determined for the two sampling strategies: POCIS and grab samples.

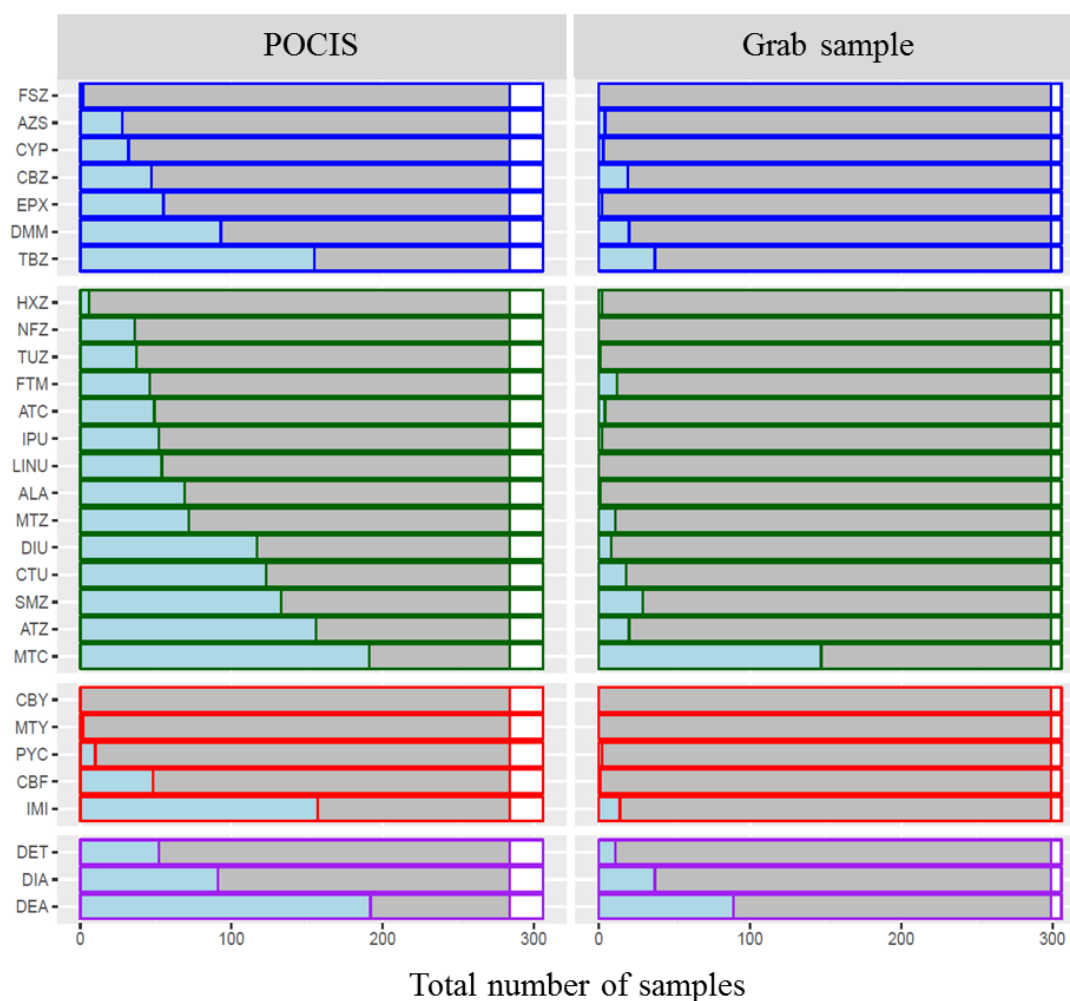


Fig. 5. Number of quantifications of each studied pesticide (on the Y axis, pesticide abbreviations are listed in Table 1) considering all samples ($n = 306$), for POCIS (left panel) and grab sampling (right panel). Pesticides are grouped by biological activity where blue corresponds to fungicides, green to herbicides, red to insecticides and purple to metabolites; white area: missing values; grey area: values < QL, blue area: values > QL.

Fig. 5 presents an overview of the 2016 results and provides three complementary sets of information. Firstly, the proportion of missing samples (NA – Not Available - white area) is shown. For POCIS, they correspond to samplers lost or damaged (e.g. high flow, sudden change in water levels, human presence, etc.) during the 14-day field exposure. For the year, only 7% of POCIS samplers (21 POCIS of 306 deployed) were lost. For grab samples, 2% of

the sampling sites were not sampled. This low number of missing samples and the similar size of POCIS and grab sample datasets allowed for comparison between populations. Secondly, the proportion of values lower than the quantification limits ($< QL$) associated with each studied compound and sampling technique is shown. For POCIS, these QL_P ranged from 0.001 to 0.019 $\mu g L^{-1}$ with a median of 0.001 $\mu g L^{-1}$ (Table S12). For grab samples, the QL was 0.010 or 0.020 $\mu g L^{-1}$ depending on the studied compound. Concerning values higher than their respective QLs ($> QL$ - blue area), Fig. 5 shows that the total number of quantified compounds was higher with POCIS than grab samples (28 and 21, respectively). For each compound, annual quantification frequencies were systematically higher with POCIS than grab samples. An example in each class of biological activity, tebuconazole (fungicide), metolachlor (herbicide) and imidacloprid (insecticide), quantified in 51, 63 and 51 % of POCIS extracts and 12, 48 and 5 % in grab samples, respectively (Table S13). Some compounds such as terbuthylazine, norflurazon and carbofuran were never quantified in grab samples while they were in POCIS extracts (12, 12 and 16 %, respectively). These results can be directly related to the QLs of the POCIS - about 10-fold lower than those of grab samples. As a consequence of the *in situ* pre-concentration of the analyte during the 14-day field exposure, analyte quantity accumulated in POCIS over time was enough to exceed the instrumental quantification limits (IQL_s) (Poulier et al., 2014) allowing POCIS to accurately measure trace level compounds.

Fig. 6 indicates that quantification frequencies were systematically higher with POCIS compared to grab samples - where values were never greater than 50 % (except for metolachlor). For example, in May, imidacloprid was quantified with a frequency of 72 % for POCIS and 4 % for grab samples (Table S14). For the months of March, June, July and November, the sum of the median concentrations obtained with grab samples (0.601, 0.654, 0.421, 0.287 $\mu g L^{-1}$, respectively) was higher by a factor of two than those obtained with POCIS (0.244, 0.352, 0.240, 0.122 $\mu g L^{-1}$, respectively). For the months of May and September, the discrepancy between these two measurements was by a factor of approximately three (Table S14 - Table S15).

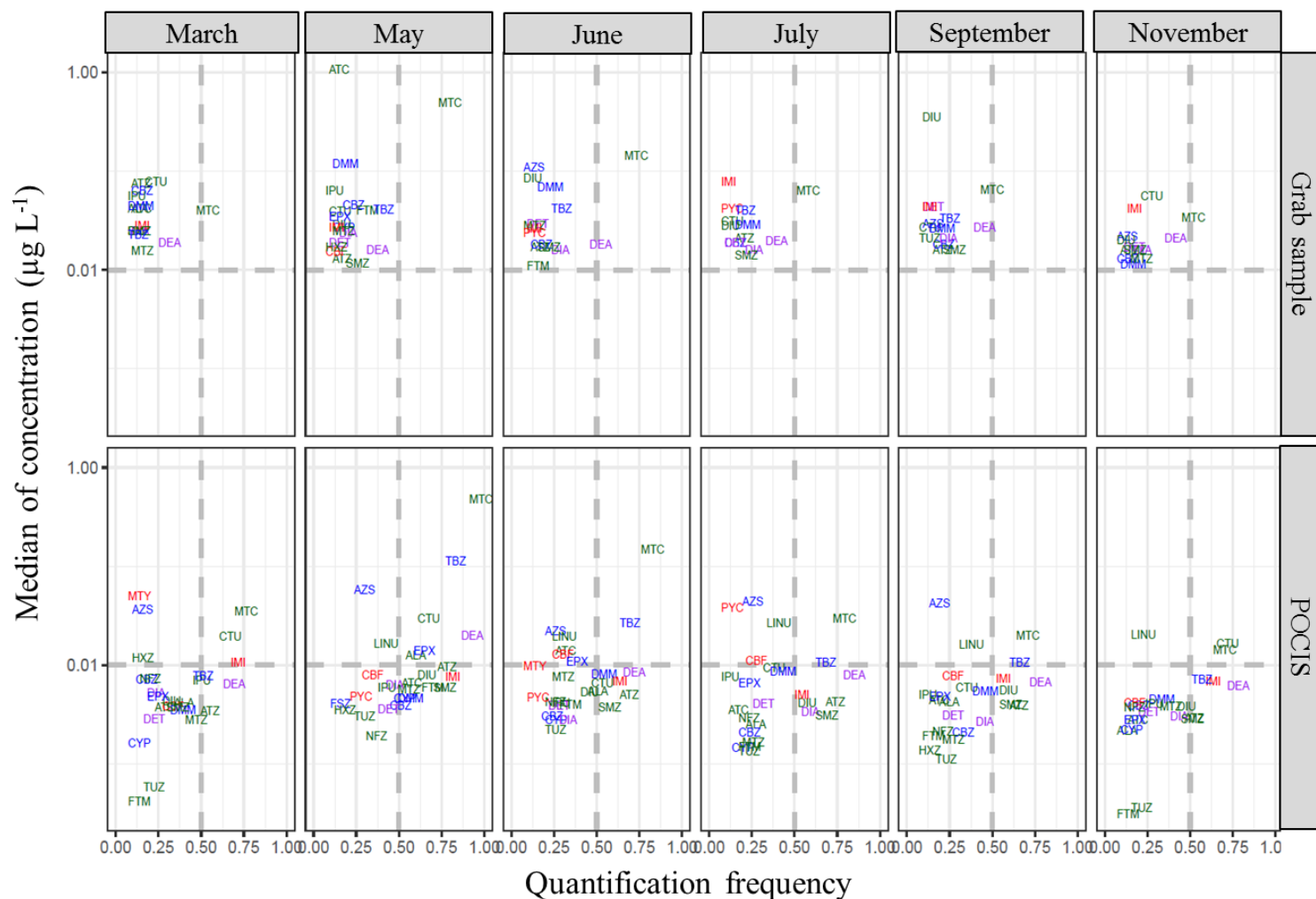


Fig. 6. Classification of the studied pesticides quantified at least once in each period (all stations considered), according to their median concentration ($\mu\text{g L}^{-1}$) and their quantification frequency. Pesticide abbreviations are listed in Table 1. The colours used indicate biological activity (green: herbicides; blue: fungicides; red: insecticides; purple: metabolites).

For both sampling strategies, metolachlor (MTC) had a unique profile (Fig. 6, upper left panels). In each sampling period, it was quantified by POCIS and grab samples with high quantification frequencies (ranging from 58 to 88 % and 38 to 68 % of sites, respectively) and variable median concentrations (ranging from 0.014 to 0.463 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 0.034 to 0.496 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively). The ratios of median MTC concentration from POCIS and grab samples are in Table S14 and Table S15. From March to June, these ratios indicated that median MTC concentrations measured with both sampling strategies were in good agreement (0.9 for March and May, 1 for June). For July, September and November, median MTC concentration ratios ranged from 0.3 to 0.5 and indicated two or three-fold lower values for POCIS than grab samples, and similar results were noted in several other studies (Guibal et al., 2017; Metre et al., 2016; Shaw et al., 2009). Despite these differences, the same seasonal trends were observed with both sampling techniques, that is an increase of the median MTC concentration by a factor of 13 from March to May, followed by a gradual decrease to the initial concentration by November. These results are consistent with land use: 48 % of the sampling sites were in areas mostly covered by cereal or vegetable crops (agricultural areas in Fig. 4 and Table S7), and metolachlor is mainly used in agricultural areas (*e.g.* corn crops, sunflowers, etc.) with an intensive treatment period from March to June.

Among fungicides, tebuconazole (TBZ) was also different from the others, but only with POCIS where it was quantified with high frequencies (ranging from 40 to 72 % of sites) and variable monthly median concentrations (highest in May: 0.112 $\mu\text{g L}^{-1}$). In contrast, with grab samples, TBZ was quantified at 0 to 30 % frequency and monthly median concentrations were stable. The robustness of the dataset allowed the $\overline{C_w}$ to show seasonal trends, with the highest concentration of TBZ in the spring. Indeed, this fungicide is used in an agricultural context (*e.g.* wheat, barley, etc.) and for the treatment of vineyards from March to June. Thus, the POCIS data collected in this study indicates that the rivers of the Adour-Garonne basin are impacted by cereal and vegetable crops and vineyards and the TBZ data supports a better temporal representativeness of monthly contamination levels by POCIS compared to grab samples.

Among insecticides, imidacloprid, a neonicotinoid, was quantified with high frequency (Relative Standard Deviation - RSD of 18 %) with POCIS and low frequency with grab samples (Fig. 5). Both methods showed stable monthly contamination levels (0.005 to 0.011 $\mu\text{g L}^{-1}$ - RSD of 28 %) and no seasonal trends, consistent with its use. Imidacloprid can be used both in an agricultural context (*e.g.* cereal crops, fruit trees, etc.) with a treatment period

from March to June and October, and in a non-agricultural context for the treatment of private gardens or pets (*e.g.* pest control for fleas and ticks). These non-agricultural uses have no defined application period and likely explain the absence of seasonality in concentration levels.

Among metabolites, DEA (a metabolite of atrazine), was quantified in each sampling period with both sampling techniques. For POCIS, quantification frequencies ranged from 58 to 81 % and median concentrations from 0.006 to 0.020 $\mu\text{g L}^{-1}$. For grab samples, quantification frequencies ranged from 20 to 41 % and median concentrations from 0.016 to 0.027 $\mu\text{g L}^{-1}$. With both techniques, median concentrations were low and stable throughout the year, except during the month of May for POCIS (RSD 14 and 19 %, for grab samples and POCIS, respectively - excluding POCIS value in May). Thus, quantification of this compound could be attributed to background noise. DIA, another metabolite of atrazine, was also quantified in the rivers of the Adour-Garonne Basin, but with lower median concentrations and lower quantification frequencies than DEA.

Finally, Fig. 6 indicates compounds quantified with very low frequencies but high median concentrations, especially with grab sampling. Contamination peaks were measured by grab samples for acetochlor and diuron, in May (1.075 $\mu\text{g L}^{-1}$) and September (0.350 $\mu\text{g L}^{-1}$), respectively. These events seemed to be unrecognised by POCIS (0.007 and 0.006 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively). This may be explained by the characteristics of the two sampling techniques as it is possible that the grab sample was taken during a short contamination peak which occurred following a treatment performed under critical conditions (*e.g.* rainy, windy), while POCIS provided a time average concentration ($\overline{C_w}$) over the exposure period of 14 days, minimizing the magnitude of any single event.

IV.2.3.2 Comparisons of the two sampling strategies at the station scale

Map projections of the measured concentrations for each sampling technique, station and period for the three most quantified compounds in this study are available in Fig. 7, Fig. 8 and Fig. 9: metolachlor, imidacloprid and atrazine, respectively.

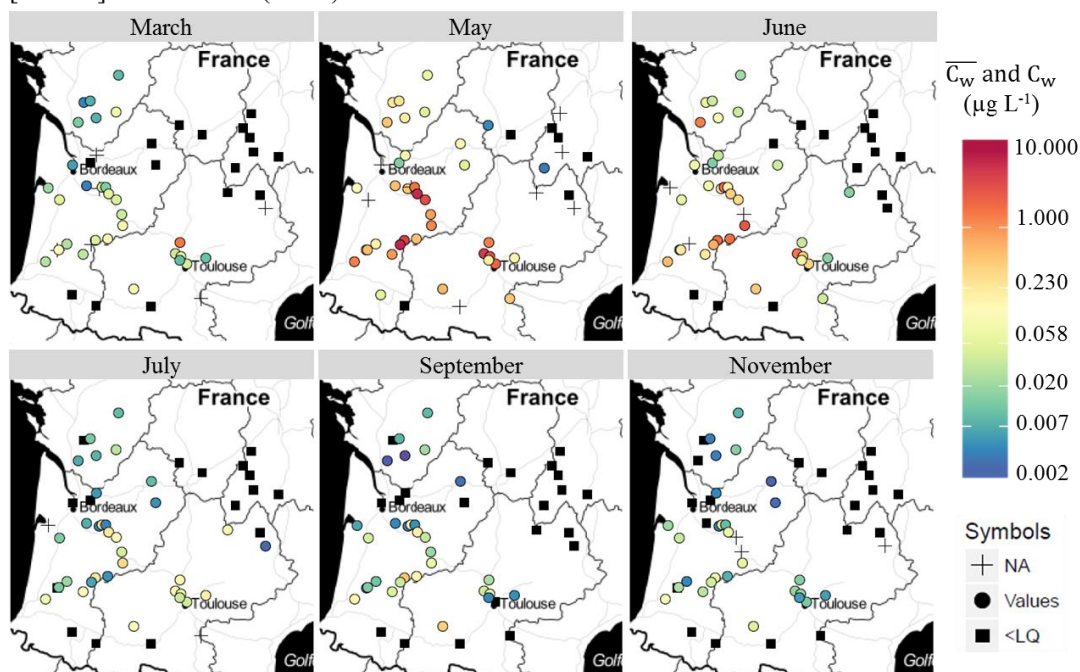
For metolachlor, cartographic projections (Fig. 7) confirmed the seasonal trends shown in Fig. 6. May was the most contaminated month, especially for stations located in the south-west of the Adour-Garonne Basin. After, contamination levels decreased monthly. Comparing Fig. 7 and Fig. 4 shows consistent relationships between measured contamination levels, application periods and land uses. Comparisons between map

projections obtained with the two sampling strategies demonstrates that, when measured concentrations were in the high range of the scale, they were mostly of the same order of magnitude. In contrast, when measured concentrations were in the low range of the scale, POCIS provided more information than grab samples (*e.g.* in July at stations located south of Bordeaux), particularly when levels were between the QL of 0.010 or 0.020 $\mu\text{g L}^{-1}$ and QL_P .

For imidacloprid (Fig. 8), this quantification limit effect was more obvious as grab samples showed few contaminated stations compared to POCIS. By grab sampling, only stations near the metropolis of Toulouse had consistently high contamination levels, while POCIS data showed that stations neighbouring Bordeaux and Toulouse were also contaminated with imidacloprid. Finally, map projections confirmed that the contamination levels corresponded to non-agricultural use mainly in urban areas, and thus likely due to the high density of pets linked to urban populations.

Atrazine, an herbicide prohibited since 2003, was often quantified (63% in Fig. 6) at very low concentrations; perhaps due to the persistence of this compound in environmental compartments. Its half-life of 123 days in water and 600 days in sediments (possible release by soil) allows this compound to be detectable in aquatic environments for several decades. The concentration ratio of DEA (metabolite) and atrazine (parent compound) is a good indicator of the remobilization of old stock (ratio > 1) or, in contrast, of a recent use of the parent compound (ratio <1) (Shipitalo et al., 2003). On our cartographic projections (Fig. 9), stations with a ratio less than 1 were observed (symbolized with triangle shapes), especially with POCIS data. These results suggest recent and punctual illegal use of atrazine in these areas, as also observed in a previous study in the Auvézère watershed (Adour-Garonne basin) by Guibal et al. (2017). Grab samples did not provide this information on atrazine, underlining the added-value of POCIS. Surely, knowing trace levels of contamination, as POCIS allows, could be valuable for a better characterization of the water status of the Adour-Garonne Basin.

[POCIS] Metolachlor (MTC) / Herbicide



[GRAB] Metolachlor (MTC) / Herbicide

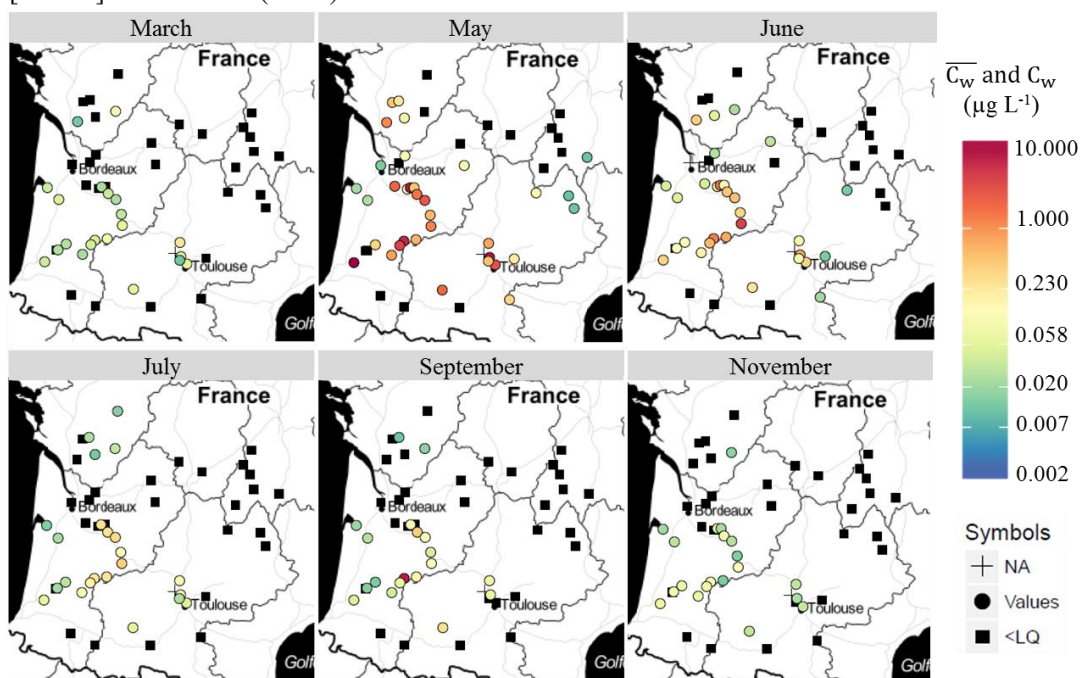
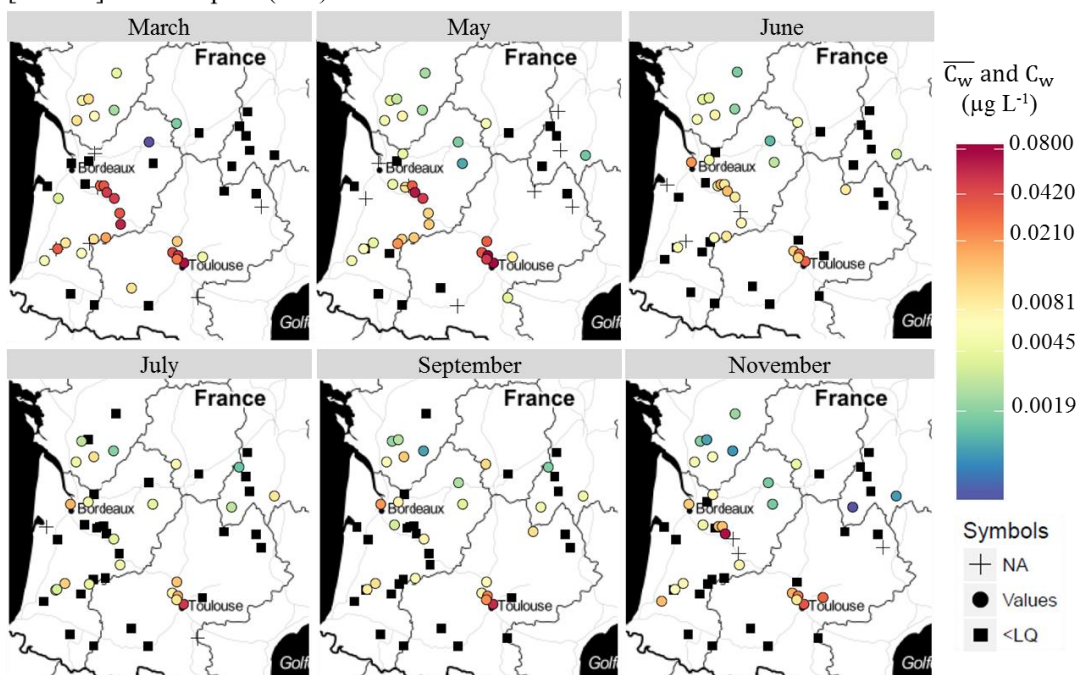


Fig. 7. Cartographic projections of metolachlor concentrations measured ($\mu\text{g L}^{-1}$) for each sampling technique, station and trial; coloured dots are measured concentrations (values) > QL (colour gradient scale describes the level of measured concentrations), squares are values < QL and crosses are missing samples; Continuous black lines correspond to the boundaries of French regions; light grey lines are the main watercourses of the French hydrographic network.

[POCIS] Imidacloprid (IMI) / Insecticide



[GRAB] Imidacloprid (IMI) / Insecticide

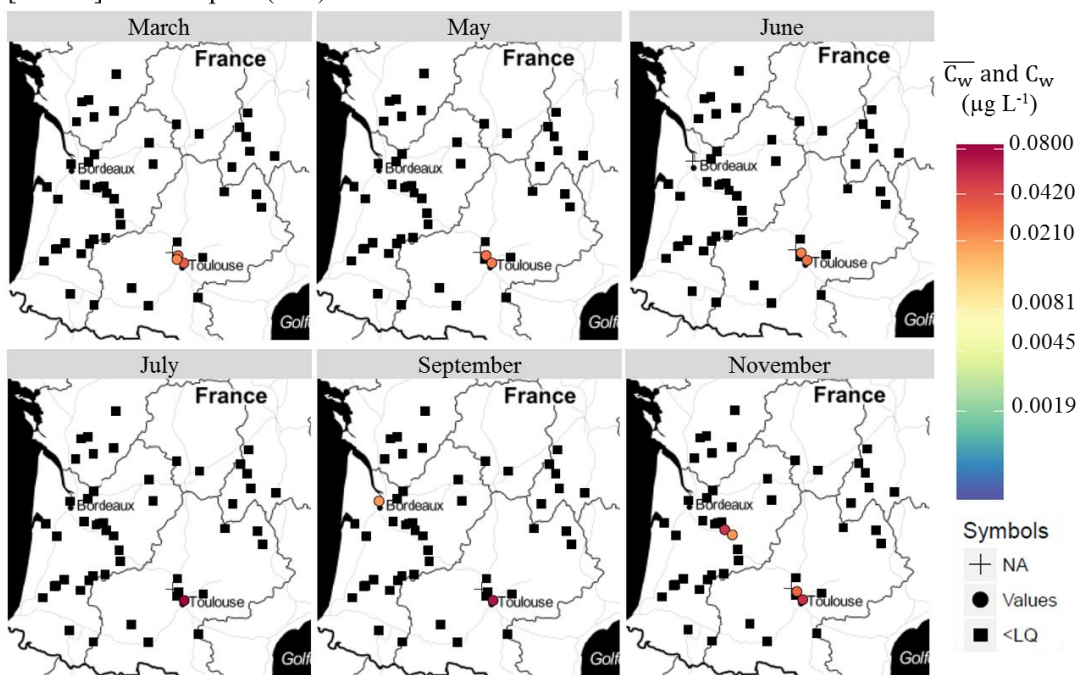
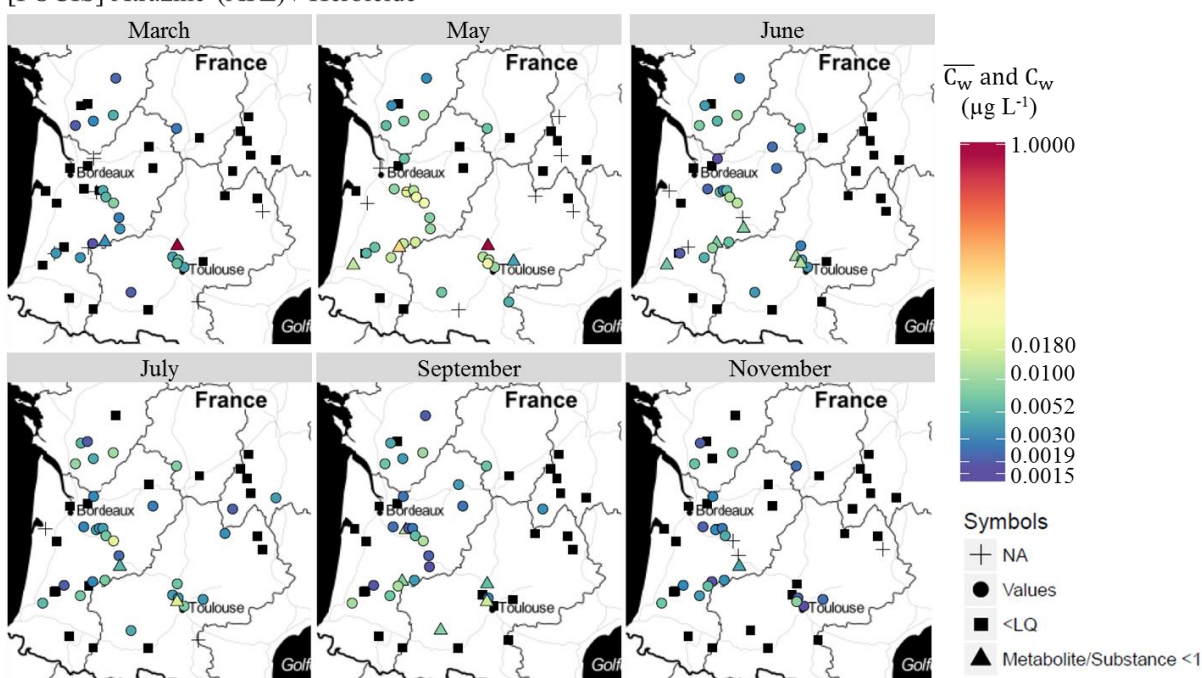


Fig. 8. Cartographic projections of imidacloprid concentrations measured ($\mu\text{g L}^{-1}$) for each sampling technique, station and period; coloured dots are measured concentrations (values) > QL (colour gradient scale describes the level of measured concentrations), squares are values < QL and crosses are missing samples. Continuous black lines correspond to the boundary lines of French regions; light grey lines are the main watercourses of the French hydrographic network.

[POCIS] Atrazine (ATZ) / Herbicide



[GRAB] Atrazine (ATZ) / Herbicide

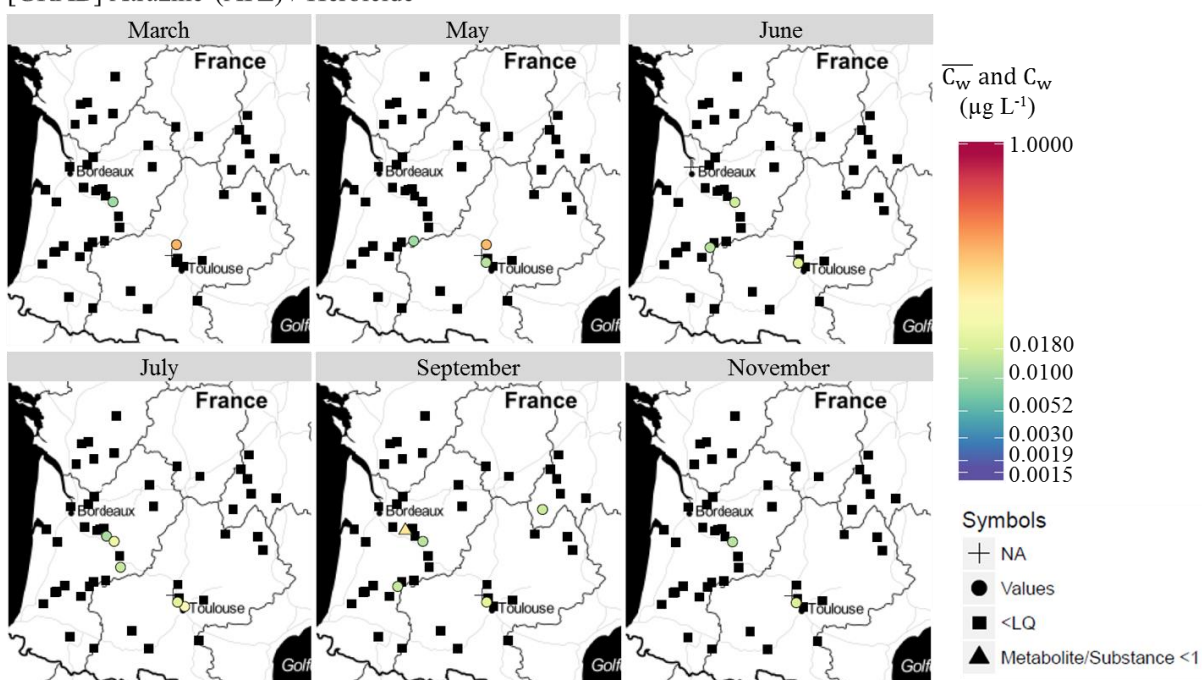


Fig. 9. Cartographic projections of atrazine concentrations measured ($\mu\text{g L}^{-1}$) for each sampling technique, station and period; coloured dots are measured concentrations (values) > QL (colour gradient scale describes the level of measured concentrations), squares are values < QL, crosses are missing samples and triangles are ratio DEA/ATZ < 1. Continuous black lines correspond to the boundary lines of French regions; light grey lines are the main watercourses of the French hydrographic network.

IV.2.3.3 Relationships between estimated concentrations with POCIS and grab samples

Fig. 10 presents the correlations between TWA concentrations for metolachlor, tebuconazole and imidacloprid obtained with POCIS ($\overline{C_w}$) and with grab samples (C_w). The sampling occasions (stations x periods) when metolachlor, tebuconazole and imidacloprid were quantified with both techniques (Fig. 10) represented 46, 13 and 5 % of the total dataset, respectively. Equivalent values ($\overline{C_w} = C_w$) were 31, 4 and 6 %, respectively. Most of the remaining data were values underestimated with grab samples ($\overline{C_w} \gg C_w$), conversely, a small part was values underestimated with POCIS.

The largest part of the dataset was concentrations measured with POCIS only, *i.e.* 50, 87 and 95 % of the total dataset for metolachlor, tebuconazole and imidacloprid, against 5 % (metolachlor) or nothing (tebuconazole and imidacloprid) for grab sample data. For metolachlor, POCIS detected contamination in 96 % of the cases, and grab samples in only 50 %. The difference was more marked with imidacloprid, where POCIS never failed in quantifying the analyte (100 % detected) while grab sample detection was only 5 %. In sum, these results confirm that POCIS, due to their QL_P and their integrative capacity, provided more information than grab samples and allowed a better estimation of the water quality.

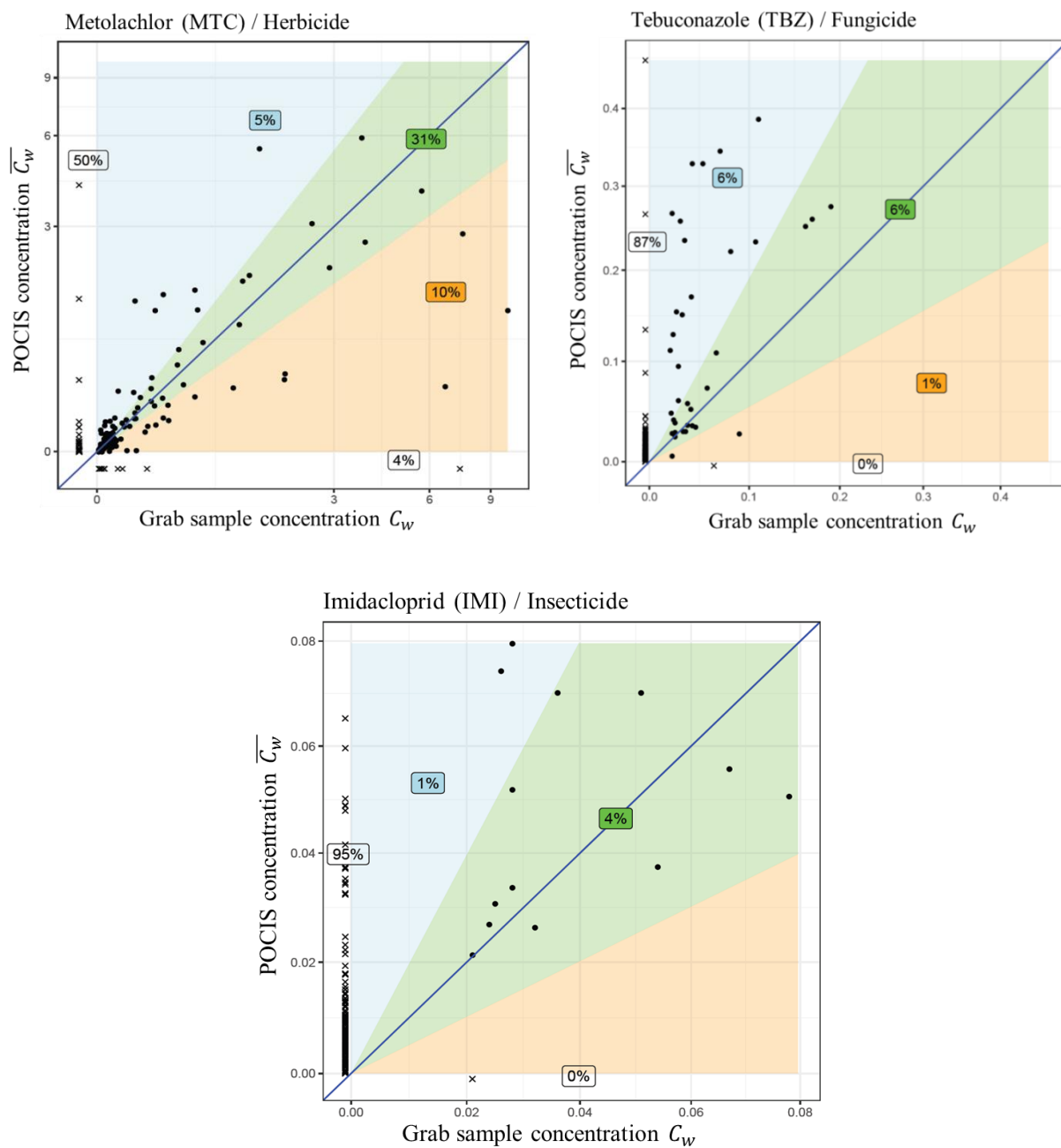


Fig. 10. Correlations between measured concentrations of metolachlor, tebuconazole and imidacloprid from POCIS and grab samples for each station (black dots); dark blue line: 1:1 regression; green area: $\overline{C}_w = C_w$; blue area: $\overline{C}_w > C_w$; orange area: $\overline{C}_w < C_w$. Crosses on the X or Y axes represent sampling occasions where the analyte was quantified in only grab samples or POCIS.

IV.2.4 Conclusions

During this 1-year large-scale pesticide monitoring, a large amount of data was collected with POCIS and grab samples. The processing of this dataset required use of a specific methodology to confirm the conclusions reached at the local scale. Firstly, the data associated with each sampling technique were processed at the basin scale, *i.e.* for all sampling sites combined. The graphical projections strongly suggested that POCIS may make a real contribution in water quality monitoring. Its integrative capacity over time improved the number of quantified pesticides and provided estimates of contamination background noise. POCIS also provided a better temporal representativeness of contamination levels and consequently improved the link between quantified pesticides and their uses (linked with application period). Secondly, map projections of the measured concentrations for each sampling technique, pesticide, period and sampling site, allowed quick visual comparisons of the information obtained with both sampling techniques. They also highlighted the most contaminated sites and the periods of most risk.

Finally, this study demonstrates that the combination of grab samples (magnitude of contamination peaks) and POCIS (average concentration over a period) provides a better assessment of pesticide contamination levels in the Adour-Garonne Basin than either technique alone. Lastly, an aspect of this study is the possibility of using this large amount of data to improve understanding of the link between quantified pesticides and land use of sampling sites.

Acknowledgments

This study was financed by the Adour-Garonne French Water Agency. Authors would like to thank Aurelie Moreira, Brigitte Delest, Gwilherm Jan and Sylvia Moreira from Irstea, Julie Leblanc, Patrice Fondanèche, Karine Cleries and Robin Guibal from University of Limoges, and Jessica Partaud and Lomig Leborgne from the Adour-Garonne Water Agency for technical, field and laboratory assistance. The authors gratefully acknowledge Soizic Morin from Irstea for his valuable assistance in correction of the paper and Katherine Flynn for English revision.

Conflict of interest

The authors declared no competing interest.

Funding

This work was supported by the Adour-Garonne Water Agency.

Appendix A. Supplementary data

A table containing information on the 51 sampling stations is included as Table S7. All mass parameters and chromatographic conditions are described in Tables S8, S9, S10 and S11. The quantification limits estimated for POCIS and the two analytical techniques are available in Table S12. All the tables and graphical representations used for the section “Results and Discussion” which were discussed and not presented in this manuscript are available in Supporting Information.

IV.2.5 Appendix A. Supplementary data

Table S7. The 51 sampling stations with their codes, names, spatial coordinates, area of the associated watershed and land use repartitions. The operator in charge of the site is mentioned; n.d: not determined.

Station code	Station name	Operator	Spatial coordinates (Lambert 93)		Watershed area (km ²)	Land uses (in % - watershed associated with each sites)				
			X	Y		Artificial surfaces	Agricultural areas	Vineyards	Pastures	Forest and semi natural areas
5008000	La Seugne à St-Germain de Lusignan	U.Limoges	429784,7	6489387,3	369	2%	76%	8%	2%	13%
5011600	Le Beau à Saint-Médard	U.Limoges	454905,0	6495184,8	219	3%	74%	5%	1%	17%
5012000	L'Antenne à Javrezac	U.Limoges	438867,0	6516738,1	338	3%	65%	21%	2%	9%
5013150	Le Tourtrat au niveau de Reparsac	U.Limoges	447895,1	6518717,0	28	3%	64%	24%	0%	8%
5015320	Les Eaux-Clares à Puymerville	U.Limoges	483035,9	6502550,6	473	0%	33%	0%	13%	54%
5023100	La Lizonne en aval de Bioussac	U.Limoges	488324,5	6553063,0	132	0%	67%	0%	7%	26%
5042000	L'Auvézère au Pont Rognac	U.Limoges	531347,9	6456685,3	4885	1%	41%	0%	22%	35%
5042085	Le Ruisseau d'Arnac à Arnac Pompadour	U.Limoges	570884,2	6481099,9	2188	8%	14%	0%	65%	13%
5049000	La Vézère à Le Bugue	U.Limoges	536438,1	6426407,2	1824	3%	26%	0%	27%	43%
5054600	La Solane en aval de Naves	U.Limoges	602501,6	6466987,6	224	6%	33%	0%	31%	31%
5064000	La Cère à Sansac	U.Limoges	648706,3	6420537,4	357	6%	22%	0%	33%	39%
5065500	La Jordanne en amont de Mandailles-St-Julien	U.Limoges	674042,7	6442310,1	1850	0%	1%	0%	19%	80%
5068640	La Sumène en amont de Valette	U.Limoges	669037,1	6462491,6	3831	0%	9%	0%	27%	62%
5068890	La Rhue à St-Thomas	U.Limoges	659900,0	6475859,3	5	1%	6%	0%	40%	52%
5071300	La Mortagne en amont de Tauves	U.Limoges	671442,7	6495941,2	2076	1%	6%	0%	84%	10%

5097000	Le Lander en aval de St-Flour	U.Limoges	709672,4	6435784,5	604	3%	26%	0%	60%	10%
5028110	La Barbanne à Libourne	Irstea	444507,5	6432559,5	924	1%	5%	82%	10%	3%
5030000	La Dronne à Coutras	Irstea	453482,6	6442788,0	5857	2%	57%	0%	6%	34%
5073800	La Jalle de Blanquefort	Irstea	419052,8	6430162,1	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
5075900	L'Euille à Laroque	Irstea	437679,4	6400615,7	197	2%	10%	62%	4%	22%
5078900	Le Vignague à Morizès	Irstea	455126,7	6395188,0	195	1%	15%	58%	9%	16%
5079100	Le Dropt à Loubens	Irstea	459458,9	6397156,3	2345	1%	74%	5%	6%	13%
5079200	L'Andouille au niveau de Roquebrune	Irstea	464949,2	6397352,7	67	0%	69%	12%	2%	17%
5080960	La Gupie	Irstea	468541,1	6387246,9	219	1%	81%	2%	2%	15%
5083300	Le Trec à Longueville	Irstea	479203,8	6378802,0	334	2%	87%	0%	2%	7%
5104000	La Garonne en amont du Lot	Irstea	486212,1	6358047,4	71646	3%	52%	1%	9%	33%
5107000	La Grande Baise à Bapaume	Irstea	486913,1	6342306,3	2523	2%	81%	0%	6%	10%
5191000	La Leyre à Lamothe	Irstea	383133,3	6399939,0	3583	2%	14%	0%	0%	84%
5191900	La Leyre à Belin Beliet	Irstea	398433,1	6381859,1	2741	1%	17%	0%	0%	82%
5219000	Le Luy à Saint-Pandélon	Irstea	374107,0	6294743,8	2166	3%	70%	0%	8%	19%
5224100	Le Retjons à Tartas	Irstea	392108,0	6310637,6	257	3%	18%	0%	0%	79%
5225100	La Midouze à Tartas	Irstea	393870,7	6311290,5	5711	2%	34%	2%	3%	58%
5226000	La Midouze à Campagne	Irstea	406129,6	6318889,9	4770	2%	36%	3%	3%	55%
5093550	Le Riou Mort en aval de Viviez	AEAG	637384,7	6385456,0	369	7%	28%	0%	32%	33%
5099170	La Boralde Flaujaguèse en amont d'Espalion	AEAG	683487,0	6381272,0	219	0%	3%	0%	45%	52%
5106850	La Gélise en amont du Rimbez	AEAG	464841,1	6323918,6	338	2%	56%	17%	9%	15%
5115550	La Gèze à Castelnau Magnoac	AEAG	500045,7	6250690,1	28	1%	71%	0%	6%	16%
5128000	L'Aveyron à Lugans	AEAG	691124,0	6363090,1	473	2%	29%	0%	34%	35%
5129150	Le Rieu Tort à Labastide St Pierre	AEAG	568522,1	6315269,1	132	5%	49%	35%	1%	8%

5134000	L'Agout à Ambrès	AEAG	605081,5	6292402,3	4885	3%	36%	0%	17%	44%
5155000	La Save à Grenade	AEAG	561197,9	6299826,1	2188	2%	81%	0%	8%	10%
5156950	L'Hers mort au niveau de St-Sauveur	AEAG	569550,9	6295940,4	1824	12%	82%	0%	2%	3%
5157100	La Sausse à Toulouse	AEAG	577655,0	6284258,9	224	12%	84%	0%	0%	4%
5158700	L'Aussonnelle à Seilh	AEAG	567642,2	6289984,5	357	21%	60%	0%	1%	18%
5167008	Le Grand Hers en amont de la Vixiège	AEAG	597178,2	6234242,1	1850	2%	27%	0%	12%	58%
5181000	La Garonne à Labarthe Inard	AEAG	524136,7	6224093,7	3831	3%	11%	0%	8%	78%
5211550	Le Luzoué à Monein	AEAG	409969,3	6245768,1	5	0%	22%	0%	20%	58%
5216210	Le Gave de Pau à Rieulhes	AEAG	444054,9	6227685,3	2076	2%	3%	0%	7%	87%
5228280	La Douze à Mauvezin d'Armagnac	AEAG	447200,0	6322582,7	604	0%	63%	10%	9%	17%
5229100	Le Midour à Lannemaignan	AEAG	441241,3	6316675,0	924	1%	65%	7%	11%	16%
5231370	L'Adour à Borderes	AEAG	428778,1	6302672,8	5857	4%	55%	0%	10%	31%

For each sampling station, the associated watershed was determined using the GRASS plugging and QGIS. We used the “r.water.outlet” function to determine the watershed using the outflow coordinates and the digital elevation model (DEM - <http://www.ign.fr/>). Then, the percentages of land use were calculated by making an intersection between the CLC 2012 layers (Corine Land Cover) and the determined watershed.

Months	Days																															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
March							S							★							E											
April																																
May																							S								★	
June						E														S							★					
July				E																						S						
August	★							E																								
September						S						★							E													
October																																
November																					S						★					
December					E																											

Fig. S 7. Dates of exposure and retrieval of POCIS for the 51 sampling sites (grey area) in 2016; S: start of deployment; E: end of deployment; POCIS were deployed during 14 ± 1 days in function of the sampling site; grab samples from the Water agency (black stars) were performed in the middle of the POCIS deployment period.



Fig. S 8. Homemade mesh bags with POCIS duplicates inside

Analysis of pesticides from POCIS**HPLC-QqQ**

Column and autosampler temperatures were maintained at 40 and 10°C, respectively. The injected sample volume was 50 µL. Mobile phase and flow rates are described in Table S8.

Table S8. Mobile phase and flow rates used for HPLC-QqQ analysis of pesticides in POCIS samples.

Time (min)	Flow rate (µL min ⁻¹)	ACN (%)	UPW + 5 mM ammonium acetate (%)
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

Detection was performed with an API 2000 tandem mass spectrometer (AB Sciex) in the positive ionization mode. Mass acquisition was performed in the selected reaction monitoring (SRM) mode. Two transitions were registered for each compound except for internal standards. One SRM transition was used in the quantification process and the other to confirm the molecule's presence and avoid false positives (Table S9).

Table S9. SRM transitions used for the analysis of pesticides in POCIS extracts and instrumental quantification limits (IQL in $\mu\text{g L}^{-1}$)

Compound	Abbreviation	1 st transition (quantification)	2 nd transition (confirmation)	IQL ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Acetochlor	ATC	270/224	270/148	0.5
Alachlor	ALA	270/238	270/162	0.5
Atrazine	ATZ	216/174	216/104	0.5
Azoxystrobin	AZS	404/372	404/329	1.0
Carbaryl	CBY	202/145	202/127	2.0
Carbendazim	CBZ	192/160	192/105	0.5
Carbofuran	CBF	222/123	222/165	0.5
Chlortoluron	CTU	213/72	213/46	1.0
Cyproconazole	CYP	292/70	292/125	0.5
Desethylatrazine	DEA	188/146	188/104	0.5
Desethylterbutylazine	DET	202/146	202/104	0.5
Desisopropylatrazine	DIA	174/104	174/132	0.5
Diuron	DIU	233/72	233/46	0.5
Dimetomorph	DMM	388/301	388/165	1.0
Epoxyconazol	EPX	330/121	330/101	0.5
Flurtamone	FTM	334/247	334/178	0.5
Flusilazol	FSZ	316/247	316/165	0.5
Hexazinone	HXZ	253/171	253/71	0.5
Imidacloprid	IMI	256/175	256/209	1.0
Isoproturon	IPU	207/72	207/165	1.0
Linuron	LINU	249/160	249/182	1.0
Metazachlor	MTZ	278/134	278/210	0.5
Methomyl	MTY	163/88	163/106	0.5
Metolachlor	MTC	284/252	270/176	0.5
Norflurazon	NFZ	304/284	304/160	0.5
Pirimicarb	PYC	239/72	239/182	0.5
Simazine	SMZ	202/132	202/124	0.5
Tebuconazole	TBZ	308/70	308/125	0.5
Terbutylazine	TUZ	230/174	230/146	1.0

Internal calibration was performed with an 8-point linearity range from 0 to 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. This analytical method was validated according to the French standard NF T90-210.

UHPLC-Q-TOF

Column and autosampler temperatures were maintained at 30 and 5°C, respectively. The injected sample volume was 5 µL. Mobile phase and flow rates are described in Table S10.

Table S10. Mobile phase and flow rate used for UHPLC-Q-TOF analysis of pesticides in POCIS samples.

Time (min)	Flow rate (µL min ⁻¹)	UPW (%)	Methanol + 5 mM ammonium acetate and 0.1% formic acid (%)
0	400	90	10
0.5	400	90	10
3.5	400	50	50
14	400	30	70
17	400	10	90
20	400	10	90

Main calibration conditions

All sampling rate constants were obtained from laboratory calibration, performed under laboratory-controlled conditions for an exposure period of 21 days with a flow-through system. Fourteen POCIS were exposed in an artificial river of 500 L of tap water initially spiked with the 29 pesticides at 0.5 µg L⁻¹ and with a flow velocity of 2 cm s⁻¹. To ensure constant pesticide concentration, 15 % of the total water volume was renewed every day with a multichannel peristaltic pump (75 L d⁻¹) and an overflow. To compensate for the 15 % of water removed, a constant supply of pesticides (working solution at 10 mg L⁻¹) was added through a syringe pump (3.8 mL d⁻¹). A POCIS duplicate was removed after 1, 3, 5, 7, 10, 15 and 21 days in order to determine the accumulation kinetic of each studied pesticide.

Table S11. Pesticide characteristics after UHPLC separation and mass detection and instrumental quantification limits (IQL in $\mu\text{g L}^{-1}$)

Compound	Abbreviation	Mass (Da)	Accurate mass [M+H] ⁺	IQL ($\mu\text{g L}^{-1}$)
<i>Acetochlor</i>	ATC	269.1183	270.1245	5.0
<i>Alachlor</i>	ALA	269.1183	270.1245	1.0
<i>Atrazine</i>	ATZ	215.0938	216.1003	0.5
<i>Azoxystrobin</i>	AZS	403.1168	404.1228	0.1
<i>Carbaryl</i>	CBY	201.0790	202.0863	0.5
<i>Carbendazim</i>	CBZ	191.0695	192.0768	0.5
<i>Carbofuran</i>	CBF	221.1052	222.1125	0.5
<i>Chlortoluron</i>	CTU	212.0716	213.0789	0.1
<i>Cyproconazole</i>	CYP	291.1138	292.1199	0.5
<i>Desethylatrazine</i>	DEA	187.0625	188.0697	0.5
<i>Desethylterbutylazine</i>	DET	201.0781	202.0855	0.5
<i>Desisopropylatrazine</i>	DIA	173.0468	174.0541	0.5
<i>Diuron</i>	DIU	232.0170	233.0239	0.1
<i>Dimetomorph</i>	DMM	387.1237	388.1301	0.5
<i>Epoxyconazol</i>	EPX	329.0731	330.0806	0.5
<i>Flurtamone</i>	FTM	333.0977	334.1038	0.1
<i>Flusilazol</i>	FSZ	315.1003	316.1061	0.5
<i>Hexazinone</i>	HXZ	252.1586	253.1659	0.1
<i>Imidacloprid</i>	IMI	255.0523	256.0596	0.1
<i>Isoproturon</i>	IPU	206.1419	207.1492	0.1
<i>Linuron</i>	LINU	248.0119	249.0184	0.1
<i>Metazachlor</i>	MTZ	277.0982	278.1046	0.1
<i>Methomyl</i>	MTY	162.0463	163.0536	1.0
<i>Metolachlor</i>	MTC	283.1339	284.1407	0.5
<i>Norflurazon</i>	NFZ	303.0386	304.0458	0.1
<i>Pirimicarb</i>	PYC	238.1430	239.1503	0.5
<i>Simazine</i>	SMZ	201.0781	202.0854	0.1
<i>Tebuconazole</i>	TBZ	307.1451	308.1524	0.5
<i>Terbutylazine</i>	TUZ	229.1094	230.1155	0.1

Table S12. The 29 studied compounds with their abbreviations, uptake rate values (k_u), sampling rate values (R_s) and limits of quantification for POCIS (QL_p) associated with the two analytical techniques; QL for grab samples analyzed from accredited laboratory.

Compound	Abbreviation	k_u ($L\ g^{-1}\ j^{-1}$)	R_s ($L\ d^{-1}$)	QL_p ($\mu g\ L^{-1}$) HPLC- QqQ	QL_p ($\mu g\ L^{-1}$) UHPLC- Q-TOF	QL ($\mu g\ L^{-1}$) Grab samples
Acetochlor	ATC	1.209	0.242	0.0015	0.0148	0.0200
Alachlor	ALA	1.165	0.233	0.0015	0.0031	0.0200
Atrazine	ATZ	1.362	0.272	0.0013	0.0013	0.0100
Azoxystrobin	AZS	0.192	0.038	0.0186	0.0019	0.0200
Carbaryl	CBY	1.089	0.218	0.0066	0.0016	0.0200
Carbendazim	CBZ	1.519	0.304	0.0012	0.0012	0.0100
Carbofuran	CBF	0.935	0.187	0.0019	0.0019	0.0100
Chlortoluron	CTU	0.879	0.176	0.0041	0.0004	0.0200
Cyproconazole	CYP	1.638	0.328	0.0011	0.0011	0.0100
Desethyl- atrazine	DEA	1.223	0.245	0.0015	0.0015	0.0100
Desethyl- terbutylazine	DET	2.052	0.410	0.0009	0.0009	0.0100
Desisopropyl- atrazine	DIA	1.417	0.283	0.0013	0.0013	0.0100
Diuron	DIU	0.811	0.162	0.0022	0.0004	0.0200
Dimetomorph	DMM	1.207	0.241	0.0030	0.0015	0.0200
Epoxyconazol	EPX	0.821	0.164	0.0022	0.0022	0.0200
Flurtamone	FTM	1.382	0.276	0.0013	0.0003	0.0100
Flusilazol	FSZ	0.765	0.153	0.0023	0.0023	0.0100
Hexazinone	HXZ	1.551	0.310	0.0012	0.0002	0.0100
Imidacloprid	IMI	1.131	0.226	0.0032	0.0003	0.0200
Isoproturon	IPU	1.082	0.216	0.0033	0.0003	0.0200
Linuron	LINU	0.392	0.078	0.0091	0.0009	0.0200
Metazachlor	MTZ	1.515	0.303	0.0012	0.0002	0.0100
Methomyl	MTY	0.507	0.101	0.0035	0.0070	0.0200
Metolachlor	MTC	1.422	0.284	0.0013	0.0013	0.0100
Norflurazon	NFZ	1.316	0.263	0.0014	0.0003	0.0200
Pirimicarb	PYC	1.182	0.236	0.0015	0.0015	0.0200
Simazine	SMZ	1.398	0.280	0.0013	0.0003	0.0100
Tebuconazole	TBZ	0.894	0.179	0.0020	0.0020	0.0200
Terbutylazine	TUZ	1.596	0.319	0.0022	0.0002	0.0200

Results and discussion

Comparisons of the two sampling strategies for all stations combined

Table S13. Quantification frequency associated with each studied compound for all the stations and periods combined ($n = 306$) and for each sampling technique

Compound	Abbreviation	Frequency of quantification (%)	
		POCIS	Grab samples
Acetochlor	ATC	16	1
Alachlor	ALA	23	-
Atrazine	ATZ	51	7
Azoxystrobin	AZS	9	1
Carbaryl	CBY	-	-
Carbendazim	CBZ	15	6
Carbofuran	CBF	16	-
Chlortoluron	CTU	40	6
Cyproconazole	CYP	10	1
Desethylatrazine	DEA	63	29
Desethylterbuthylazine	DET	17	4
Desisopropylatrazine	DIA	30	12
Diuron	DIU	38	3
Dimetomorph	DMM	30	7
Epoxyconazol	EPX	18	1
Flurtamone	FTM	15	4
Flusilazol	FSZ	1	-
Hexazinone	HXZ	2	1
Imidacloprid	IMI	51	5
Isoproturon	IPU	17	1
Linuron	LINU	18	-
Metazachlor	MTZ	24	4
Methomyl	MTY	1	-
Metolachlor	MTC	62	48
Norflurazon	NFZ	12	-
Pirimicarb	PYC	3	1
Simazine	SMZ	43	9
Tebuconazole	TBZ	51	12
Terbuthylazine	TUZ	12	0
Total number of quantified compounds ($n_{\text{tot}} = 29$)		28	21

Table S14. Quantification frequency (FQ) (%) and median of concentrations (Cmed) ($\mu\text{g L}^{-1}$) of each studied compound for the months of March, May and June at all stations combined.

Abbreviation	March					May					June				
	POCIS		Grab samples		Ratio	POCIS		Grab samples		Ratio	POCIS		Grab samples		Ratio
	FQ (%)	Cmed ($\mu\text{g L}^{-1}$)	FQ (%)	Cmed ($\mu\text{g L}^{-1}$)		FQ (%)	Cmed ($\mu\text{g L}^{-1}$)	FQ (%)	Cmed ($\mu\text{g L}^{-1}$)		FQ (%)	Cmed ($\mu\text{g L}^{-1}$)	FQ (%)	Cmed ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
ATC	18	0.004	4	0.042	0.1	47	0.007	4	1.075	0.01	21	0.014	-	-	-
ALA	29	0.004	2	0.042	0.1	49	0.013	-	-	-	40	0.005	-	-	-
ATZ	44	0.003	4	0.075	0.0	67	0.009	6	0.013	0.7	58	0.005	6	0.017	0.3
AZS	4	0.036	-	-	-	19	0.057	-	-	-	15	0.022	2	0.110	0.2
CBY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CBZ	7	0.007	4	0.063	0.1	40	0.004	12	0.046	0.1	13	0.003	6	0.018	0.2
CBF	22	0.004	-	-	-	23	0.008	2	0.015	0.5	19	0.013	-	-	-
CTU	56	0.020	12	0.078	0.3	56	0.029	4	0.039	0.8	42	0.007	-	-	-
CYP	2	0.002	-	-	-	42	0.005	6	0.027	0.2	15	0.003	-	-	-
DEA	58	0.006	20	0.019	0.3	81	0.020	26	0.016	1.3	60	0.008	41	0.018	0.5
DET	11	0.003	-	-	-	33	0.004	4	0.019	0.2	17	0.004	4	0.030	0.1
DIA	13	0.005	4	0.025	0.2	37	0.006	10	0.024	0.3	25	0.003	18	0.016	0.2
DIU	22	0.004	-	-	-	56	0.008	6	0.029	0.3	35	0.005	2	0.085	0.1
DMM	27	0.003	2	0.045	0.1	44	0.005	6	0.120	0.04	42	0.008	10	0.069	0.1
EPX	13	0.005	-	-	-	53	0.014	4	0.035	0.4	27	0.011	-	-	-
FTM	2	0.000	-	-	-	52	0.006	20	0.040	0.1	23	0.004	4	0.011	0.4
FSZ	-	-	-	-	-	5	0.004	-	-	-	-	-	-	-	-
HXZ	4	0.012	2	0.025	0.5	7	0.004	2	0.017	0.2	-	-	-	-	-
IMI	62	0.011	6	0.028	0.4	72	0.008	4	0.027	0.3	54	0.007	4	0.027	0.3
IPU	40	0.007	2	0.056	0.1	33	0.006	2	0.063	0.1	19	0.004	-	-	-
LINU	-	-	-	-	-	30	0.016	-	-	-	19	0.019	-	-	-
MTZ	36	0.003	4	0.016	0.2	44	0.006	6	0.025	0.2	19	0.008	2	0.028	0.3

MTY	2	0.050	-	-	-	-	-	-	-	2	0.010	-	-	-	
MTC	64	0.035	42	0.040	0.9	88	0.463	68	0.496	0.9	71	0.149	61	0.143	1.0
NFZ	9	0.007	-	-	-	26	0.002	-	-	-	15	0.004	-	-	-
PYC	-	-	-	-	-	16	0.005	-	-	-	4	0.005	2	0.024	0.2
SMZ	24	0.004	2	0.025	0.1	65	0.006	14	0.012	0.5	46	0.004	10	0.017	0.2
TBZ	40	0.008	2	0.023	0.3	72	0.112	30	0.041	2.7	58	0.027	18	0.042	0.6
TUZ	11	0.001	-	-	-	19	0.003	-	-	-	15	0.002	-	-	-
Sum C _{med} (µg L ⁻¹)	0.244		0.601		0.4	0.827		2.178		0.4	0.352		0.654		0.6
Number of quantified compounds (n _{tot} = 29)	25		15			27		20			26		15		

Table S15. Quantification frequency (FQ) (%) and median of concentrations (Cmed) ($\mu\text{g L}^{-1}$) of each studied compound for the months of July, September and November at all stations combined.

Abbreviation	July					September					November				
	POCIS		Grab samples		Ratio	POCIS		Grab samples		Ratio	POCIS		Grab samples		Ratio
	FQ (%)	Cmed ($\mu\text{g L}^{-1}$)	FQ (%)	Cmed ($\mu\text{g L}^{-1}$)		FQ (%)	Cmed ($\mu\text{g L}^{-1}$)	FQ (%)	Cmed ($\mu\text{g L}^{-1}$)		FQ (%)	Cmed ($\mu\text{g L}^{-1}$)	FQ (%)	Cmed ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
ATC	6	0.003	-	-	-	8	0.004	-	-	-	8	0.003	-	-	-
ALA	16	0.002	-	-	-	14	0.004	-	-	-	2	0.002	-	-	-
ATZ	63	0.004	10	0.021	0.2	55	0.004	10	0.016	0.2	42	0.003	4	0.016	0.2
AZS	14	0.044	-	-	-	8	0.042	4	0.030	1.4	-	-	2	0.022	-
CBY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CBZ	12	0.002	-	0.019	0.1	22	0.002	10	0.018	0.1	8	0.004	2	0.013	0.3
CBF	16	0.011	-	-	-	16	0.008	-	-	-	3	0.004	-	-	-
CTU	27	0.009	2	0.031	0.3	24	0.006	2	0.027	0.2	60	0.017	16	0.056	0.3
CYP	8	0.001	-	-	-	-	-	-	-	-	4	0.002	-	-	-
DEA	73	0.008	28	0.020	0.4	67	0.007	34	0.027	0.2	67	0.006	30	0.021	0.3
DET	20	0.004	4	0.019	0.2	16	0.003	4	0.044	0.1	15	0.003	6	0.017	0.2
DIA	51	0.003	16	0.016	0.2	35	0.003	14	0.021	0.1	33	0.003	12	0.016	0.2
DIU	47	0.004	2	0.028	0.1	49	0.006	4	0.350	0.0	38	0.004	2	0.020	0.2
DMM	31	0.009	10	0.029	0.3	33	0.005	8	0.027	0.2	21	0.004	4	0.012	0.4
EPX	12	0.007	-	-	-	8	0.005	-	-	-	6	0.003	-	-	-
FTM	12	0.001	-	-	-	4	0.002	-	-	-	2	0.000	-	-	-
FSZ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HXZ	-	-	-	-	-	2	0.001	-	-	-	-	-	-	-	-
IMI	45	0.005	2	0.078	0.1	47	0.007	4	0.044	0.2	54	0.007	8	0.042	0.2
IPU	2	0.008	-	-	-	2	0.005	-	-	-	19	0.004	-	-	-
LINU	29	0.027	-	-	-	25	0.016	-	-	-	10	0.020	-	-	-
MTZ	14	0.002	-	-	-	16	0.002	-	-	-	27	0.004	10	0.013	0.3

MTY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
MTC	67	0.030	46	0.064	0.5	61	0.019	38	0.065	0.3	58	0.014	40	0.034	0.4
NFZ	12	0.003	-	-	-	10	0.002	-	-	-	6	0.004	-	-	-
PYC	2	0.038	2	0.042	0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SMZ	57	0.003	10	0.014	0.2	49	0.004	16	0.016	0.2	40	0.003	6	0.016	0.2
TBZ	57	0.011	10	0.040	0.3	55	0.011	14	0.033	0.3	46	0.007	-	-	-
TUZ	12	0.001	-	-	-	12	0.001	2	0.021	0.1	10	0.000	-	-	-
Sum C _{med} (µg L ⁻¹)	0.240		0.421		0.6	0.169		0.738		0.2	0.122		0.297		0.4
Number of quantified compounds (n _{tot} = 29)	25		13			24		14			23		13		

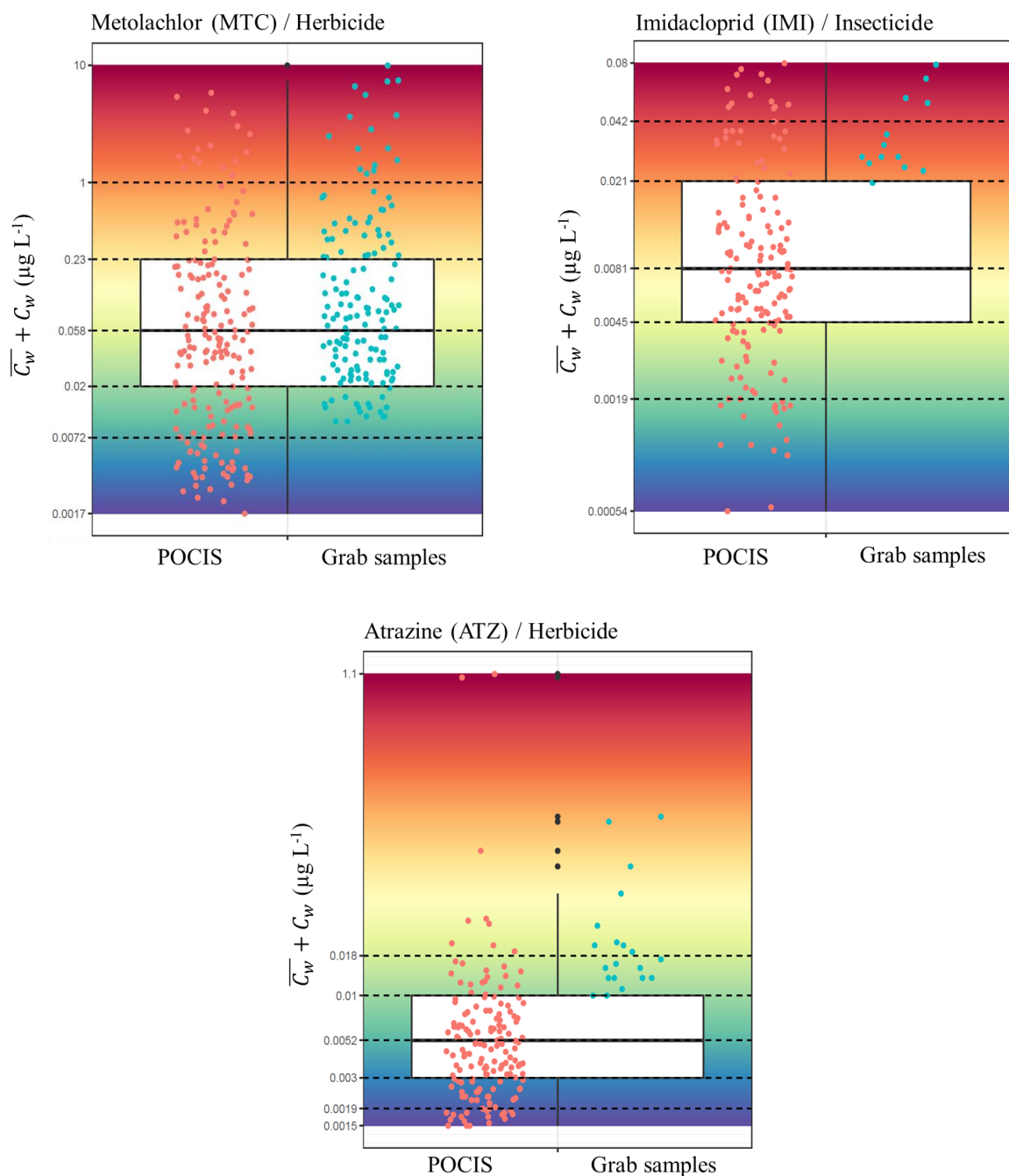


Fig. S 9. Boxplot representations of the measured concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$) obtained with POCIS (red dots) and grab samples (blue dots) for each compound with all periods and sampling sites combined; examples of metolachlor, imidacloprid and atrazine.

IV.3 Conclusion intermédiaire

Dans le présent chapitre, la combinaison de l'échantillonnage ponctuel et passif pour améliorer l'évaluation de la qualité des eaux vis-à-vis des pesticides à large échelle, en prenant le bassin hydrographique Adour-Garonne comme terrain d'étude, a été évaluée. Au cours de cette surveillance d'un an réalisée avec deux modes d'échantillonnage sur 51 stations, 6 campagnes, 29 pesticides ou produits de dégradation communs (soit 17 748 données) ont été recherchés. Afin de gérer cet ensemble de données préalablement nettoyées et validées (section II.5.2 - Figure 31) et d'en faire ressortir les informations pertinentes, une méthodologie de traitement spécifique a été mise en place. Celle-ci se découpe en deux parties avec pour seul objectif, la comparaison des informations obtenues *via* les deux techniques d'échantillonnage utilisées.

Dans un premier temps, les informations obtenues ont été comparées à l'échelle du bassin hydrographique étudié (c'est-à-dire 51 stations confondues). Dans ce contexte, il a été confirmé que le POCIS, de par sa capacité intégrative dans le temps, la pré-concentration *in situ* des analytes ciblés et l'abaissement des limites de quantification (limites de quantification POCIS 10 fois inférieures à celles des échantillons ponctuels, pour la majorité des pesticides recherchés), permettait d'améliorer de manière significative le nombre de pesticides quantifiés ainsi que leurs fréquences de quantification. Par exemple, pour les 51 stations et les 6 campagnes confondues (306 échantillons), l'imidaclopride (insecticide) est quantifié dans 51 % des cas pour le POCIS et 5 % pour les prélèvements ponctuels. Aussi, en plus de confirmer les observations obtenues à l'échelle locale, ce premier volet a montré que le POCIS permettait d'avoir une image plus représentative des variations annuelles des niveaux de contamination, chose qui n'avait jusqu'à présent pas été démontrée sur une période aussi longue. En effet, en fonction du pesticide ciblé, des variations saisonnières ont été observées avec les données POCIS, à l'inverse de données ponctuelles (ex. cas du tébuconazole). Dans d'autres cas, et pour des pesticides très fréquemment quantifiés tels que le métolachlore, les POCIS et les prélèvements ponctuels fournissent des informations similaires. Dans ce chapitre, il est mis en évidence que ces variabilités saisonnières sont corrélées avec les périodes d'application de ces pesticides. En effet, les périodes les plus contaminées correspondent aux périodes d'application des pesticides quantifiés. Pour des substances qui n'ont pas de période d'application définie, tels que l'imidaclopride, qui en plus de son usage phytosanitaire est couramment utilisé en usage vétérinaire, il n'y a pas de tendance saisonnière marquée. Ces observations permettent de montrer qu'un grand bassin

hydrographique, en l'occurrence le bassin Adour-Garonne, est soumis à la fois à une forte pression agricole, mais aussi sur certaines zones comme les pôles urbains, à une pression non agricole (ex. usages domestiques).

Dans le deuxième volet, les données acquises *via* les deux techniques d'échantillonnage ont été comparées à l'échelle de la station. Dans ce contexte, des projections cartographiques des concentrations mesurées pour chaque technique d'échantillonnage, pesticide, période et site ont été réalisées. Celles-ci ont permis des comparaisons visuelles, rapides et efficaces, des informations obtenues avec les deux techniques d'échantillonnage. De plus, ces projections cartographiques ont mis en évidence les sites les plus contaminés et les périodes les plus à risque. Finalement, de telles représentations graphiques ont montré que le POCIS permettait d'obtenir de nombreuses informations supplémentaires, suggérant ainsi que l'utilisation de cet outil en complément des prélèvements ponctuels apporterait une contribution réelle à la surveillance de la qualité de l'eau vis-à-vis des pesticides dans le cadre de réseaux de suivi.

Pour conclure ce chapitre, cette étude démontre que la combinaison de l'échantillonnage ponctuel (pouvant donner l'ampleur des pics de contamination) et de POCIS (donnant une concentration moyenne sur une période) permet d'évaluer de manière plus robuste les niveaux de contamination par les pesticides des eaux de surface à l'échelle d'un grand bassin hydrographique, comme le bassin Adour-Garonne. Enfin, la méthodologie d'exploitation mise en place a permis de faire une analyse de la distribution annuelle des contaminations par les pesticides.

Au vu du jeu de données complet, en termes de taille et d'information, obtenu *via* le déploiement des POCIS, il serait intéressant d'aller plus loin dans son exploitation, et de répondre à un autre volet souvent mal renseigné, soit : l'analyse de la distribution spatiale des contaminations. Par cela, est sous-entendue la nécessité d'établir un lien entre niveaux de contamination mesurés et occupation du sol. Cela dans l'optique de cibler les stations les plus impactées, de pouvoir ainsi établir des plans de surveillance plus adaptés (ex. fréquence d'échantillonnage plus intense, choix des pesticides à suivre) et de soutenir des plans d'action dont l'objectif est de diminuer les niveaux de pollution des milieux aquatiques.

Chapitre V. Proposition d'une méthodologie d'exploitation multi-étapes d'un jeu de données imposant pour lier pesticides quantifiés et occupations du sol

V.1 Avant-propos

Dans le cadre des réseaux de suivi réglementaire ou non, des jeux de données imposants sont acquis et cumulés chaque année *via* l'analyse de prélèvements ponctuels d'eau. Dans la plupart des cas, ces jeux de données ne sont exploités qu'à un faible pourcentage de ce qu'ils pourraient apporter en termes de connaissances. En effet, pour évaluer la qualité des cours d'eau et ainsi mettre en évidence les zones les plus à risque ou contributives à la contamination, ces données ne sont souvent comparées qu'avec des seuils réglementaires tels que ceux imposés par la DCE (NQE, par exemple). En complément, il serait intéressant d'aller plus loin dans l'interprétation de ces jeux de données en les utilisant pour identifier l'impact des activités humaines sur la qualité des eaux, indépendamment de leur intensité. Ainsi, ces informations permettraient d'établir des actions correctives afin de prévenir ou contenir les pollutions au-delà de simplement agir sur les zones les plus impactées comme il est fait actuellement. Toutefois, accéder à ce type d'information compte tenu de l'ampleur des jeux de données peut s'avérer laborieux et chronophage.

Dans le chapitre précédent, il a été démontré que l'utilisation du POCIS à large échelle sur une année, en complément de ces prélèvements ponctuels, apportait une réelle contribution pour l'évaluation de la qualité des eaux superficielles vis-à-vis des pesticides. En effet, le POCIS permet d'améliorer de manière significative le nombre de pesticides quantifiés et leurs fréquences de quantification, fournissant ainsi une meilleure représentativité temporelle des niveaux de contamination mesurés (variabilité saisonnière...). Ainsi, les objectifs de ce chapitre sont de : (1) montrer les corrélations entre pesticides quantifiés et occupations du sol ; (2) mettre en évidence les sources de contamination ; (3) vérifier l'hypothèse de profils de contamination caractéristiques de l'occupation du sol du bassin versant. Pour y répondre, et au vu de la pertinence des données POCIS obtenues pendant l'année de terrain effectué pendant ces travaux de thèse, seules les données acquises avec cet outil ont été utilisées (> 10 000 données).

Dans ce chapitre, une méthodologie d'exploitation multi-étapes inspirée de travaux ayant démontré des liens entre niveaux de qualité des eaux (ex. minéraux, métaux...) et occupations du sol est proposée (Fitzpatrick et al., 2007; Hildebrandt et al., 2008; Metcalfe et al., 2019; Tariq et al., 2006; Yidana et al., 2008). Cette méthodologie automatisée repose sur l'application d'analyses multivariées de type classification hiérarchique et analyse en composantes principales (ACP) sur deux jeux de données soit : le jeu de données « POCIS »

correspondant aux concentrations en pesticides et produits de dégradation mesurées sur chaque site échantillonné ; le jeu de données « sites » correspondant aux données d'occupation du sol associées à chaque bassin versant de chaque site. De plus, l'empreinte pesticide de chaque site étudié (diversité des pesticides retrouvés et saisonnalité des quantifications) est établie de manière à confirmer les observations réalisées *via* les analyses multivariées.

Ces travaux sont présentés sous forme de publication scientifique (publication n°3), actuellement en cours de préparation.

V.2 Publication n°3: “Multivariate procedure to highlight the links between integrated pesticide concentrations and watershed land use”

Marion Bernard^{a*}, Sebastien Boutry^a, Soizic Morin^a, Sophie Lissalde^b, Gilles Guibaud^b, Margaux Saüt^c, Jean-Pierre Rebillard^c, Nicolas Mazzella^a

^a Irstea, UR EABX, 50 Avenue de Verdun, 33612 Cestas, France

^b University of Limoges, Peirene EA7500 – URA IRSTEA – Equipe « Développement d'indicateurs ou prévision de la qualité des eaux », 123 Avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

^c Agence de l'Eau Adour-Garonne (AEAG), 90 Rue du Feretra, 31078 Toulouse CEDEX 4, France

*** Corresponding author at: Irstea, UR EABX, 50 Avenue de Verdun, 33612 Cestas, France**

E-mail address: bernard.c.marion@gmail.com (M. Bernard)

ABSTRACT

This paper describes an automatized multi-step methodology in order to identify the relationships between quantified pesticides and land use of the site watershed. This methodology contains multivariate statistical analyses such as hierarchical cluster analysis (HCA) and principal component analysis (PCA) which are commonly used for the interpretation of complex geospatial datasets. A large amount of pesticide concentration data were collected spread over the year 2016 for 50 sites located on the Adour Garonne basin (South-West France). For those sites, concentrations of 37 selected pesticides were investigated during six periods of 14-days immersion of integrative samplers. Specifically, the sampling devices used were Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) which allow obtaining a time-weighted average concentration. For each studied site, the associated watershed and its land use repartition were determined based on the Corine Land Cover 2012 and geographical information system aggregation of data (GIS). The HCA clustered the 50 sites into 5 groups with similar main land uses. After that, the datasets of measured pesticide concentrations and of land use repartition were compared in a PCA, where key variables (pesticides distribution and concentrations) responsible for discriminating sampling sites showed consistent patterns of distribution with specific land uses. In order to confirm these observations, pesticide fingerprints (based on the waffle method) of sites with contrasted land use were compared. These fingerprints confirmed that there is a different and specific pattern, visible at a glance, to the pesticide impacts of land uses on surface water quality. Finally, this methodology allowed showing strong links between quantified pesticides in surface water and land use. In addition this method allowed identifying sources of contamination that could be really interesting to prevent or contain pesticide pollution beyond simply acting on the most at-risk areas.

V.2.1 Introduction

The use of organic pesticides in an agricultural or non-agricultural context leads to the contamination of the aquatic environment. This anthropogenic influence has an impact on aquatic ecosystems and also human beings. In this context, monitoring networks are performed in order to evaluate the water quality for pesticides. These networks acquire each year large amounts of data (e.g. pesticide concentrations). These data are usually compared to regulatory thresholds such as those from the Water Framework Directive (WFD - EU, 2000) in order to evaluate the water bodies quality and highlight the problem areas. In addition, these data could be used to identify the impact of human activities regardless of their intensity. This means finding a way to identify sources of contamination in order to implement corrective actions to prevent or contain pesticide pollution beyond simply acting on the most at-risk areas. However, accessing this type of information with a large amount of data collected can be time-consuming and laborious.

A study performed by Macary et al. (2014) used the agricultural pressure (land use, farmers practices) of different size watersheds and soil characteristics relating to the environmental vulnerability of the surrounding surface water environment (slope, pedology of agricultural parcels...) to establish an indicator of pesticides contamination risk (Phytopixal method). With this multi-criteria method, the authors proposed a cartographic projection of the pesticides contamination risk for the studied watershed (*i.e.* the Coteaux de Gascogne, South-West of France). Another study performed by Morin et al. (2009) on the same watershed demonstrated that the mapping of pesticide contamination risk using the Phytopixal method allowed obtaining a good estimate of pesticide real exposure *in situ* (*i.e.* correlated with pesticide concentration measured) and of toxic impacts on the diatom communities in the Neste river system. Several other studies using multivariate statistical analyses (hierarchical clustering and/or principal component analysis) were successful in establishing links between surface water chemistry (e.g. nutrients, trace elements, pesticides) and land use (Fitzpatrick et al., 2007; Hildebrandt et al., 2008; Metcalfe et al., 2019; Tariq et al., 2006; Yidana et al., 2008). In the latter studies, grab sampling was used to describe surface water chemistry. However, this sampling strategy provides data with a lack of temporal representativeness because it corresponds to a snapshot at a point of time and contamination fluctuations could be missed (Allan et al., 2006; Novic et al., 2017; Rabiet et al., 2010). Thus, with the aim of establishing relationships global estimates of land use (low temporal

resolution) and overall water quality, integrated measurements of water quality would likely improve correlations over spot samplings.

In our study, an alternative sampling strategy which corresponded to the use of passive samplers was performed. This sampling strategy which consists of immersing a device in water for a fixed period allows the *in situ* pre-concentration of target compounds and provides a time weighted average concentration with integration of contamination fluctuations (Bernard et al., 2018; Huckins et al., 2006; Vrana et al., 2005). For 50 sites located on the river of the Adour-Garonne Basin (South-West of France), the concentrations of 37 selected pesticides were investigated during six periods of 14 days spread over the year 2016, by the use of the Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS). POCIS are widely used for the sampling of moderate polar pesticides ($0 < \log K_{ow} < 4$ - Alvarez et al., 2004); they allow increasing the number of quantified pesticides and their quantification frequencies compared to grab sampling and consequently the temporal representativeness of pesticide contamination levels (Bernard et al., 2019; Criquet et al., 2017; Guibal et al., 2015; Lissalde et al., 2014; Poulier et al., 2014). In addition, a study performed by Van Metre et al., (2016) demonstrated that complex mixtures of pesticides accumulated by POCIS were well correlated with land use.

Using the large amount of pesticide data collected during this one year monitoring, a visual and automatized methodology was developed in order to link pesticide contamination of natural water and watershed land use. To do that, land use information associated with each sampling sites watershed was determined from Corine Land Cover 2012. Land use and pesticide datasets were analyzed and tested against each other with multivariate statistical analysis, such as hierarchical cluster and principal component analysis. At last, pesticide fingerprint of each sampling sites was established using “waffles” to establish whether specific contamination patterns were obtained according to land use. Finally, this study aimed to propose a tiered methodology in order to highlight the most problematic rivers and periods in terms of pesticide contamination.

V.2.2 Materials and methods

V.2.2.1 Data acquisition

V.2.2.1.1 Study area: the Adour-Garonne basin

The Adour-Garonne basin is located in the southwest of France and covers an area of 117,650 km². It is composed of 116,817 km of rivers and of a coastline strip of 650 km. This basin has a population of *c.a.* 7,000,000 inhabitants with pronounced rural character (30 % of the population), 35 cities with more than 20,000 inhabitants each (28 % of the population) and two metropolises (Toulouse and Bordeaux) with *c.a.* 750,000 inhabitants each. Concerning its land use, and according to the Corine Land Cover 2012 (CLC 2012), 55 % of the basin's surface area corresponds to agricultural areas (*i.e.* crops, vineyards, orchards...) and 40 % to forest areas (Fig. 11). The remaining 5 % are divided between artificial areas (*e.g.* urban, industrial areas), wetlands (*e.g.* marshes) and water surfaces (*e.g.* lakes). For this study, 50 sampling sites from the Water Framework Directive network (UE, 2000) were selected. These sampling sites (shown in Fig. 11) were characterized by a diversity of land use, implying different water pesticide contamination profiles (Bernard et al., 2019).

V.2.2.1.1 Pesticides quantification in surface water with POCIS

The 50 selected sites were sampled during 6 periods of 14 days evenly distributed between March and December 2016 by the use of passive samplers, in order to obtain pesticide contamination levels. In this study, the Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) was used in his "Pharmaceutical" configuration (Alvarez, 2004; Mazzella, 2007). With this sampler, 37 neutral and moderately polar pesticides ($0.57 < \log K_{ow} < 4.14$) were investigated. These 37 selected compounds (Table 4) included different chemical families (*e.g.* chloroacetamide, urea, etc.) and biological activities (*i.e.* herbicides, fungicides, insecticides and metabolites) in order to cover a large range of uses. All the sample processing and analyses were described in Bernard et al. (2019). Briefly, before their field deployment, POCIS were prepared at the laboratory with 200 mg of Oasis HLB sorbent (30µm particle size, 810 m²g⁻¹, divinylbenzene *N*-vinyl-pyrrolidone, Waters, France) enclosed between two microporous polyethersulfone membranes (PES - 90 mm diameter and 0.1µm pore size, PALL®, VWR, France) and compressed by two holder washers. After the exposure period, POCIS were disassembled and the pesticides were extracted from the sorbent with 3 mL of methanol then 3 mL of methanol:ethyl acetate 75:25 (v/v). The 6 mL extract obtained was evaporated with a Speedvac system (1h30 at 60°C - Thermo Fisher Scientific, France) after

adding 10 μL of internal standards. Before analysis, the samples extract was reconstituted with 1 mL of ultrapure water:acetonitrile 90:10 (v/v). The analysis of pesticides from POCIS was performed with two liquid chromatography apparatus coupled with high-resolution mass spectrometry (*i.e.* HPLC-MS/MS and UHPLC-Q-ToF). For the both analytical methods, the compound-dependent instrumental quantification limits (IQL in $\mu\text{g L}^{-1}$) were determined with method validation (NFT 90-210, AFNOR, 2009) and grouped in Table S 16. In addition and according to the method of Poulier et al. (2014), the compound and analytical technique dependent quantification limits for POCIS (QL_P in $\mu\text{g L}^{-1}$) were calculated and also grouped in Table S 16.

For each sampling site and period, POCIS analysis provided a time-weighted average concentration of each pesticide in water ($\overline{C}_w$ in $\mu\text{g L}^{-1}$). At last, this 1-year pesticide monitoring provided a large amount of data, which was equal to 11,100 water data on pesticide concentrations acquired (*i.e.* 50 sites $\times$ 6 periods $\times$ 37 pesticides).

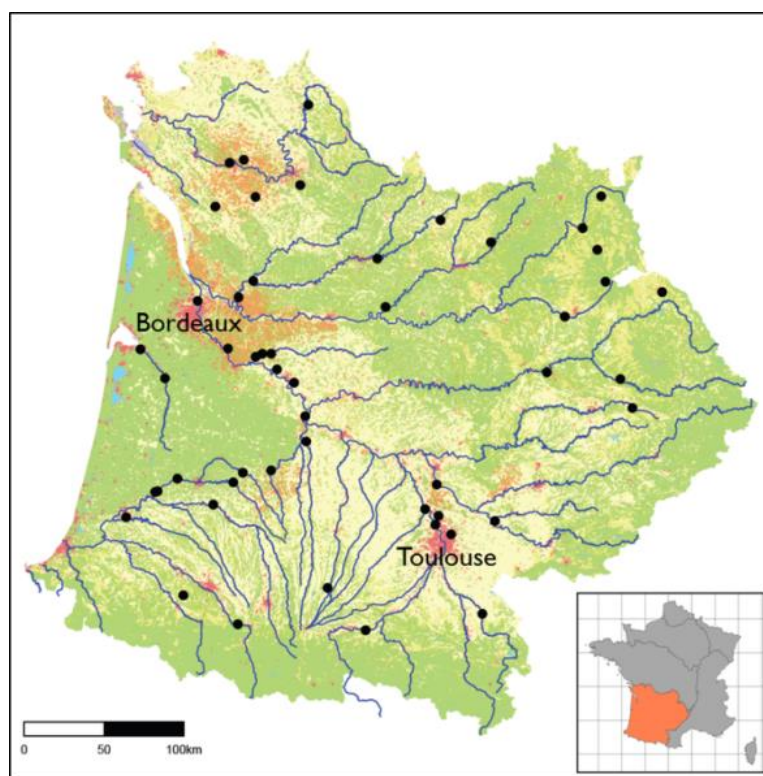


Fig. 11. Map projection of the Adour-Garonne basin with the 50 sampling sites selected (black dots); land use according to Corine Land Cover 2012; yellow: agricultural areas (*i.e.* cereal and vegetable crops); orange: vineyards; green: forests and semi-natural areas; light green: pastures; red: artificial surfaces; blue lines; major river networks.

Table 4. Abbreviations, log K_{ow} (octanol-water partition coefficient), log K_{oc} (organic carbon-water partition coefficient), families, biological activities and regulatory status of the 37 studied pesticides; pesticides written in bold presented annual quantification frequencies higher than 10%.

Compound	Abbreviation	Log K_{ow}^a	Log K_{oc}^b	Family	Biological activity	Authorized/banned as pesticide (in France, 12/2016) ^{c,d}
Acetochlor	ATC	4.14	2.31	Chloroacetamide	Herbicide	Banned (2013)
Alachlor	ALA	2.97	3.09	Chloroacetamide	Herbicide	Banned (2008)
Atrazine	ATZ	2.50	2	Triazine	Herbicide	Banned (2003)
Azoxystrobin	AZS	2.50	2.63	Strobilurine	Fungicide	Authorized
Carbaryl	CBY	2.36	2.32	Carbamate	Insecticide	Banned (2008)
Carbendazim	CBZ	1.50	2.6	Carbamate	Fungicide	Banned (2008)
Carbofuran	CBF	1.62	1.34	Carbamate	Insecticide	Banned (2008)
Chlortoluron	CTU	2.50	2.15	Urea	Herbicide	Authorized
Cyproconazole	CYP	3.09	2.59	Triazole	Fungicide	Authorized
Desethylatrazine	DEA	1.51	1.26	Triazine	Metabolite	-
Desethylterbuthylazine	DET	2.23	2.17	Triazine	Metabolite	-
Desisopropylatrazine	DIA	1.15	1.84	Triazine	Metabolite	-
1-(3,4-dichlorophenyl)-3-methyl urea	DCPMU	2.94	2.06	Urea	Metabolite	-
1-(3,4-Dichlorophenyl) urea	DCPU	2.65	1.99	Urea	Metabolite	-
Dimetachlore	DMC	2.17	1.8	Chloroacetamide	Herbicide	Authorized
Dimetomorph	DMM	2.68	2.54	Morpholine	Fungicide	Authorized
Diuron	DIU	2.80	3.03	Urea	Herbicide	Banned for agriculture use (2008)/authorized as biocide
Epoxyconazol	EPX	3.30	3.26	Triazole	Fungicide	Authorized
Flurtamone	FTM	3.20	2.52	Furanone	Herbicide	Authorized

Flusilazol	FSZ	3.75	3.22	Triazole	Fungicide	Banned (2008)
Hexazinone	HXZ	1.17	1.73	Triazinone	Herbicide	Banned (2007)
Imidacloprid	IMI	0.57	2.28	Neonicotinoid	Insecticide	Authorized (Banned 2018)
1-(4-isopropylphenyl)-3-methyl urea	IPPMU	2.63	2.17	Urea	Metabolite	-
1-(4-isopropylphenyl) urea	IPPU	2.16	2.25	Urea	Metabolite	-
Isoproturon	IPU	2.50	2.14	Urea	Herbicide	Authorized (Banned 2017)
Linuron	LINU	3.00	2.79	Urea	Herbicide	Authorized
Metazachlor	MTZ	2.49	1.88	Chloroacetamide	Herbicide	Authorized
Methomyl	MTY	1.24	1.4	Carbamate	Insecticide	Banned (2009)
Metolachlor	MTC	3.40	2.3	Chloroacetamide	Herbicide	Authorized
Metoxuron	MTX	1.60	2.08	Urea	Herbicide	Banned (2007)
Norflurazon	NFZ	2.30	2.85	Pyridazinone	Herbicide	Banned (2004)
Norflurazon-desmethyl	NFZD	1.72	3.43	Pyridazinone	Metabolite	-
Pirimicarb	PYC	1.70	2.59	Carbamate	Insecticide	Authorized
Simazine	SMZ	2.18	2.11	Triazine	Herbicide	Banned (2003)
Tebuconazole	TBZ	3.70	3.19	Triazole	Fungicide	Authorized
Terbuthylazine	TUZ	3.40	2.34	Triazole	Herbicide	Banned (2003)
Thiodicarbe	TIC	1.62	2.62	Carbamate	Insecticide	Banned (2008)

^a Data from Ineris (<https://substances.ineris.fr/fr/>)

^b Information from the Pesticide Properties DataBase – PPDB (<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>)

^c Information from the international office of water (OIEau - <https://dev.oieau.fr/ag-pesticides/substances>)

^d Information from E-Phy-Anses (<https://ephy.anses.fr/>)

V.2.2.2 Preparation of the pesticide datasets

Because of the large amount of data collected, a rigorous and automatized data preparation methodology was implemented. In this study, the raw data was composed by the pesticide concentrations measured in the POCIS receiving phases (C_{POCIS} in ng POCIS^{-1}) after their field deployment. These concentrations were grouped in the same database for all stations, campaigns and pesticides. Then, these raw data followed the processing described in Fig. 12, which was performed with two software programs: Microsoft Excel (version 14.0.7212.5000) and R software (R Core Team, 2017). This preparation step was essential to check the data before their use in the methodology development. Firstly, they were sorted according to the IQL (in $\mu\text{g L}^{-1}$ - Table S 16) and normalized by the mass of the receiving phase recovered inside the POCIS (M_{Sorbent} in g) to obtain C_{POCIS} in ng g^{-1} . Second, the time-weighted average concentrations ($\overline{C_w}$ in $\mu\text{g L}^{-1}$) of each pesticide in water were calculated as described in Bernard et al. (2019), and then sorted with the QL_P (in $\mu\text{g L}^{-1}$ - Table S 16). After that, quantification frequencies (QF in %) for each studied pesticide ($n = 37$) and for all stations and periods combined were calculated (*i.e.* annual QF). When annual QF was lower than 10 %, the compound was removed from all the dataset, because contamination levels measured were not significant and these variables provided no discrimination power between water qualities from different locations, in contrast to other compounds with higher QF. This approach also allows ensuring robustness of statistical treatments by removing substantial noise from the analysis (such as principal component analysis - Farnham et al. 2002). After this step, the number of studied pesticides or metabolites decreased from 37 to 23 (Table 4). Consequently, the total number of data was reduced to 7038 $\overline{C_w}$ (in $\mu\text{g L}^{-1}$).

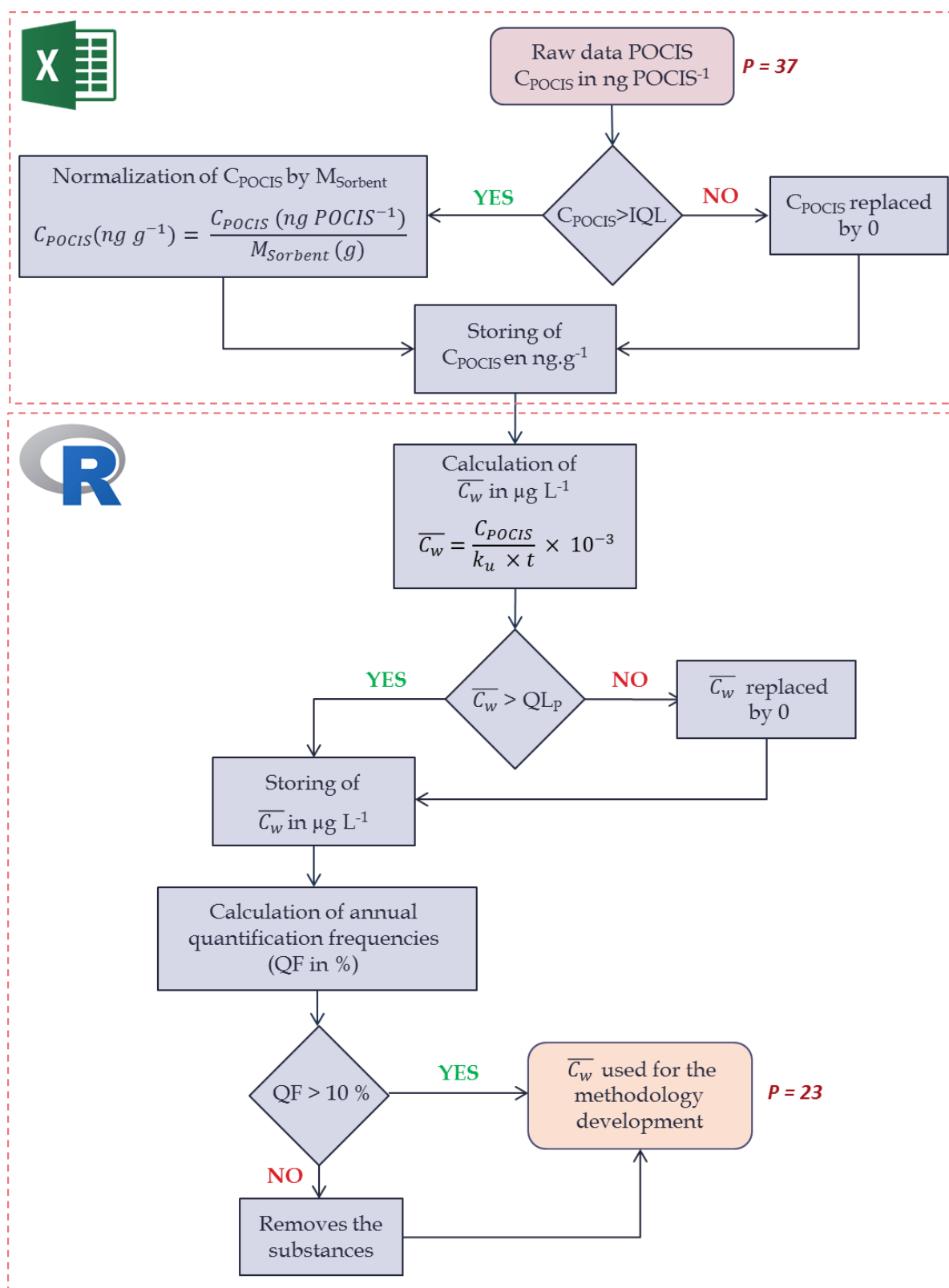


Fig. 12. Data processing applied on the pesticide concentrations obtained after the field deployment of POCIS; P: number of studied pesticides; red box: incoming dataset; orange box: outgoing dataset.

V.2.2.3 Data analysis / methodology developed

The methodology developed was adapted from several studies that used multivariate analyses to better characterize the sources of water chemicals contamination (Fitzpatrick et al., 2007; Hildebrandt et al., 2008; Tariq et al., 2006; Yidana et al., 2008). Because of the large amount of data collected, their processing and interpretation are often difficult. In this context, multivariate statistics are useful approaches because they allow reducing the number of components in a complex dataset by identifying key variables responsible for patterns of sampling sites (Newman et al., 2007).

V.2.2.3.1 Site classification based on watershed land use.

For each site, the associated watershed was determined using the GRASS plugging and QGIS software (version Las Palmas 2.18). To do that, the "r.water.oulet" function was used to delimit the watershed using the outflow coordinates and the digital elevation model (DEM). Then, the area of each watershed was calculated. At last, the percentages of land uses of each watershed were evaluated by making an intersection between the CLC 2012 layers (pixel size: 500 m * 500 m) and the determined watershed. All the sampling sites information is available in Table 5.

A hierarchical cluster analysis (HCA) was performed on the site data in order to identify groups of sites that had similar land use profiles. A classification scheme using the Euclidean distance for similarity measures between percentages of land use was performed. The Ward's method was used for the establishment of the links between sites to improve distinctive power of the classification (Güler et al., 2002; Yidana et al., 2008).

V.2.2.3.2 Relationships between water pesticides contamination and watershed land use.

In order to show the relationships between quantified pesticides and land use at the sampling site, principal component analyses (PCA) were performed on the pesticides concentrations measured for each site and period, after standardization of the POCIS data ($\overline{C_w}$ in $\mu\text{g L}^{-1}$) by a Yeo-Johnson transformation (Yeo et al., 2000). This transformation accounted for the high variability of the contamination levels between sites, periods and compounds (Bernard et al., 2019; Guibal et al., 2017; Poulier et al., 2014) and reduced the influence of extreme values on variance (Newman et al., 2007). Moreover, the data transformed this way achieved a normal distribution, which is required to conduct this multivariate statistical analysis (McCune et al., 2002). In this analysis, the 23 studied

pesticides were considered as variables, and individuals corresponded to each sampled site at each period (*i.e.* period-station code).

The axes extracted from the PCA performed with the contamination levels measured ($\overline{C_w}$ in $\mu\text{g L}^{-1}$) for the 23 studied pesticides and all periods ($n=6$) and sites ($n=50$) were then rotated with the Kaiser Varimax criterion (Kaiser, 1958) in order to enhance the interpretation. This Varimax rotation makes it possible to bring the groups of variables closer to the axes that allow obtaining a better evaluation of their contribution, by associating a limited number of factors to each variable. The correlation between the variables (*i.e.* pesticides) and the defined axes are expressed by the loadings (or eigenvalues). For each axis and variable, these loadings were grouped in Table 6 and allowed highlighting the most discriminating variables.

At last, site groups obtained with HCA based on land use were projected on the PCA two dimensional plots in order to picture rough correlations between quantified pesticides and sampling sites (land use).

V.2.2.3.3 Specific pesticide fingerprint and relationship with land use.

To go more in depth in understanding and visualizing the relationships between land use and pesticides contamination, sites exhibiting specific profiles based on the PCA were focused on. Specifically, sites with contrasted profiles (forest, agriculture, and vineyard) were selected. The seasonality and magnitude of pesticide contamination profiles were illustrated using the “waffle” method (Lagnel, 2017).

These multivariate analyses and the pesticides fingerprint were performed with R Software (R Core Team, 2017), packages “ade 4” (Dray et al., 2007), “adegraphics” (Siberchicot et al., 2017) and “cluster” (Maechler et al., 2018); the waffles were drawn using “ggplot2” (Wickham, 2009) and “treemapify” (Wilkins, 2018) packages.

V.2.3 Results and discussion

V.2.3.1 Site classification based on the watershed land use

Hierarchical cluster analysis was performed on the sampling sites dataset, based on the percentage of land use associated with the respective watershed of each studied site (Table 5).

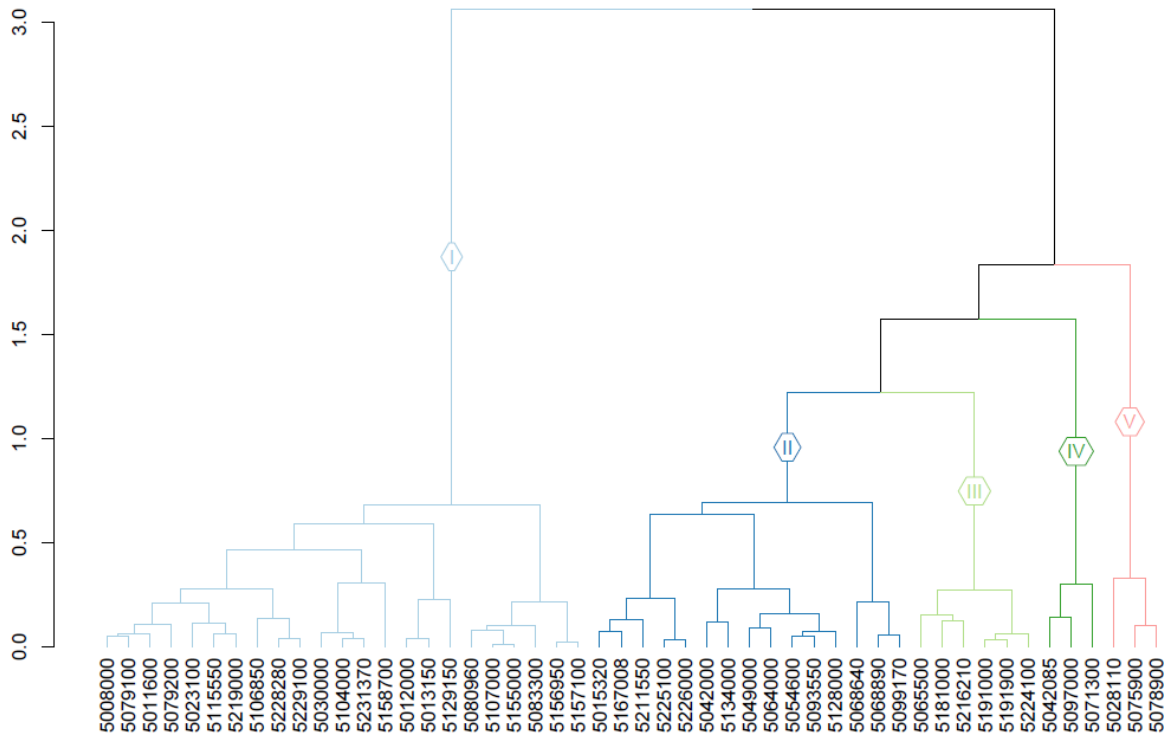


Fig. 13. Hierarchical cluster diagram of the 50 sites classified based on the percentage of land use associated; the numbers at the bottom of this graphical representation correspond to the site's code (as listed in Table 5); y-axis corresponds to the Euclidian distance. The roman numbers in the tree's branches correspond to a posteriori established groups sites with dominant land use: I: agricultural areas, II: Combination of forests, agricultural areas and pastures; III: forest; IV: pasture; V: vineyard.

The optimal clustering (Fig. 13) discriminated five major groups of sites. Group I gathers sites from watersheds dominated by agricultural areas. Group II includes sites with a combination of forests, agricultural areas and pastures with equivalent percentages (Table 5). Groups III, IV and V represent sites from forest, pasture and vineyard dominated watersheds, respectively.

The Group I dominance (23/50 sites) was expected because the Adour-Garonne basin has a large part of field crops (*i.e.* 55% - Fig. 11) (*e.g.* Chalosse). The Group II (15/50 sites) and Group III (6/50 sites) are consistent because forests represent the second most important part of this territory (*i.e.* 40% - Fig. 11) (*e.g.* the Landes forest). Thus, there are only 3 sites in group

IV and V, respectively, that was also consistent with overall land use of the basin, with the 2 main vineyards of the area (Cognac and Bordeaux) and some small areas of cattle breeding in the medium altitude mountains of Massif Central. Moreover, from Fig. 11, we would have expected some sites to be dominated by artificial territories (*e.g.* Bordeaux and Toulouse metropolises), but in fact, this land use never reached high percentages of land use of the watershed.

The surface area of the watersheds associated with each site presented a high variability depending on the site concerned. Indeed, the average area of the watersheds considered was of 2982 km², with a highest relative standard deviation of 337 % (areas comprised between 5 km² -site n°5068890- and 71 646 km² -site n°5104000- see Table 5). For each group obtained with the HCA, the inter-group variability was at least 54 % (group IV). So, this high variability could have led to a discrepancy between the dominant part of land use in the watershed and that near the studied site.

Table 5. The 50 sampling stations with their codes, names, HCA groups obtained, area of the associated watershed and land use repartitions.

Station	Station name	HCA groups	Area of the watershed (km ²)	Artificial surfaces	Agricultural areas	Vineyards	Pastures	Forests and semi-natural areas	Comments
5008000	The Seugne at St-Germain de Lusignan	I	369	2%	76%	8%	2%	13%	
5011600	The Beau at Saint-Médard	I	219	3%	74%	5%	1%	17%	
5012000	The Antenne at Javrezac	I	338	3%	65%	21%	2%	9%	
5013150	The Tourtrat at Reparsac	I	28	3%	64%	24%	0%	8%	
5023100	The Lizonne downstream Bioussac	I	132	0%	67%	0%	7%	26%	
5030000	The Dronne in Coutras	I	5857	2%	57%	0%	6%	34%	
5079100	The Dropt in Loubens	I	2345	1%	74%	5%	6%	13%	
5079200	The Andouille at Roquebrune	I	67	0%	69%	12%	2%	17%	
5080960	The Gupie in Sainte Bazeille	I	219	1%	81%	2%	2%	15%	
5083300	The Trec at Longueville	I	334	2%	87%	0%	2%	7%	
5104000	The Garonne upstream Lot	I	71646	3%	52%	1%	9%	33%	
5106850	The Gélise upstream Rimbez	I	338	2%	56%	17%	9%	15%	Agriculture
5107000	The Grande Baise at Bapaume	I	2523	2%	81%	0%	6%	10%	
5115550	The Gèze at Castelnau Magnoac	I	28	1%	71%	0%	6%	16%	
5129150	The Rieu Tort at Labastide St Pierre	I	132	5%	49%	35%	1%	8%	
5155000	The Save at Grenade	I	2188	2%	81%	0%	8%	10%	
5156950	The Hers Mort at Saint-Sauveur	I	1824	12%	82%	0%	2%	3%	
5157100	The Sausse at Toulouse	I	224	12%	84%	0%	0%	4%	
5158700	The Aussonnelle at Seilh	I	357	21%	60%	0%	1%	18%	
5219000	The Luy at Saint-Pandélon	I	2166	3%	70%	0%	8%	19%	
5228280	The Douze at Mauvezin d'Armagnac	I	604	0%	63%	10%	9%	17%	
5229100	The Midour at Lannemaignan	I	924	1%	65%	7%	11%	16%	
5231370	The Adour at Borderes	I	5857	4%	55%	0%	10%	31%	

5015320	The Eaux-Claires at Puymerville	II	473	0%	33%	0%	13%	54%	Mix Forests + agriculture + pastures
5042000	The Auvézère at Pont Rognac	II	4885	1%	41%	0%	22%	35%	
5049000	The Vézère at Le Bugue	II	1824	3%	26%	0%	27%	43%	
5054600	The Solane downstream Naves	II	224	6%	33%	0%	31%	31%	
5064000	The Cère at Sansac	II	357	6%	22%	0%	33%	39%	
5068640	The Sumène upstream Valette	II	3831	0%	9%	0%	27%	62%	
5068890	The Rhue at St-Thomas	II	5	1%	6%	0%	40%	52%	
5093550	The Riou Mort downstream Viviez	II	369	7%	28%	0%	32%	33%	
5099170	The Boralde Flaujaguère downstream Espalion	II	219	0%	3%	0%	45%	52%	
5128000	The Aveyron at Lugans	II	473	2%	29%	0%	34%	35%	
5134000	The Agout at Ambrès	II	4885	3%	36%	0%	17%	44%	
5167008	The Grand Hers upstream Vixiège	II	1850	2%	27%	0%	12%	58%	
5211550	The Luzoué at Monein	II	5	0%	22%	0%	20%	58%	
5225100	The Midouze at Tartas	II	5711	2%	34%	2%	3%	58%	
5226000	The Midouze at Campagne	II	4770	2%	36%	3%	3%	55%	
5065500	The Jordanne upstream Mandailles-St-Julien	III	1850	0%	1%	0%	19%	80%	Forests
5181000	The Garonne at Labarthe Inard	III	3831	3%	11%	0%	8%	78%	
5191000	The Leyre at Lamothe	III	3583	2%	14%	0%	0%	84%	
5191900	The Leyre at Belin Beliet	III	2741	1%	17%	0%	0%	82%	
5216210	The Gave de Pau at Rieulhes	III	2076	2%	3%	0%	7%	87%	
5224100	The Retjons at Tartas	III	257	3%	18%	0%	0%	79%	
5071300	The Mortagne upstream Tauves	IV	2076	1%	6%	0%	84%	10%	Pastures
5097000	The Lander downstream St-Flour	IV	604	3%	26%	0%	60%	10%	
5042085	The Arnac stream at Arnac Pompadour	IV	2188	8%	14%	0%	65%	13%	
5028110	The Barbanne at Libourne	V	924	1%	5%	82%	10%	3%	Vineyards
5075900	The Euille at Laroque	V	197	2%	10%	62%	4%	22%	
5078900	The Vignague at Morizès	V	195	1%	15%	58%	9%	16%	

V.2.3.2 Linking pesticide contamination with watershed land use

A principal component analysis (PCA) was performed with the contamination levels measured for the 23 studied pesticides for all periods ($n=6$) and sites ($n=50$), to visualize local trends in pesticide concentrations and to establish correlations between pesticide contamination and land use. Six axes with eigenvalues greater than 1 (Kaiser Criterion) were selected, they explained 73.2 % of the total variance of the dataset. The Varimax-rotated axes loading matrices of pesticides are grouped in Table 6.

As reported in Table 6, the first axis (A1) explained 18.2 % of the total variance and had strong loadings (≥ 0.75) related to flurtamone (FTM), epoxyconazol (EPX), cyproconazole (CYP), metolachlor (MTC), and moderate loadings (between 0.50 and 0.75) with tebuconazole (TBZ), atrazine (ATZ) and desethylatrazine (DEA). The second axis (A2) explaining 17.5 % of the total variance had strong loadings with desethylterbuthylazine (DET), desisopropylatrazine (DIA), simazine (SMZ), terbuthylazine (TUZ), and moderate loadings of desethylatrazine (DEA). A two-dimensional plot of A1 against A2 (Fig. 14) was performed in order to show the correlation between variables and individuals.

Quickly, Fig. 14b discriminated clearly two groups: I and V, which correspond to agricultural areas and vineyards, respectively (Table 6 and Fig. 13). The other groups (II, III and IV) were not clearly separated from Group I and did not seem correlated with any of the pesticides having strong or moderate loadings on these two axes.

Along the two first axes, different contamination profiles were found to characterize specifically Groups I and V. The first axis structured Group I which includes sites with agricultural areas dominated watersheds (Table 5) and was correlated with CYP, EPX, FTM, and MTC (Fig. 14a). These two fungicides (CYP and EPX) and two herbicides (MTC and FTM) are still and often used in agricultural context, especially for the treatment of cereal, corn and sunflower crops (<https://ephy.anses.fr/>).

The moderate loadings of TBZ can be explained by the fact that this fungicide is used both for the treatment of cereal crops and for vineyards (less specific use than CYP, for example). Then, the moderate loadings of the prohibited ATZ (banned in 2003) and its metabolite DEA illustrate their high persistence in soils (Capriel et al., 1985; Loiseau et al., 2002; Jablonowski et al. 2009) and release in waters; decades after its ban it is still quantified in surface waters

(Bernard et al., 2019; Dalton et al., 2014; Guibal et al., 2017) At last, the correlation between these pesticides and agricultural areas are consistent.

Table 6. Varimax rotated axes loading matrices from PCA of pesticide concentrations ($n=284$); Bold value indicate strong loadings (≥ 0.75); Italic value indicate moderate loadings (≥ 0.5 and < 0.75).

Component abbreviation	Axis 1	Axis 2	Axis 3	Axis 4	Axis 5	Axis 6
ALA	0.35			0.11	<i>0.71</i>	
ATC	0.19	-0.11	0.22	0.18	<i>0.70</i>	
ATZ	<i>0.59</i>	0.40	0.29		0.29	0.13
CBF		-0.21		0.23	-0.56	-0.40
CBZ	0.29	0.26	0.13	0.62	-0.10	0.16
CTU	0.25		0.78		0.23	0.22
CYP	0.77		0.22	0.21		
DEA	<i>0.53</i>	<i>0.66</i>	0.23	-0.22		
DET		0.86		0.23		
DIA	0.12	0.84		0.14	0.10	
DIU	0.13	0.13	0.20	0.38	-0.19	0.75
DMM	0.18	0.45		<i>0.66</i>	0.21	0.15
EPX	0.81		0.29	0.10	0.13	0.21
FTM	0.86	0.10		0.13		
IMI	0.34		<i>0.66</i>			0.42
IPU			<i>0.73</i>	0.27	0.36	-0.26
LINU	0.21				0.20	0.79
MTC	0.75		0.18		0.43	
MTZ	0.32	0.14	<i>0.67</i>	-0.23	-0.13	0.10
NFZ		0.43		<i>0.64</i>	0.21	
SMZ	0.22	0.83		0.31	0.12	
TBZ	<i>0.55</i>	0.34	0.15	0.48	0.28	0.33
TUZ		0.78		0.16	-0.15	
Eigenvalue	4.18	4.03	2.48	2.15	2.09	1.89
Percent of total explained variance	18.2%	17.5%	10.8%	9.4%	9.1%	8.2%
Cumulated percentage of explained variance	18.2%	35.7%	46.5%	55.9%	65.0%	73.2%

In addition, a gradient of concentration is observed along this axis, with the individuals located on the positive values Fig. 14b exhibiting a high measured concentration. This gradient was explained by the seasonal trends of the contamination levels measured, which are linked to specific treatment periods. Consistently with Bernard et al. (2019), metolachlor

concentrations were the highest in May (Fig. 14b), as the result of the treatment of corn crops at this period (*i.e.* March to June). Group V sites (*i.e.* vineyards dominated watersheds, Table 5 – Fig. 13) were characterized by SMZ and its metabolite DIA, and TUZ and its metabolite DET, along Axis 2. These two pesticides which had been used for the treatment of vineyards are banned since 2003 for SMZ and 2008 for TUZ. But, they are still quantified in water together with their metabolites (Guibal et al., 2015), as also shown by our data. As previously mentioned for atrazine, the presence of these compounds in surface water (and also groundwater) despite their prohibition for several years can be explained by their high persistence in soil after their application (Louchart et al., 2001; Mudhoo et al., 2011). For TUZ, a study performed by Carretta et al. (2018) demonstrated that its dissipation from soil is strongly influenced by its texture and depth (*e.g.* depth 0-5cm, 20.2 ± 0.8 days for clay soil and 4.4 ± 0.1 days for sandy soil). So, quantification of SMZ and TUZ in surface waters can be explained by their remobilization from soil which can depends on soil texture, physico-chemical properties of the compound (including $\log K_{oc}$ and $\log K_{ow}$, Table 4), climatic conditions such as rainfall for example. A study performed by Hildebrandt et al. (2008) in three sampling sites of North Spain demonstrated the impact of intensive vineyard cultivation on surface and groundwater quality. In this study, they also demonstrated correlations between these four pesticides (SMZ, DIA, TUZ and DET) and the presence of vineyards, in agreement with our observations.

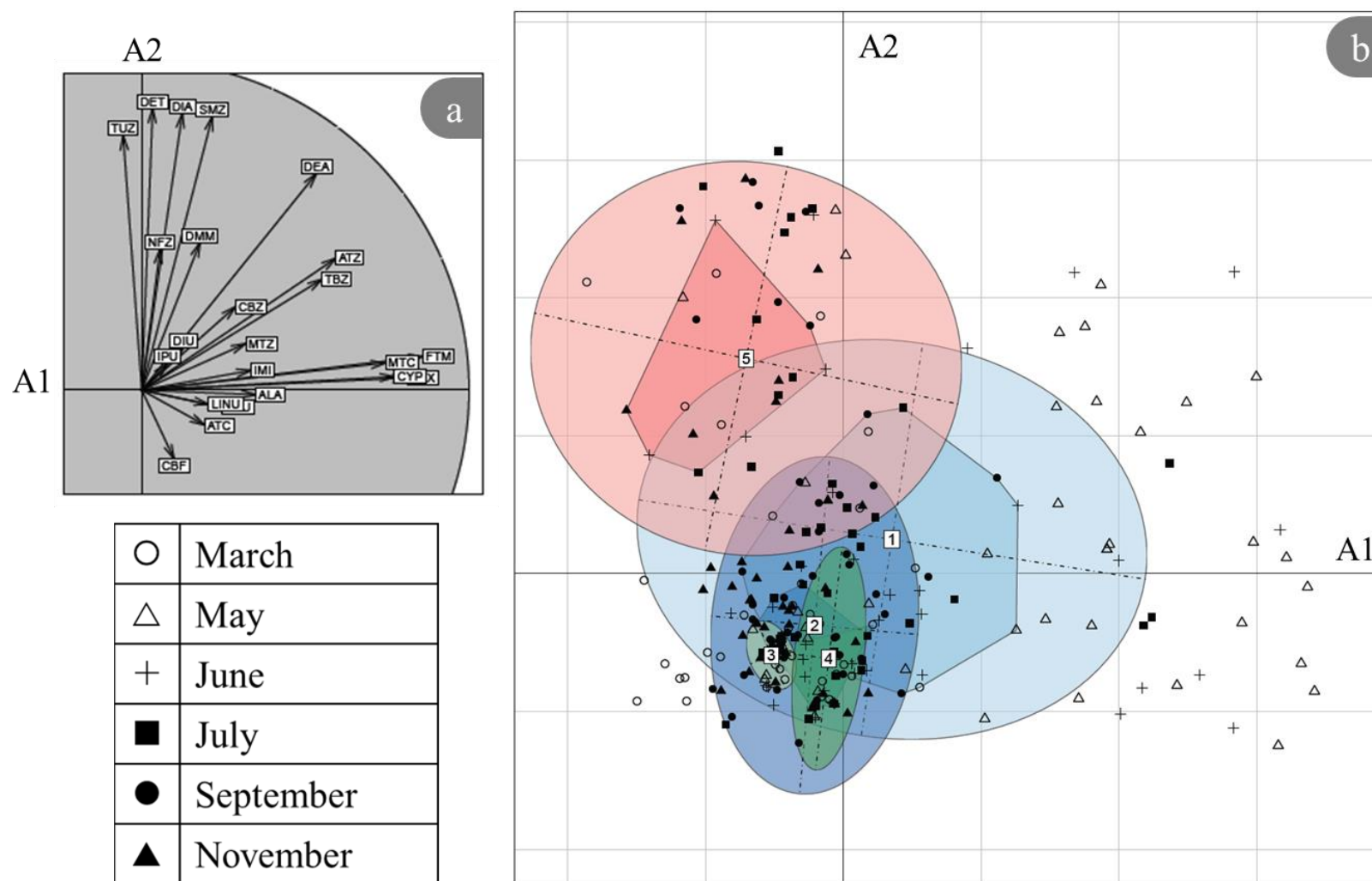


Fig. 14. Two-dimensional plot of PCA computed from the concentration of pesticides measured at each sampling site and period. The first two axes (A1 and A2) explain 35.7 % of the variability; (a) explanatory variables (23 studied pesticides identified with their abbreviations, listed in Table 4); (b) individuals (samples) and projection of the HCA groups identified with their respective color, the ellipse is drawn around the barycenter of the group, darker areas correspond to 50 % of the group's data.

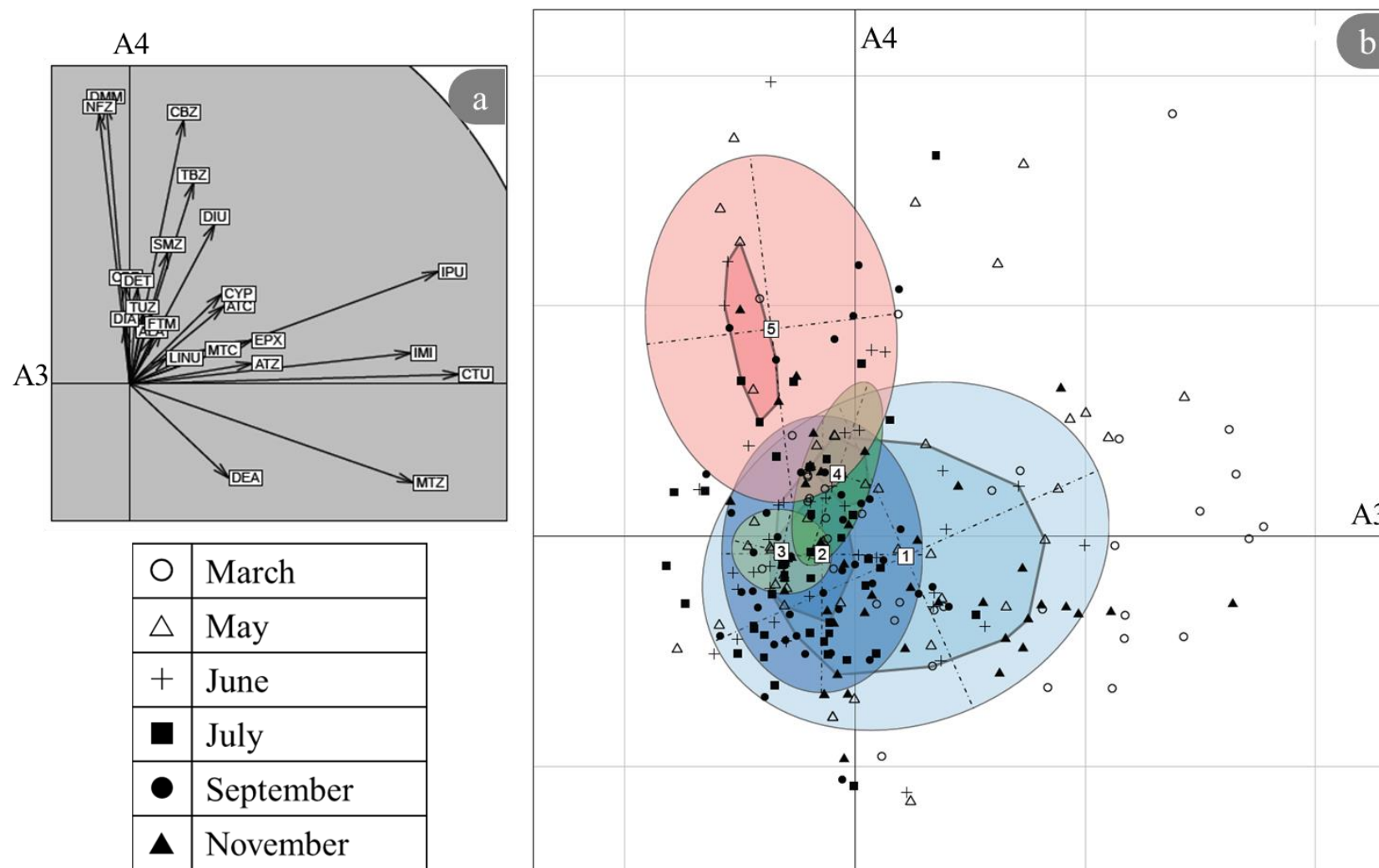


Fig. 15. Two-dimensional plot of PCA computed from the concentration of pesticides measured at each sampling site and period. The two axes (A3 and A4) explain 20.2 % of the variability; (a) explanatory variables (23 studied pesticides identified with their abbreviations, listed in Table 4); (b) individuals (samples) and projection of the HCA groups identified with their respective color, the ellipse is drawn around the barycenter of the group's data, darker areas correspond to 50 % of the group's data.

Complementary information was provided by the other axes. Axis 3 (10.8% of the variance, Fig. 15) had strong loadings related to chlortoluron (CTU), isoproturon (IPU), and moderate loadings with metazachlor (MTZ) and imidacloprid (IMI) (Table 6), correlated with group I. This observation is consistent because they are all used for the treatment of cereals crops, while Axis 4 showing moderate loading with dimetomorph (DMM), carbendazime (CBZ) and norflurazon (NFZ) correlated with vineyard sites (Group V). NFZ and CBZ were banned in 2004 and 2008, respectively, but as previously mentioned for atrazine they are still quantified in surface waters due to their remobilization from the soil, for example (Assoumani et al., 2015; Rabiet et al., 2010). DMM was also quantified in a vineyard watershed by Rabiet et al. (2010). Globally, the pesticides correlated with Axis 1 and agricultural areas are mainly herbicides (CTU, IPU and MTZ) as found by Van Metre et al. (2016), while those correlated with Axis 3 are mainly fungicides (DMM and CBZ). These observations are consistent with pesticides use because vineyards are more sensitive to fungal development than corn crops, for example.

To conclude, these PCA have shown that the pesticides quantified in the rivers are directly linked with the land use of the corresponding watersheds, in the case of agricultural areas and vineyards (group I and V, respectively – Table 5). The group II, III and IV are not associated with the contamination profile found, that can be explained by the fact that these sites are assumed to be slightly or not contaminated by pesticides (in particular in areas dominated by forest or pastures where phytosanitary treatments are used occasionally), or impacted by non-specific compounds (in watershed characterized by mixed land uses).

To confirm these statistical analyses and go more in depth in contamination profiles for selected sites identified by the PCA, sites fingerprints were analyzed using the waffle method.

V.2.3.3 Confirmation of statistical observations/results

The PCA showed that the group III (*i.e.* forests dominated watershed) was not correlated with any studied pesticides suggesting that sites are slightly or not contaminated. One site among this Group III was chosen in order to exemplify this observation (*i.e.* site n° 5216210 - Table 5). For all sampling periods over the year 2016, the pesticides fingerprint of this site showed that it was not contaminated by the 23 studied pesticides (Fig. 16b). Only acetochlor (ATC) and alachlor (ALA) were quantified in May, but with low contamination levels (near the QL_P – Table S 16) which can be considered as an ultra-trace (compounds banned since

2013 and 2008, respectively). The proximity of some agricultural and artificial areas (Fig. 16a) only at the outlet of the watershed does not seem affecting the quality of this watercourse, probably due to the ability of river to dilute the pesticides mainly used on a part of the downstream area of this watershed.

The PCA discriminated the sites among the Group I (*i.e.* agricultural dominated watershed) with the axes 1 and 3 (section V.2.3.2). The pesticides fingerprints of two sites from the group I with different land use repartition were characterized. The watershed of site n°5080960 (Fig. 17a) is composed of 81 % of agricultural areas, 15 % of forests and 2 % of pastures and vineyards, respectively. Adversely, the watershed of site n°51156950 (Fig. 18a) is composed by 82 % of agricultural areas, 12 % of artificial areas (*e.g.* urban areas), 3 % of forest and 2 % of pastures. Consequently, their respective pesticide fingerprint should have some similarities (because of the dominance of agricultural areas) and some differences due to the minor part of their other land use.

In these two cases, fingerprints highlighted a complex mixture of pesticides (Fig. 17b and Fig. 18b). Indeed, they showed that these watercourses were contaminated by almost all the 23 studied pesticides all along the year, in contrast with results obtained previously for the Group III site (Fig. 16b). In each site, pesticides used specifically in agricultural context were quantified (*e.g.* MTC, TBZ, EPX...) with variables contamination levels over the year 2016. The month of May provided the highest number of quantified pesticides, with 20/23 and 18/23 pesticides, and the highest contamination levels with average concentration of 6.44 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 4.20 $\mu\text{g L}^{-1}$ (*i.e.* sums of each quantified pesticide), for the site n°5080960 and the site n°51156950, respectively.

These two fingerprints also demonstrated some differences related to the minority land use. Indeed, site n°51156950 exhibited IMI with high quantification frequency and stable contamination levels, in contrast with site n°5080960. This insecticide can be used both in agricultural context (*i.e.* cereal crops...) and in a non-agricultural context for the treatment of private gardens or pets. For site n°51156950, the IMI stable contamination levels can be associated with the non-agricultural context because of the proximity of artificial areas near the sampling site (Fig. 18a - Bernard et al. 2019). In contrast, IMI contamination of site n°5080960 was rather linked to the use of this insecticide in an agricultural context: it was quantified during Spring and November which corresponds to its application period. The same observation can be made for DIU, banned since 2008 in agricultural use, which is currently used only as a biocide for fouling treatment on house materials, and was quantified

all through the year at site n°5156950. The site n°5080960 also exhibits some pesticides that were not quantified on site n°5156950, such as NFZ, DMM, SMZ and its degradation products DIA. These pesticides are characteristic of the treatment of vineyards (see below). So, these results are consistent because some vineyards are present on the watershed (*i.e.* 2 % of land use, Fig. 17a), in contrast with the other site (Fig. 18a).

This last observation can be confirmed with the pesticide fingerprint obtained for sites of group V, which are characterized by vineyards dominated watershed. Indeed, the fingerprint of the site n°5075900 (Fig. 19b) also exhibited a complex mixture of pesticides and metabolites containing NFZ, DMM, SMZ and DIA for each sampling period. But this time, contamination levels were higher than those obtained for site n°5080960. This observation can be explained by a dilution effect which occurred at sampling sites located far from the source of contamination (case of site n°5080960) (Rabiet et al., 2010). In addition, TUZ and its degradation product DET were also quantified during all periods (Hildebrandt et al., 2008), which was not the case on the sites of group I. Conversely, CYP, EPX and FTM were not quantified on the site n°5075900, which confirms their specific uses in agricultural context. Nevertheless, some pesticides used on field crops were also quantified on this site, such as MTC, but contamination levels were less marked than those obtained for the agricultural areas. TBZ was also quantified during each period with contamination levels similar to agricultural sites. This observation can be explained by the non-specific uses of this fungicide, as previously mentioned (section V.2.3.2). Indeed, other studies performed on an agricultural (Poulier et al., 2014) and a vineyard (Rabiet et al., 2010) watershed quantified this compound.

These fingerprints obtained with the waffle method confirmed that there is a different and specific pattern to the pesticide impacts of land uses on the surface water quality. These visual and simple graphical representation allow seeing quickly which compound was mainly quantified and when. In addition, this waffle method allows a quick comparison of the pesticide fingerprint between sites. Despite the interesting conclusions obtained with the waffle method to establish the contamination profile at the sampling site, one limit is that this graphical representation does not allow seeing quickly the contamination intensity. To access it, the value of pesticides concentrations must be read in detail in each case. It would therefore be interesting to propose a colour gradient that would depend on the level of measured contamination to allow a better visualization of the seasonality of contamination.

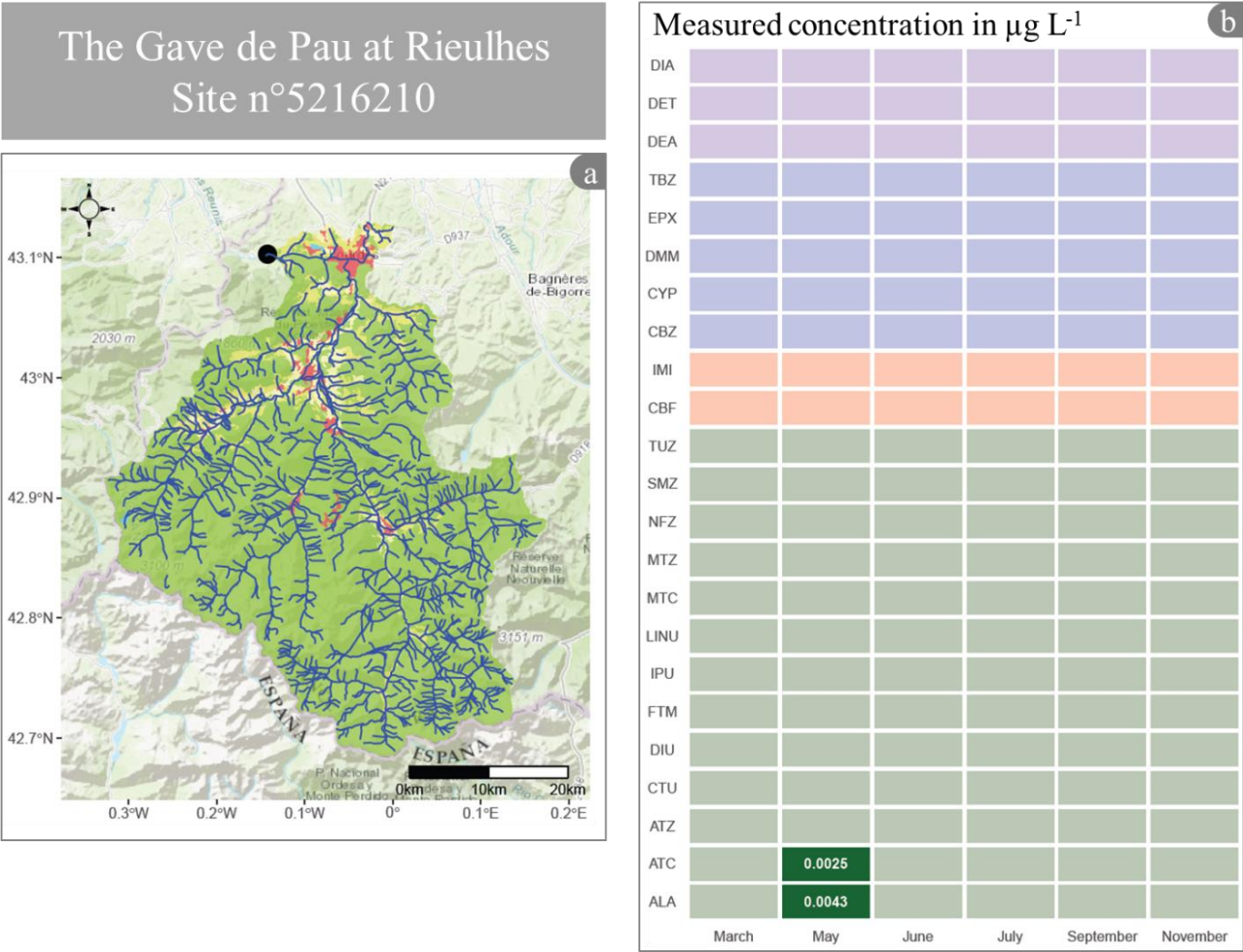


Fig. 16. Site n°5216210 located on the Gave de Pau River at Rieulhes (France). (a) Map projection of the watershed associated with this site (black dot); land use according to Corine Land Cover 2012; yellow: agricultural areas (i.e. cereal and vegetable crops); green: forests and semi-natural areas; light green: pastures; red: artificial surfaces; blue lines; major river networks. (b) Pesticides fingerprints (waffles diagrams of measured concentration in $\mu\text{g L}^{-1}$) obtained at this site for each sampling period (on the X-axis) and each studied pesticide (on the Y-axis, pesticides abbreviation are listed in Table 4); pesticides are grouped by biological activity where green corresponds to herbicides, red to insecticides, blue to fungicides and purple to metabolites.

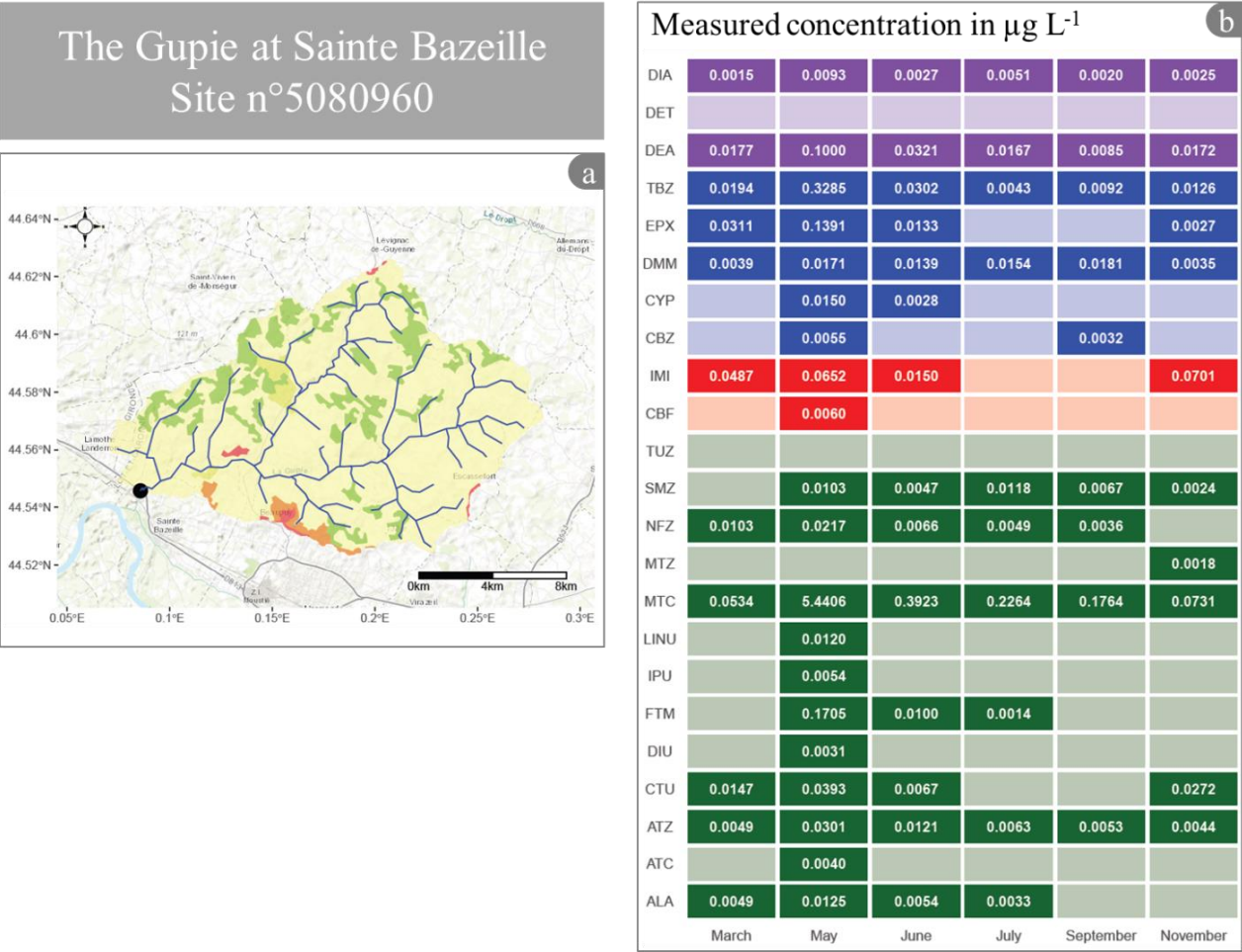


Fig. 17. Site n°5080960 located on the Gupie River at Sainte Bazeille (France). (a) Map projection of the watershed associated with this site (black dot); land use according to Corine Land Cover 2012; yellow: agricultural areas (i.e. cereal and vegetable crops); orange: vineyards; green: forests and semi-natural areas; light green: pastures; red: artificial surfaces; blue lines; major river networks. (b) Pesticides fingerprints (waffles diagrams of measured concentration in $\mu\text{g L}^{-1}$) obtained at this site for each sampling period (on the X-axis) and each studied pesticide (on the Y-axis, pesticides abbreviation are listed in Table 4); pesticides are grouped by biological activity where green corresponds to herbicides, red to insecticides, blue to fungicides and purple to metabolites.

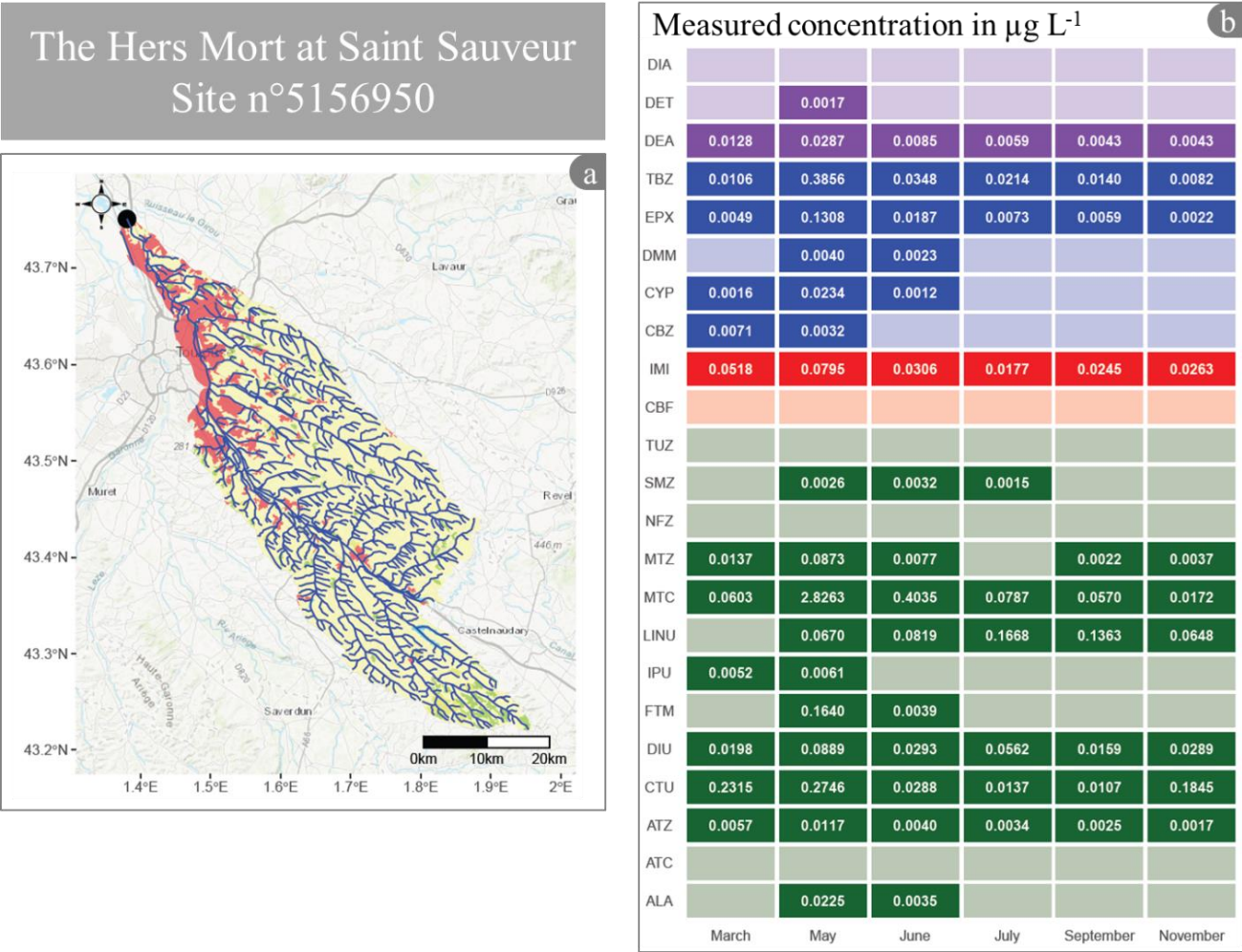


Fig. 18. Site n°5156950 located on the Hers Mort River at Saint Sauveur (France). (a) Map projection of the watershed associated with this site (black dot); land use according to Corine Land Cover 2012; yellow: agricultural areas (i.e. cereal and vegetable crops); green: forests and semi-natural areas; light green: pastures; red: artificial surfaces; blue lines; major river networks. (b) Pesticides fingerprints (waffles diagrams of measured concentration in $\mu\text{g L}^{-1}$) obtained at this site for each sampling period (on the X-axis) and each studied pesticide (on the Y-axis, pesticides abbreviation are listed in Table 4); pesticides are grouped by biological activity where green corresponds to herbicides, red to insecticides, blue to fungicides and purple to metabolites.

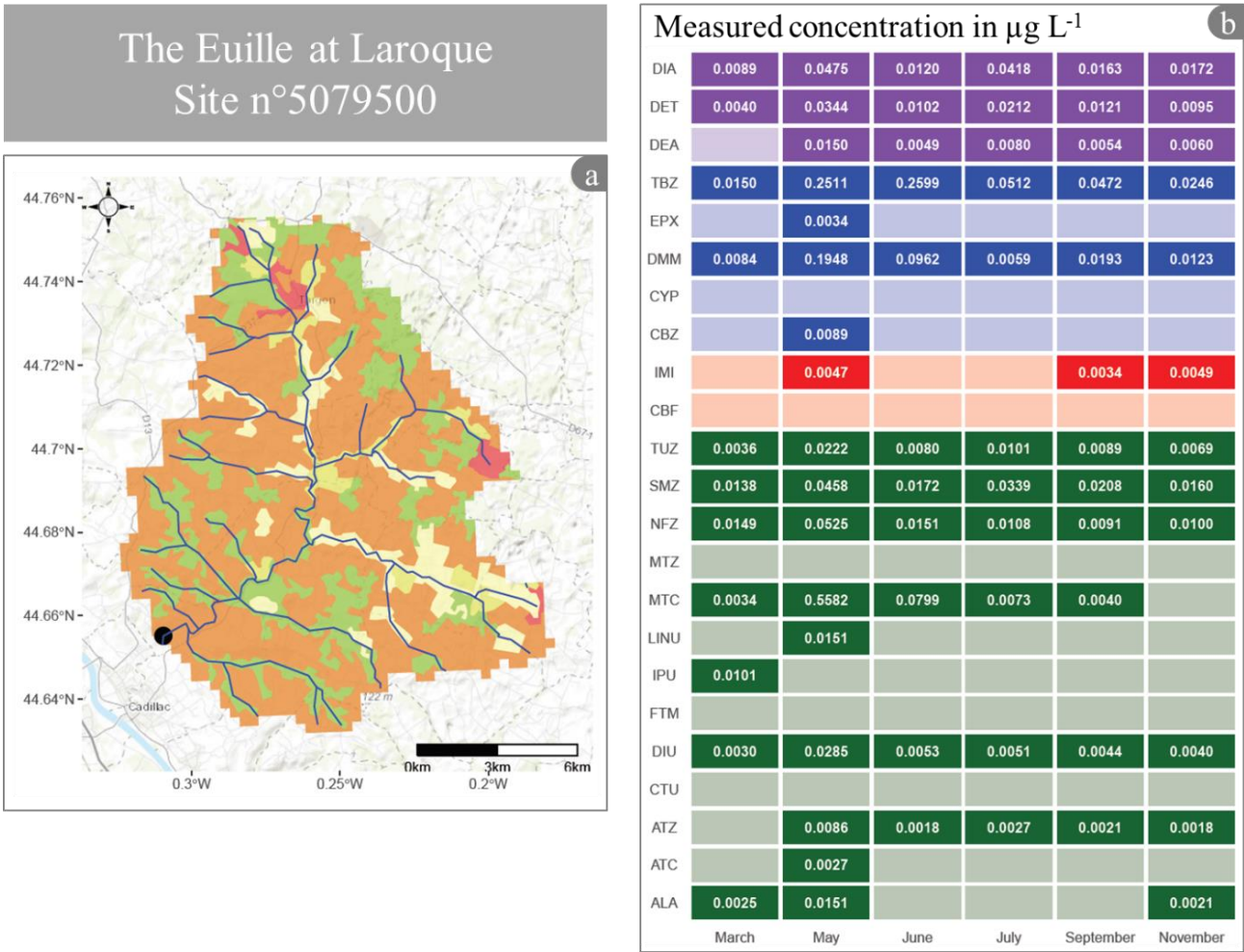


Fig. 19. Site n°5075900 located on the Euille River at Laroque (France). (a) Map projection of the watershed associated with this site (black dot); land use according to Corine Land Cover 2012; orange: vineyards; yellow: agricultural areas (i.e. cereal and vegetable crops); green: forests and semi-natural areas; light green: pastures; red: artificial surfaces; blue lines; major river networks. (b) Pesticides fingerprints (waffles diagrams of measured concentration in $\mu\text{g L}^{-1}$) obtained at this site for each sampling period (on the X-axis) and each studied pesticide (on the Y-axis, pesticides abbreviation are listed in Table 4); pesticides are grouped by biological activity where green corresponds to herbicides, red to insecticides, blue to fungicides and purple to metabolites.

V.2.4 Conclusions and perspectives

The purpose of this paper was to develop and propose a methodology for optimizing the interpretation of the links between land use and pesticides quantified in surface water, using a large dataset. Data used in this study were collected during a 1-year pesticides monitoring performed with the deployment of POCIS at 50 sampling site and during 6 periods of 14 days. For the 37 studied pesticides, the analyses of POCIS provided their time weighted average concentrations at each sampling site. Each site was identified in function of its watershed with the associated land uses. These two datasets were confronted with multivariate analyses such as hierarchical cluster analysis (HCA) and principal component analysis (PCA), which allowed identifying key variables responsible for patterns of sampling sites.

The HCA allowed grouping the 50 sites into 5 groups with similar land uses. The PCA discriminated two groups of sites and showed that some pesticides were specific to a particular land use. To confirm these observations, pesticides fingerprints of four sites with opposing land use were compared. These fingerprints confirmed that there is a different and specific pattern to the pesticide impacts of land uses on the surface water quality. Moreover, each fingerprint obtained was characteristic of the major and minor land use of the studied watershed. These fingerprints quickly showed that forest-dominated watersheds display a slight contamination by selected pesticides. The graphical representations also demonstrated that the dominant land use of the watershed was not the only source of pesticide contamination. Indeed, the minority part of the watershed land use contributes to the water quality, despite the dilution effects that occurred when the source was far from the sampling site. Finally, this automated methodology allowed showing strong links between quantified pesticides in surface water and land use.

However, this methodology could be improved to demonstrate even finer links between land use and quantified pesticides. One option would be to apply a buffer of X km around the sampling site or around the linear of the watercourse, in order to reduce the size of the study area (Macary et al., 2014).

Another alternative could be to project the graphical land parcel register (RPG - <https://www.data.gouv.fr/fr/datasets/registre-parcellaire-graphique-rpg-contours-des-parcelles-et-ilots-cultureaux-et-leur-groupe-de-cultures-majoritaire/>) in order to identify the

crops present near the sampling site and identify even more clearly the contamination sources.

To conclude, this methodology could be applied to establish similar links with other contaminants, such as pharmaceutical residues. To do this, the concentrations of these contaminants in the water would be necessary and the indicators as well as the territories characteristic of these contaminations. For example, for pharmaceutical residues, waste water treatment plants, livestock areas, hospitals or pharmaceutical industries.

V.2.5 Supporting information

Table S 16. The 37 studied compounds with their uptake rate values (k_u), sampling rate values (R_s), instrumental quantification limit IQL and limits of quantification for POCIS (QL_P) associated with the two analytical techniques.

Substances	k_u (L g ⁻¹ j ⁻¹)	R_s (L d ⁻¹)	IQL (µg L ⁻¹)		QL _P (µg L ⁻¹)	
			HPLC- MS/MS	UHPLC-Q- ToF	HPLC- MS/MS	UHPLC-Q- ToF
Acetochlor	1.209	0.242	0.5	5.0	0.0015	0.0148
Alachlor	1.165	0.233	0.5	1.0	0.0015	0.0031
Atrazine	1.362	0.272	0.5	0.5	0.0013	0.0013
Azoxystrobin	0.192	0.038	1.0	0.1	0.0186	0.0019
Carbaryl	1.089	0.218	2.0	0.5	0.0066	0.0016
Carbendazim	1.519	0.304	0.5	0.5	0.0012	0.0012
Carbofuran	0.935	0.187	0.5	0.5	0.0019	0.0019
Chlortoluron	0.879	0.176	1.0	0.1	0.0041	0.0004
Cyproconazole	1.638	0.328	0.5	0.5	0.0011	0.0011
DEA	1.223	0.245	0.5	0.5	0.0015	0.0015
DET	2.052	0.410	0.5	0.5	0.0009	0.0009
DIA	1.417	0.283	0.5	0.5	0.0013	0.0013
DCPMU	0.805	0.161	2.0	0.5	0.0089	0.0022
DCPU	0.986	0.197	2.0	1.0	0.0072	0.0036
Dimetachlore	1.789	0.358	1.0	0.5	0.0020	0.0010
Dimethomorph	1.207	0.241	1.0	0.5	0.0030	0.0015
Diuron	0.811	0.162	0.5	0.1	0.0022	0.0004
Epoxyconazol	0.821	0.164	0.5	0.5	0.0022	0.0022
Flurtamone	1.382	0.276	0.5	0.1	0.0013	0.0003
Flusilazol	0.765	0.153	0.5	0.5	0.0023	0.0023
Hexazinone	1.551	0.310	0.5	0.1	0.0012	0.0002
Imidacloprid	1.131	0.226	1.0	0.1	0.0032	0.0003
IPPMU	1.185	0.237	0.5	0.5	0.0015	0.0015
IPPU	0.933	0.187	0.5	0.5	0.0019	0.0019
Isoproturon	1.082	0.216	1.0	0.1	0.0033	0.0003
Linuron	0.392	0.078	1.0	0.1	0.0091	0.0009
Metazachlor	1.515	0.303	0.5	0.1	0.0012	0.0002
Methomyl	0.507	0.101	0.5	1.0	0.0035	0.0070
Metolachlor	1.422	0.284	0.5	0.5	0.0013	0.0013
Metoxuron	1.472	0.294	0.5	0.1	0.0012	0.0002
Norflurazon	1.316	0.263	0.5	0.1	0.0014	0.0003
Norflurazon- desmethyl	1.42	0.284	0.5	0.1	0.0013	0.0003
Pirimicarb	1.182	0.236	0.5	0.5	0.0015	0.0015
Simazine	1.398	0.280	0.5	0.1	0.0013	0.0003
Tebuconazole	0.894	0.179	0.5	0.5	0.0020	0.0020
Terbutylazine	1.596	0.319	1.0	0.1	0.0022	0.0002
Thiodicarbe	0.648	0.130	0.5	0.1	0.0028	0.0006

V.3 Conclusions intermédiaires

Dans le présent chapitre, une méthodologie basée sur l'utilisation d'analyses multivariées a été proposée afin d'établir des corrélations entre pesticides quantifiés dans les eaux superficielles et occupation du sol à partir de jeux de données imposants (> 10 000 données). Les données utilisées pour la mise en place de cette méthodologie étaient celles acquises *via* le déploiement des POCIS lors de l'étude large échelle réalisée dans le cadre de ces travaux de thèse, soit les concentrations moyennées dans le temps pour 37 composés et 50 sites. Cette méthodologie se découpe en trois étapes.

La première consistait en la création du jeu de donnée « sites ». Pour chaque site échantillonné, le bassin versant hydrologique associé a été déterminé ainsi que sa superficie, à l'aide du logiciel QGIS (version Las palmas 2.18). Ensuite pour chaque bassin versant les pourcentages d'occupation du sol ont été calculés à partir du Corine Land Cover 2012. Sur ce jeu de données et notamment les pourcentages d'occupation du sol définis, une classification hiérarchique (HCA) a été réalisée. Celle-ci a permis d'identifier des groupes de sites ayant des profils d'occupation du sol similaires. Finalement sur les 50 sites, cinq groupes se sont différenciés avec la classification HCA (ex. groupe I : agricole ; groupe V : vignes).

La seconde étape de cette méthodologie consistait en la confrontation du jeu de données POCIS (concentration en pesticide moyennée dans le temps) avec celui des sites *via* l'utilisation de l'analyse en composantes principales (ACP). Cette analyse multivariée a permis de mettre en évidence rapidement et visuellement des corrélations logiques entre occupation du sol et pesticides quantifiés. En effet, deux groupes sur les cinq identifiés avec la HCA se sont nettement différenciés selon leurs profils de contamination, en l'occurrence, le groupe agricole (I) et viticole (V). Par exemple, le groupe agricole (I) est fortement corrélé avec des pesticides tels que le métolachlore (MTC), herbicide couramment utilisé pour le traitement des cultures de maïs. À l'inverse pour le groupe vigne (V), le dimétomorphe (DMM - fongicide) est identifié comme étant caractéristique du traitement de ce type de culture, ce qui est cohérent avec son usage. Un autre point intéressant démontré ici est que les groupes de sites présentant une occupation du sol majoritairement associée à la présence de forêts ou de pâturages ne semblent corrélés avec aucun pesticide particulier parmi les 37 étudiés avec le POCIS. Cette observation est cohérente puisque ces zones ne nécessitent pas l'usage récurrent de ces composés, et sont par conséquent censées être faiblement contaminées.

La troisième étape correspondait à la vérification des profils de contamination établis avec les ACP. Pour confirmer ces observations, les empreintes pesticides de quatre sites où les occupations des sols étaient contrastées ont été comparées. Ces empreintes pesticides ont été établies à l'aide d'une représentation graphique innovante : la méthode « waffles » (Lagnel, 2017), permettant de voir rapidement les pesticides quantifiés et les périodes associées. L'analyse de chaque empreinte a confirmé qu'il existait un profil de contamination différent et spécifique lié à l'occupation du sol. Ces empreintes ont démontré que l'occupation du sol majoritaire du bassin versant n'était pas la seule source de contamination par les pesticides. En effet, la partie minoritaire peut également être considérée comme une source de contamination, malgré les effets de dilution qui peuvent survenir lorsque la zone est distante du point d'échantillonnage.

Finalement, cette méthodologie automatisée et visuelle a permis de mettre en évidence des corrélations logiques entre les pesticides quantifiés dans les eaux de surface et l'occupation du sol du bassin versant étudié. Toutefois, cette méthodologie pourrait être améliorée pour démontrer des liens plus robustes. Une option envisageable serait d'appliquer une zone tampon de X km autour du site d'échantillonnage ou autour du linéaire du cours d'eau (amont du point de mesure), afin de réduire la taille de la zone d'étude, comme proposée sur la Figure 33 dans une étude réalisée par Tudesque et al. (2014).

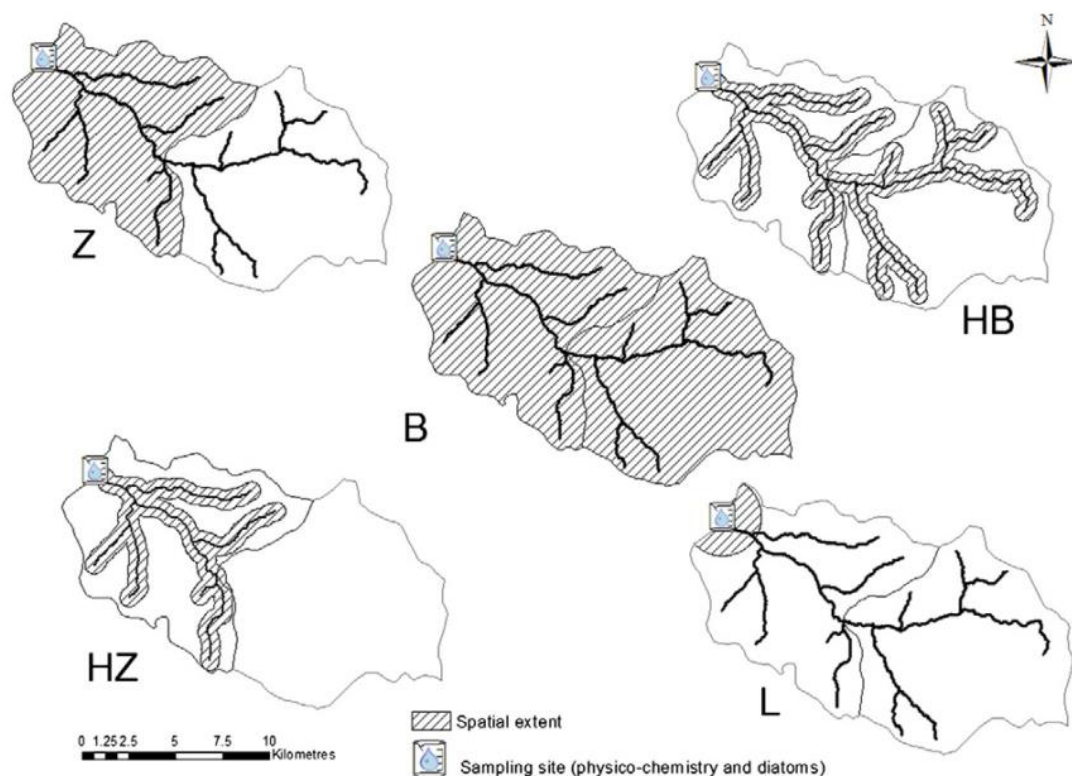


Figure 33 – Cinq exemples de découpage d'un BV pouvant être utilisés pour déterminer le pourcentage d'occupation du sol ; B = bassin entier (zone hachurée) ; HB = zone tampon autour du cours d'eau pour le bassin entier ; Z = sous-bassin (zone hachurée) ; HZ = zone tampon autour du cours d'eau pour le sous-bassin ; L = zone tampon autour du site (amont) ; source : Tudesque et al. (2014)

Une autre alternative pourrait être de projeter le registre parcellaire graphique (RPG³) afin d'identifier les cultures présentes à proximité du site d'échantillonnage et d'identifier encore plus clairement les sources de contamination.

³<https://www.data.gouv.fr/fr/datasets/registre-parcellaire-graphique-rpgcontours-des-parcelles-et-ilots-cultureaux-et-leur-groupe-de-cultures-majoritaire/>

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales

La contamination des milieux aquatiques par les pesticides représente une préoccupation majeure de notre société. Actuellement source d'inquiétude grandissante, ces micropolluants organiques font l'objet d'un suivi visant à contrôler les niveaux de concentration présents dans les eaux de surface, afin d'en évaluer les répercussions sur les écosystèmes aquatiques et les usages de l'eau pour l'homme. En France, les pesticides sont quantifiés sur l'ensemble du territoire, dans des proportions variables en fonction du secteur géographique (Figure 5 – Chapitre I). Pour accéder à ces données, des réseaux de suivi réglementaires ou non, basés sur la réalisation de prélèvements ponctuels, sont actuellement mis en place. Toutefois, bien que simple à réaliser, cette technique d'échantillonnage présente des limitations importantes, notamment en termes de représentativité temporelle des niveaux de contamination mesurés.

Depuis une trentaine d'années, des techniques d'échantillonnage passif ont été développées, celles-ci permettant d'accéder à une concentration moyennée sur une durée d'exposition et de quantifier les micropolluants organiques ou inorganiques présents dans les eaux superficielles à l'état d'ultra-traces (c'est-à-dire de l'ordre du ng.L^{-1}) (Vrana et al., 2005). Dans le cadre de ces travaux de thèse, l'échantillonneur passif étudié était le POCIS dans sa configuration « pharmaceutique » (c'est-à-dire contenant une phase réceptrice Oasis® HLB) (Alvarez et al., 2004). Cet outil spécifiquement utilisé pour l'échantillonnage des pesticides polaires neutres ($0 < \log K_{ow} < 4$) a démontré son intérêt pour l'évaluation de la qualité des eaux vis-à-vis de ces micropolluants au travers de diverses études réalisées en laboratoire (Belles et al., 2014a; Harman et al., 2012; Mazzella et al., 2008; Morin et al., 2012), et sur le terrain à des échelles locales (Guibal et al., 2017; Lissalde et al., 2011; Poulier et al., 2015, 2014) ou nationales (Van Metre et al., 2016). Malgré la préconisation d'utilisation des outils intégratifs dans différents textes à portée réglementaire (European Commission, 2009; UE, 2013) ou de recommandations reconnues (AFNOR, 2011), l'usage des échantillonneurs passifs et en particulier le POCIS n'est toujours pas accepté, notamment en France, du fait de la méconnaissance de certaines caractéristiques et certains processus entourant son application. En France, les échantillonneurs passifs sont aussi peu utilisés dans le cadre de réseaux de suivi mis en place à l'échelle de territoires sur des plans d'action de lutte contre les pollutions.

Ces travaux de thèse ont donc été effectués afin de documenter et consolider la pertinence de l'applicabilité du POCIS pour évaluer la contamination des eaux vis-à-vis des pesticides en complément des prélèvements ponctuels réalisés dans le cadre des réseaux de suivi

réglementaires ou non (ex. plan d'action de réduction des pollution). Pour y répondre, plusieurs objectifs ont été définis en amont de ces travaux, soit : (1) évaluer la capacité du POCIS à intégrer de brèves variations de concentrations en pesticides ; (2) juger à large échelle de l'apport du POCIS en complément des réseaux de suivi basés sur les prélèvements ponctuels en utilisant le réseau de suivi réglementaire DCE du territoire Adour-Garonne ; (3) mettre au point une méthodologie d'exploitation automatisée sur un jeu de données conséquent pour mettre en évidence les corrélations entre pesticides quantifiés et occupation du sol.

Le premier objectif abordé dans ces travaux de thèse était l'étude de la capacité du POCIS à intégrer de brèves variations de concentration en pesticides. Ce premier aspect nécessitait d'être documenté pour montrer les atouts de cet outil pour son application dans les réseaux de suivi. En effet, comme mentionné à plusieurs reprises dans ce manuscrit, le niveau de contamination d'un cours d'eau peut varier brutalement en fonction de la saisonnalité des applications, de l'hydrologie du moment et de la morphologie de ce dernier (Guibal et al., 2017; Junghans et al., 2014; Poulier et al., 2015). Ainsi, la réalisation de prélèvements ponctuels à des fréquences faibles (c'est-à-dire 4 à 12 fois par an) fournissant une concentration à un instant t , peut ne donner qu'une image partielle de la qualité du milieu, d'où le manque de représentativité temporelle associé à la donnée obtenue (Allan et al., 2006). À l'inverse, du fait de ses capacités intégratives dans le temps, des études ont démontré que le POCIS permettait d'intégrer des variations de concentration relativement longues (3 jours) pour des composés modérément polaires ($2 < \log K_{ow} < 3$) (Mazzella et al., 2008). Seulement, dans un cours d'eau ces variations peuvent être beaucoup plus brutales (ex. mauvais usage et apport direct au cours d'eau, lessivage par la pluie après application...). Ainsi, à notre connaissance, il n'a jamais été clairement démontré que le POCIS intégrait de tels événements. C'est dans ce contexte que s'inscrit la première partie de ces travaux de thèse. Pour y répondre, une expérimentation en conditions contrôlées de laboratoire a été réalisée pour tester la capacité du POCIS à prendre en compte, dans la concentration moyennée dans le temps obtenue, les variations de concentration en pesticides (douze pesticides ciblés) d'une durée inférieure à vingt-quatre heures. Ainsi, des POCIS ont été exposés à trois pics de contamination d'intensité et de durée variables simulés sur une période de 14 jours. Cette expérimentation a démontré que la réactivité du POCIS face à de tels événements était dépendante des propriétés physico-chimiques des pesticides ciblés

(notamment du $\log K_{ow}$) et de la durée d'exposition. Des profils d'accumulation différents ont été observés, avec deux phénomènes opposés survenus en début d'exposition, soit : une accumulation rapide (« burst effect ») des pesticides caractérisés par un $\log K_{ow}$ inférieur à 4 ; une accumulation lente (« lag effect ») des pesticides caractérisés par un $\log K_{ow}$ supérieur à 4.

Malgré ces deux phénomènes, le domaine d'applicabilité du POCIS a été mieux défini puisqu'il a été démontré que pour des pesticides caractérisés par un $\log K_{ow}$ entre 2 et 4, les pics de contamination étaient bien pris en compte dans la concentration moyennée obtenue. En revanche pour des composés plus polaires ($\log K_{ow} < 2$), cette étude a démontré que la durée d'exposition pouvait influencer la réactivité de l'outil (cas de la DIA), et conduire à une intégration partielle des pics de contamination. Bien que ces conclusions montrent la capacité du POCIS à intégrer les pics de contamination dans de nombreux cas, il est à noter que celles-ci sont obtenues dans des conditions contrôlées de laboratoire. Ainsi, elles ne prennent pas en compte la variabilité associée aux conditions environnementales (vitesse du courant, température...), qui comme discuté dans ce manuscrit jouent un rôle prédominant sur les cinétiques d'accumulation des pesticides (Chapitre I – section I.2.4.3).

Finalement, pour confirmer la robustesse de nos conclusions et prouver l'efficacité du POCIS pour l'intégration de tels événements, il serait souhaitable de réaliser cette expérimentation dans des conditions de terrain. Toutefois, de telles conditions (pics brefs) peuvent être difficiles à trouver, celles-ci étant dépendantes des dérives des bonnes pratiques associées à l'application des pesticides et/ou des conditions climatiques particulières.

En complément, cette première étude a démontré que les capacités intégratives du POCIS impliqueraient un allègement de l'effort d'échantillonnage. En effet, plutôt que de procéder à l'augmentation de la fréquence d'échantillonnage ponctuel pour accéder à ce type d'information, le POCIS est un outil à considérer. Toutefois, dans la mesure où le POCIS donne une concentration moyennée sur une durée d'exposition, celui-ci ne fournit pas d'information sur la dynamique et l'amplitude de la contamination survenue pendant la période échantillonnée, à l'inverse des prélèvements ponctuels s'ils sont réalisés au bon moment ou à haute fréquence (ou avec un préleveur automatique, par exemple). En somme, le choix de la technique d'échantillonnage appliquée tend à dépendre de l'information souhaitée. La suite de ces travaux s'est attachée à préciser l'apport des deux techniques d'échantillonnage à la connaissance des contaminations des eaux par les pesticides dans des contextes très variés (ex. agricoles, viticoles...).

Le second objectif de ces travaux de thèse a donc été de démontrer l'applicabilité, l'apport et la complémentarité du POCIS dans le cadre des réseaux de suivi réglementaires ou non pour évaluer la qualité des eaux vis-à-vis des pesticides. La nouveauté de nos travaux repose sur la réalisation de cette étude à large échelle. En effet, pour y répondre, cinquante et un sites localisés sur les cours d'eau du bassin Adour-Garonne, et suivis dans le cadre des réseaux réglementaires (DCE) ont été échantillonnés six fois sur l'année 2016 (Mars à Décembre) en parallèle des prélèvements ponctuels réalisés par les laboratoires prestataires de l'AEAG.

Premièrement, la logistique associée au déploiement large échelle du POCIS pouvait représenter un verrou technique à son applicabilité, puisque celle-ci impliquait une préparation plus contraignante que celle associée à la réalisation d'un prélèvement ponctuel. En effet, le déploiement du POCIS *in situ* requiert une bonne connaissance du cours d'eau (morphologie, niveau d'eau...) ainsi que l'anticipation de la préparation du matériel adéquat (corde, bouée, piquet...). Dans le cadre de cette étude large échelle, le déploiement des POCIS a été réalisé avec succès puisque les taux de pertes toutes périodes, stations et POCIS déployés (duplicat et triplicat) confondus s'élèvent à 10 %, malgré le nombre d'outils déployés sur l'année 2016 (c'est-à-dire 555). La majorité des pertes ont été occasionnées au cours des deux premières campagnes de déploiement (Mars et Mai) et peuvent s'expliquer par la méconnaissance du cours d'eau et par une période de crue brève mais intense, ayant entraîné des variations considérables de l'occupation du lit d'écoulement des eaux en l'espace de deux semaines (cf. photographies en Annexe VII). La Figure 34 ci-dessous regroupe le nombre de POCIS exposés pour chaque période ainsi que les causes principales de pertes.

Ainsi, ces travaux ont montré qu'il était tout à fait possible de déployer ces dispositifs à large échelle, si le personnel en charge de cette étape reçoit la formation adéquate comme cela a été réalisé pour ces travaux de thèse auprès des agents préleveurs de l'AEAG.

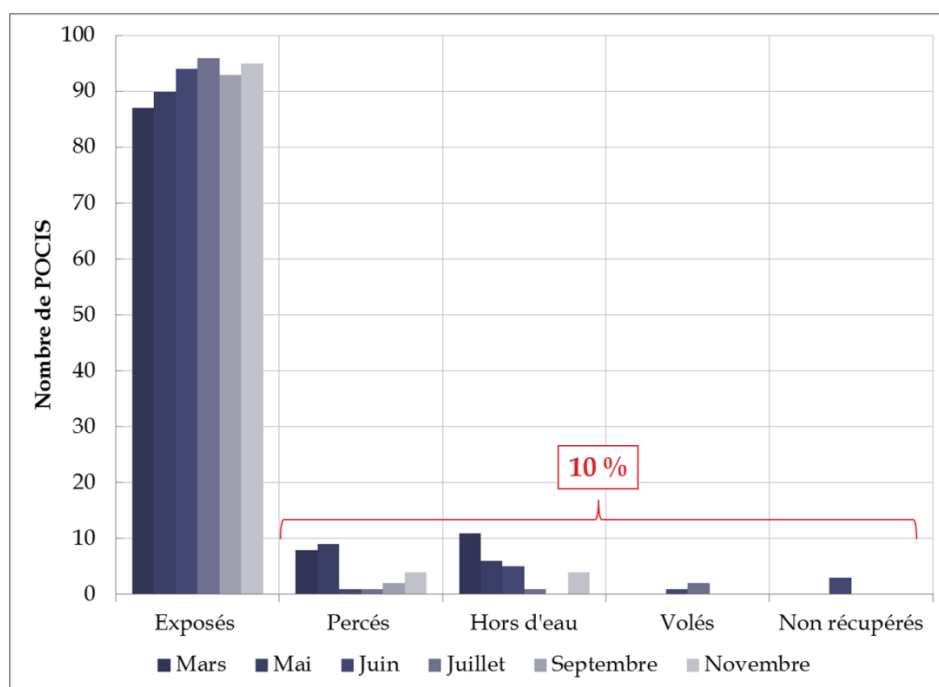


Figure 34 - Nombre de POCIS exposés, percés, hors d'eau, volés et non récupérés en fonction de la période d'exposition pendant l'étude large échelle

Deuxièmement, concernant la qualification des masses d'eau superficielle du bassin Adour-Garonne, le POCIS a démontré de nombreux intérêts en comparaison des informations fournies *via* les prélèvements ponctuels réalisés par l'AEAG. La comparaison des deux jeux de données acquis sur l'année 2016, pour 29 pesticides et produits de dégradation communs (17 748 données au total) a nécessité la mise en place d'une méthodologie rigoureuse (nettoyage, vérification des données...), visuelle et automatisée. Pour ce faire, l'intégralité du traitement des données acquises a été réalisée *via* le logiciel R (R Core Team, 2017).

Tout d'abord, la méthodologie d'exploitation mise en place a prouvé que le POCIS permettait d'acquérir un nombre conséquent d'informations supplémentaires. En effet, de par ses capacités intégratives dans le temps et la pré-concentration *in situ* des pesticides, le POCIS permet d'augmenter de manière significative et systématique le nombre de substances quantifiées, et intrinsèquement les fréquences de quantification associées. L'abaissement des limites de quantification liées à l'usage du POCIS est donc un atout à considérer (10 fois inférieures à celles du prélèvement ponctuel) pour évaluer la qualité des eaux vis-à-vis de ce type de micropolluants souvent présents à l'état d'ultra-traces.

Au-delà de la confirmation des observations déjà réalisées à des échelles locales (Guibal et al., 2017; Poulier et al., 2014) et d'une meilleure caractérisation des contaminations du bassin

Adour-Garonne, cette étude annuelle à grande échelle a également permis de mettre en évidence une saisonnalité dans les niveaux de concentration. En effet, en fonction du pesticide considéré, les données acquises avec le POCIS ont montré que leurs quantifications dans les cours d'eau étaient corrélées avec leurs usages et périodes d'application. Pour certains pesticides, ces variations annuelles ont également été démontrées avec les prélèvements ponctuels (cas du métolachlore), tandis que pour d'autres, seul le POCIS a permis d'accéder à cette information (cas du tébuconazole). Dans ce contexte, il a été démontré que le bassin Adour-Garonne était soumis à une forte pression agricole, mais également sur certaines zones notamment urbaines, à une pression non agricole (cas de l'imidaclopride, insecticide à usage vétérinaire).

Pour chaque pesticide étudié, la comparaison des données fournies par les deux techniques d'échantillonnage pour chaque site et période, sous forme de projection cartographique a permis de démontrer rapidement et visuellement l'intérêt du POCIS et la complémentarité des deux techniques. Ces projections cartographiques peuvent être un véritable atout pour les gestionnaires des réseaux de suivi réglementaires ou non, car elles permettent de montrer les zones et périodes les plus à risque pour chaque pesticide ciblé, et ainsi d'adapter les plans de suivi de manière plus efficace (ex. augmentation de la fréquence d'échantillonnage, cibler les périodes d'intérêt...).

Enfin, la complémentarité de ces deux techniques a également été démontrée, notamment pour l'échantillonnage de pics de contamination. Dans ce cas de figure, les prélèvements ponctuels, lorsqu'ils ont été réalisés au bon moment, ont permis d'évaluer l'amplitude de ces pics tandis que les POCIS ont intégré ces variations dans les concentrations moyennées sur la durée d'exposition. À l'inverse, il a été observé que certains pics de contamination n'ont pas été détectés avec les prélèvements ponctuels, tandis qu'ils ont été révélés par une concentration significativement plus importante dans le POCIS.

Finalement l'intérêt du POCIS en complément des prélèvements ponctuels a été prouvé à large échelle, cet outil permettant d'améliorer de manière indéniable la représentativité temporelle des niveaux de contamination en pesticides. Toutefois, dans cette étude, il est important de retenir que la donnée fournie *via* le POCIS n'est que semi-quantitative du fait de l'erreur associée aux taux d'échantillonnage (R_s) utilisés.

Dans le dernier volet de ce travail de thèse est traitée la mise en place d'une méthodologie d'exploitation spécifique à un jeu de données conséquent. Dans le cadre des réseaux de suivi, les gestionnaires (tels que les agences de l'eau ou des structures de gestion des milieux aquatiques) acquièrent chaque année des jeux de données imposants. La plupart du temps, ces données ne sont exploitées qu'à un faible pourcentage de ce qu'elles permettraient de montrer car leur interprétation complète nécessite beaucoup de temps. Souvent, seules les concentrations extrêmes mesurées sont exploitées, car elles se visualisent facilement. Ainsi, dans ces travaux de thèse, une méthodologie de traitement automatisée a été proposée et créée sur le jeu de données POCIS acquis sur l'année 2016 (11 322 données). L'objectif de cette méthodologie était de montrer rapidement et de manière visuelle les corrélations entre occupation du sol et pesticides quantifiés. Comme pour le deuxième volet de ces travaux, cette méthodologie a été réalisée *via* le logiciel R (R Core Team, 2017). Pour répondre à l'objectif de ce volet, deux jeux de données ont été exploités, soit le jeu de données POCIS (c'est-à-dire les concentrations mesurées) et le jeu de données des sites échantillonnés (c'est-à-dire les données d'occupation du sol). Des analyses multivariées ont été réalisées sur ces deux jeux de données, soit une classification hiérarchique (HCA) pour organiser les sites en fonction de l'occupation du sol et une analyse en composantes principales (ACP) pour confronter les deux jeux de données (profils de contamination et occupation du sol majoritaire du bassin versant) et montrer les corrélations entre eux. Les statistiques ont ensuite été confirmées par l'étude des profils de contamination associés à chaque site *via* l'usage de diagrammes innovants que sont les « Waffles » (Lagnel, 2017). Ces représentations graphiques permettent de voir l'empreinte de contamination mesurée avec le POCIS. A cela s'ajoute la projection cartographique du site fournissant toutes les informations nécessaires (c'est-à-dire visualisation de la localisation du site, détermination du bassin versant associé, projection de l'occupation du sol...). L'ensemble constitue une fiche très visuelle qui permet d'identifier rapidement les pesticides majoritairement quantifiés, la période la plus problématique ainsi que les sources de contamination potentielles. Finalement, ces fiches permettent vérifier la cohérence des relations établies entre pesticides quantifiés, occupation du sol et usages, et donc d'aller plus loin dans l'interprétation de l'ACP qui reste très générale et ne permet de voir que des grandes tendances.

Une étude financière réalisée par le laboratoire PEIRENE a permis de chiffrer la différence de coût entre l'échantillonnage ponctuel et le POCIS. Les postes de dépenses pris en compte dans ces calculs de coûts sont : la partie terrain (déplacement, temps de personnel...) ; la partie laboratoire (traitement des échantillons, analyses...) ; le retraitement des résultats ; les

fournitures (POCIS, matériels de déploiement...). Trois études de cas ont été considérées, selon le nombre de points de mesure et la distance totale à parcourir soit : (1) suivi d'un cours d'eau par un point de mesure et distance de 50 km ; (2) suivi d'un cours d'eau par trois points de mesure et distance de 50 km ; (3) suivi de dix cours d'eau par un point de mesure et distance de 800 km (Figure 35).

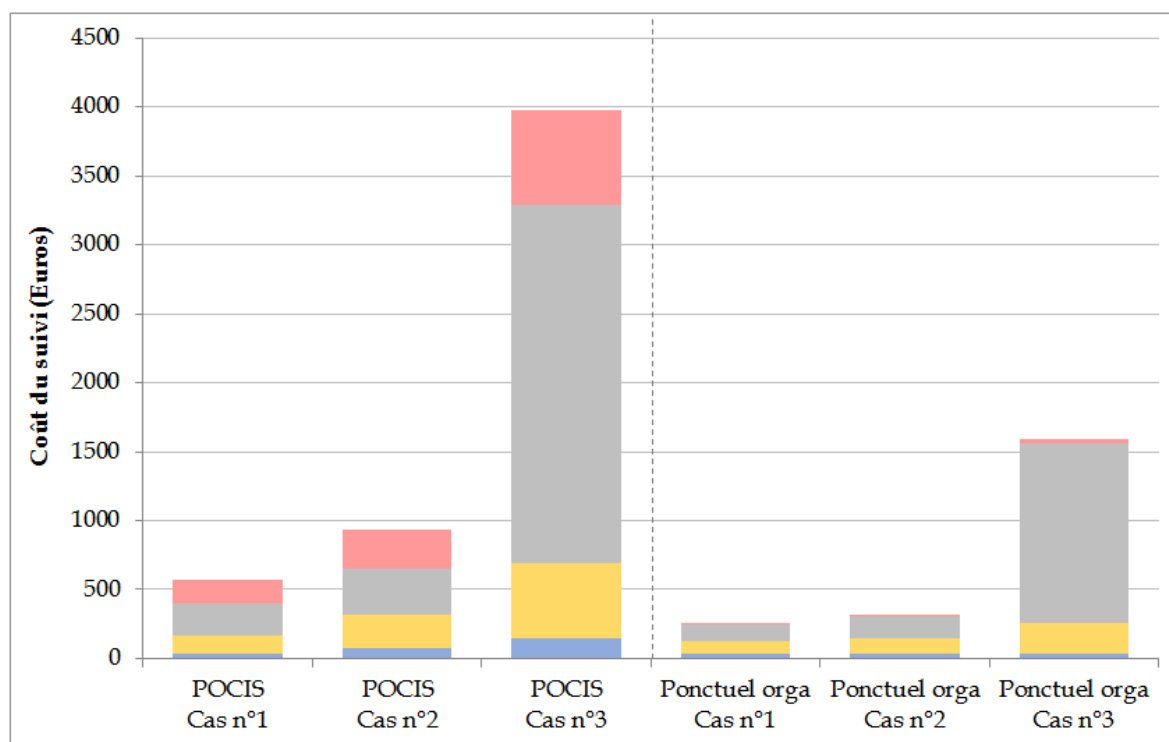


Figure 35 - Coût total d'un suivi de la contamination par les pesticides en fonction des trois cas étudiés ; cas n°1 : suivi d'un cours d'eau par un point de mesure et distance de 50 km ; cas n°2 : suivi d'un cours d'eau par trois points de mesure et distance de 50 km ; cas n°3 : suivi de dix cours d'eau par un point de mesure et distance de 800 km Rose : coût des fournitures ; gris : coût du terrain ; jaune : coût au laboratoire ; bleu : coût de retraitement des résultats.

Au terme de cette étude, il est démontré que le poste de dépense majoritaire, quelle que soit la technique d'échantillonnage utilisée, correspondait à la partie terrain (de 35 à 80 % du coût total de suivi). La comparaison des coûts associés aux deux techniques d'échantillonnage montre que les principaux écarts sont observés pour les parts associées aux fournitures et au terrain. Pour les fournitures, l'échantillonnage ponctuel présente un coût négligeable à l'inverse du POCIS (fournitures pour l'assemblage des POCIS et matériels de déploiement). Pour la partie terrain, la différence réside dans le fait que l'usage du POCIS nécessite un double déplacement (pose et récupération, distance parcourue, temps de personnel), tandis que le ponctuel ne nécessite qu'un seul déplacement, ce qui double systématiquement le coût. Ce surcoût peut être réduit en faisant un travail

d'optimisation sur les déplacements. De plus, celui-ci est en partie couvert par une étape de préparation d'échantillon en moins pour le POCIS, soit l'étape d'extraction qui a lieu directement *in situ*. Finalement, à fréquence égale, le POCIS engendrera un coût toujours supérieur à celui du ponctuel. Toutefois, comme démontré dans ces travaux de thèse, cet outil est réellement pertinent pour évaluer la qualité des eaux de surface vis-à-vis des pesticides polaires neutres, puisque les informations fournies permettent de tirer des conclusions supplémentaires à celles des réseaux de suivi réglementaires. Pour atteindre un niveau équivalent d'informations avec la technique d'échantillonnage ponctuel, il faudrait augmenter la fréquence d'échantillonnage ce qui conduirait à une augmentation inévitable des coûts associés et rendrait l'écart entre les deux techniques moins significatif.

Au-delà de l'aspect financier, le POCIS est conservatif à l'inverse d'un prélèvement ponctuel pour lequel la logistique est plus complexe (nécessité de conservation au frais et analyse dans les 48h, par exemple).

Toutefois, malgré l'apport d'information, le POCIS ne pourra pas substituer les prélèvements ponctuels, du fait de la donnée semi-quantitative qu'il fournit. De plus, les deux types d'informations fournies avec ces deux techniques d'échantillonnage ne peuvent être comparés directement, puisqu'elles disposent chacune de caractéristiques différentes, soit une concentration à un instant *t* pour les ponctuels et une concentration moyennée sur une durée d'exposition pour le POCIS, d'où leur réelle complémentarité.

Perspectives

Les perspectives de ces travaux pourraient s'axer autour de l'amélioration de l'outil pour accéder à une donnée quantitative.

Premièrement, il serait pertinent de mieux définir les incertitudes associées aux données acquises *via* les POCIS et les prélèvements ponctuels. Jusqu'à présent il a été admis que la concentration moyennée obtenue avec le POCIS disposait d'un intervalle de confiance majoritairement influencé par le R_s . Dans leurs synthèses, Harman et al. (2012) et Morin et al. (2012) ont démontré que l'augmentation (ou la diminution) du R_s , quelle que soit l'ampleur de la variation du paramètre environnemental considéré (vitesse du courant, température...), était généralement inférieure à un facteur 2. Sur cette base, Poulhier et al. (2014) ont établi un intervalle de confiance autour de la concentration mesurée. Cette incertitude pouvait atteindre 138%, ce qui est bien plus élevé que l'incertitude mentionnée dans les exigences européennes (c'est-à-dire concentration $\pm 0,5$ – Directive 2009/90/EC, UE, 2009). Pour les prélèvements ponctuels, un exercice d'intercomparaison publié par Miège et al. (2012) a démontré que l'incertitude globale associée à la donnée obtenue se situait généralement entre 20 et 80 %. Généralement, cette incertitude ne prend en compte que l'étape analytique (c'est-à-dire la préparation et l'analyse de l'échantillon) et non l'étape d'échantillonnage. Seulement, comme démontré par Ort et al. (2010), l'incertitude liée cette étape est cruciale, car celle-ci varie en fonction de la fréquence d'échantillonnage. À l'inverse, le POCIS qui permet de combiner les étapes d'échantillonnage *in situ* et de pré-concentration, permettraient une meilleure prise en compte de l'incertitude liée à l'étape analytique, mais aussi celle liée à l'échantillonnage, chose quasi-inaccessible avec les prélèvements ponctuels (Allan et al., 2006).

Ainsi pour la concentration obtenue avec ces deux techniques, l'incertitude totale s'exprime en fonction de l'incertitude analytique (préparation d'échantillon, analyse) et de l'incertitude d'échantillonnage. L'incertitude d'échantillonnage peut être décomposée en deux étapes dites primaires et secondaires (Allan et al., 2006). 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 prétraitement de l'échantillon (ex. filtration, acidification...), la contamination éventuelle, le transport et la conservation. Afin d'estimer la part relative de l'échantillonnage et de l'analyse au sein de la variabilité totale, il serait intéressant d'employer l'approche proposée

par Ort et al. (2010) quant à l'étude de la variabilité liée au mode et à la fréquence d'échantillonnage, pour des résidus pharmaceutiques dans des effluents de stations d'épuration. Il s'agirait notamment de normaliser les données obtenues avec les prélèvements ponctuels et les POCIS, par celles fournies par un préleveur automatique intégré (considéré comme référence). Cette normalisation permettra d'accéder à l'incertitude totale propre aux deux techniques d'échantillonnage. Connaissant la part associée à l'étape analytique, il sera aisé de déterminer celle associée à l'étape d'échantillonnage. Pour les mesures ponctuelles, cette part est supposée être majoritairement associée à la variabilité temporelle, tandis que pour le POCIS, celle-ci est associée au biais des R_s .

Deuxièmement, dans la mesure où le biais associé au R_s contribue de manière majoritaire à rendre la donnée POCIS semi-quantitative, il serait intéressant de continuer les recherches pour trouver un moyen de fiabiliser cette constante. Aujourd'hui l'approche développée pour corriger ce biais est l'utilisation de composés de référence et de performance (PRC – composés marqués tels que DIA-d5, Belles et al., 2014b; Mazzella et al., 2010). Seulement depuis peu, cette technique est remise en question car elle ne peut être appliquée avec le POCIS de manière systématique pour toutes les molécules échantillonnées. Basée sur des échanges isotropes entre PRC et analyte échantillonné, cette technique n'est pas applicable pour toutes les substances échantillonnées par le POCIS. En effet, la complexité des mécanismes de transfert des analytes du milieu échantillonné vers la phase réceptrice du POCIS en sont la cause (Harman et al., 2011). Ainsi, avant de proposer une telle démarche, il semble essentiel de mieux comprendre ces mécanismes.

Une des éventuelles perspectives de l'usage de ces composés marqués, serait de les utiliser pour estimer l'influence de la couche limite d'eau sur l'accumulation des composés dans la phase réceptrice du POCIS (Fauvelle et al., 2017). Dans ce cadre, ceux-ci ne seraient plus seulement utilisés pour corriger de manière empirique les constantes cinétiques comme le faisait la première approche développée (Mazzella et al., 2010).

Troisièmement, une autre perspective à ces travaux de thèse serait de transférer l'ensemble des compétences acquises aux réseaux de suivi (réglementaires ou non). Tout d'abord, les compétences liées au déploiement des POCIS *in situ* pourraient être transférées lors de formations réalisées directement sur le terrain. Ensuite, il faudrait transmettre les

compétences en termes de préparation d'échantillon avant analyse au sein des laboratoires prestataires, où les personnels devront être formés au traitement des POCIS exposés.

Pour finir, dans la mesure où nous avons montré l'applicabilité du POCIS à large échelle, il serait intéressant de réaliser le même type d'étude mais pour un panel de substances plus étendu, tel que les pesticides anioniques avec l'usage du POCIS MAX (Fauvelle et al., 2012), ou encore les résidus pharmaceutiques avec les POCIS HLB (Dougherty et al., 2010) et la o-DGT (Chen et al., 2012). Dans ce contexte, d'autres profils de contamination, typiques de ces micropolluants organiques seraient observés, et ceci pourrait être très intéressant pour mieux caractériser l'état des eaux superficielles du bassin Adour-Garonne. Enfin, il serait intéressant d'utiliser les capacités analytiques de l'UHPLC-Q-ToF, et l'effet intégrateur du POCIS pour identifier post-analyses des substances non ciblées au départ en appliquant le principe du non target-screening (Guibal et al., 2015). Cela permettrait de compléter les listes de contrôle en ajoutant les substances présentes et ensuite d'accéder à leur quantification dans les eaux.

Bibliographie

- AFNOR. (2009). NF T 90-210 - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire.
- AFNOR. (2011). NF EN ISO 5667-23 - Qualité de l'eau - Échantillonnage Partie 23 : lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface.
- Agreste. (2015). Les traitements phytosanitaires en 2014. Agreste Les dossiers (Vol. 27).
- Ahrens, L., Daneshvar, A., Lau, A. E., & Kreuger, J. (2015). Characterization of five passive sampling devices for monitoring of pesticides in water. *Journal of Chromatography A*, 1405, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.05.044>
- Allan, I. J., Vrana, B., Greenwood, R., Mills, G. A., Knutsson, J., Holmberg, A., Guigues, N., Fouillac, A. M., & Laschi, S. (2006). Strategic monitoring for the European Water Framework Directive. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 25(7), 704-715. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2006.05.009>
- Allan, I. J., Vrana, B., Greenwood, R., Mills, G. A., Roig, B., & Gonzalez, C. (2006). A "toolbox" for biological and chemical monitoring requirements for the European Union's Water Framework Directive. *Talanta*, 69(2 SPEC. ISS.), 302-322. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.09.043>
- Alvarez, D. A., Huckins, J. N., Petty, J. D., Jones-Lepp, T., Stuer-Lauridsen, F., Getting, D. T., Goddard, J. P., & Gravell, A. (2007). Chapter 8 Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS). *Comprehensive Analytical Chemistry*, 48(6), 171-197. [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(06\)48008-9](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(06)48008-9)
- Alvarez, D. A., Petty, J. D., Huckins, J. N., Jones-Lepp, T. L., Getting, D. T., Goddard, J. P., & Manahan, S. E. (2004). Development of a Passive, in Situ, Integrative Sampler for Hydrophilic Organic Contaminants in Aquatic Environments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(7), 1640. <https://doi.org/10.1897/03-603>
- Assoumani, A., Coquery, M., Liger, L., Mazzella, N., & Margoum, C. (2015). Field application of passive SBSE for the monitoring of pesticides in surface waters. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(6), 3997-4008. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3590-4>
- Assoumani, A., Margoum, C., Chataing, S., Guillemain, C., & Coquery, M. (2014). Use of passive stir bar sorptive extraction as a simple integrative sampling technique of pesticides in freshwaters: Determination of sampling rates and lag-phases. *Journal of Chromatography A*, 1333, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.01.063>
- Bailly, E. (2013). Étude de l'applicabilité des POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler)

- au dosage des résidus de médicaments dans les effluents hospitaliers (Mémoire de thèse). Université de Paris-Sud.
- Baty, F., Ritz, C., Charles, S., Brutsche, M., Flandrois, J.-P., & Delignette-Muller, M.-L. (2015). A Toolbox for Nonlinear Regression in {R}: The Package {nlstools}. *Journal of Statistical Software*, 66(5), 1--21. Retrieved from <http://www.jstatsoft.org/v66/i05/>
- Belles, A. (2012). *Développement et applications environnementales des échantillonneurs passifs pour la surveillance des écosystèmes aquatiques* (Mémoire de thèse). Université de Bordeaux.
- Belles, A., Pardon, P., & Budzinski, H. (2014). Development of an adapted version of polar organic chemical integrative samplers (POCIS-Nylon). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406(4), 1099–1110. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7286-2>
- Belles, A., Tapie, N., Pardon, P., & Budzinski, H. (2014). Development of the performance reference compound approach for the calibration of “ polar organic chemical integrative sampler ” (POCIS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 5, 1131–1140. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7297-z>
- Berho, C., Claude, B., Coisy, E., Togola, A., Bayoudh, S., Morin, P., & Amalric, L. (2017). Laboratory calibration of a POCIS-like sampler based on molecularly imprinted polymers for glyphosate and AMPA sampling in water. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409(8), 2029–2035. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-0150-4>
- Bernard, M., Boutry, S., Lissalde, S., Guibaud, G., Saüt, M., Rebillard, J.-P., & Mazzella, N. (2019). Combination of passive and grab sampling strategies improves the assessment of pesticide occurrence and contamination levels in a large-scale watershed. *Science of The Total Environment*, 651, 684–695. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.202>
- Bernard, M., Boutry, S., Tapie, N., Budzinski, H., & Mazzella, N. (2018). Lab-scale investigation of the ability of Polar Organic Chemical Integrative Sampler to catch short pesticide contamination peaks. *Environmental Science and Pollution Research*, 1–11.
- Booij, K., Sleiderink, H. M., & Smedes, F. (1998). Calibrating the Uptake Kinetics of Semipermeable Membrane Devices Using Exposure Standards. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(7), 1236. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170707>
- Brasil, V. L. M., Ramos Pinto, M. B., Bonan, R. F., Kowalski, L. P., & da Cruz Perez, D. E. (2018). Pesticides as risk factors for head and neck cancer: A review. *Journal of Oral Pathology & Medicine*. <https://doi.org/10.1111/jop.12701>
- Capriel, P., Haisch, A., & Khan, S. U. (1985). Distribution and Nature of Bound (Nonextractable) Residues of Atrazine in a Mineral Soil Nine Years after the Herbicide

- Application. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 33(4), 567–569.
<https://doi.org/10.1021/jf00064a004>
- Carretta, L., Cardinali, A., Marotta, E., Zanin, G., & Masin, R. (2018). Dissipation of terbuthylazine, metolachlor, and mesotrione in soils with contrasting texture. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 0(0), 1–8. <https://doi.org/10.1080/03601234.2018.1474556>
- Challis, J. K., Hanson, M. L., & Wong, C. S. (2018). Pharmaceuticals and pesticides archived on polar passive sampling devices can be stable for up to 6 years. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 37(3), 762–767. <https://doi.org/10.1002/etc.4012>
- Chen, C. E., Zhang, H., & Jones, K. C. (2012). A novel passive water sampler for in situ sampling of antibiotics. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(6), 1523–1530. <https://doi.org/10.1039/c2em30091e>
- Code de la santé publique France. (2007). *Arrêté du 11 Janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine*. *Journal officiel de la république française*.
- Coquillé, N. (2017). *Influence de la matière organique dissoute naturelle et d'herbicides, seuls et combinés, sur des microalgues marines et d'eau douce*. Université de Bordeaux.
- Criquet, J., Dumoulin, D., Howsam, M., Mondamert, L., Goossens, J., Prygiel, J., & Billon, G. (2017). Comparison of POCIS passive samplers vs . composite water sampling: A case study. *Science of the Total Environment*, 609, 982–991. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.227>
- Dalton, R. L., Pick, F. R., 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. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.02.028>
- DeLorenzo, M. E., Scott, G. I., & Ross, P. E. (2001). Toxicity of pesticides to aquatic microorganisms: A review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(1), 84–98. <https://doi.org/10.1002/etc.5620200108>
- Desgranges, N. (2015). *Développement d'échantillonneurs passifs de type POCIS pour l'évaluation de la contamination en pesticides des eaux de bassins versants languedociens (Mémoire de thèse)*. Université de Bordeaux.
- Dougherty, J. A., Swarzenski, P. W., Dinicola, R. S., & Reinhard, M. (2010). Occurrence of Herbicides and Pharmaceutical and Personal Care Products in Surface Water and

- Groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington. *Journal of Environment Quality*, 39(4), 1173. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0189>
- Dray, S. & Dufour, A.-B. (2007). The ade4 Package: Implementing the Duality Diagram for Ecologists. *Journal of Statistical Software*, 22(4), 1–20. <https://doi.org/10.18637/jss.v022.i04>
- Dufour, V. (2017). *Identification des sources en pesticides en contexte urbain et développements d'échantillonneurs passifs de type POCIS - Application à la Métropole Bordelaise (Mémoire de thèse)*. Université de Bordeaux.
- European Commission. (2009). *Guidance on surface water chemical monitoring under the water framework directive*.
- Farnham, I. M., Singh, A. K., Stetzenbach, K. J., & Johannesson, K. H. (2002). Treatment of nondetects in multivariate analysis of groundwater geochemistry data. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 60(1–2), 265–281. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(01\)00201-5](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(01)00201-5)
- Fauvelle, V., Kaserzon, S. L., Montero, N., Lissalde, S., Allan, I. J., Mills, G., Mazzella, N., Mueller, J. F., & Booij, K. (2017). Dealing with Flow Effects on the Uptake of Polar Compounds by Passive Samplers. *Environmental Science and Technology*, 51(5), 2536–2537. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00558>
- Fauvelle, V., Mazzella, N., Belles, A., Moreira, A., Allan, I. J., & Budzinski, H. (2014). Optimization of the polar organic chemical integrative sampler for the sampling of acidic and polar herbicides. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 3191–3199. <https://doi.org/10.1007/s00216-014-7757-0>
- 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 and Technology*, 46(24), 13344–13353. <https://doi.org/10.1021/es3035279>
- Fitzpatrick, M. L., Long, D. T., & Pijanowski, B. C. (2007). Exploring the effects of urban and agricultural land use on surface water chemistry, across a regional watershed, using multivariate statistics. *Applied Geochemistry*, 22(8 SPEC. ISS.), 1825–1840. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.03.047>
- Girolami, V., Mazzon, L., Squartini, A., Mori, N., Marzaro, M., Di bernardo, A., Greatti, M., Giorio, C., & Tapparo, A. (2009). Translocation of Neonicotinoid Insecticides From Coated Seeds to Seedling Guttation Drops: A Novel Way of Intoxication for Bees. *Journal of Economic Entomology*, 102(5), 1808–1815. <https://doi.org/10.1603/029.102.0511>

- Górecki, T., Namienik, J. (2002). Passive sampling. *Trends in Analytical Chemistry*, 21(4), 276–291. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00407-7](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00407-7)
- Grandcoin, A., Piel, S., & Baurès, E. (2017). AminoMethylPhosphonic acid (AMPA) in natural waters: Its sources, behavior and environmental fate. *Water Research*, 117, 187–197. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.055>
- Gréaud, L., Fribourg-Blanc, B., Barreau, S., Botta, F., Bressan, H., Chapon, V., Dhuygelaere, N., Gouzy, A., James Casas, A., & Lebreton, A. (2018). *Analyse, interprétation, expertise et communication sur 10 années de suivi des phytosanitaires dans les eaux du bassin Adour-Garonne - Document de synthèse*.
- Grothendieck, G. (2013). nls2: Non-linear regression with brute force. Retrieved from <https://cran.r-project.org/package=nls2>
- Guibal, R., Lissalde, S., Charriau, A., Poulier, G., Mazzella, N., & Guibaud, G. (2015). Coupling passive sampling and time of flight mass spectrometry for a better estimation of polar pesticide freshwater contamination: Simultaneous target quantification and screening analysis. *Journal of Chromatography A*, 1387, 75–85. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.02.014>
- Guibal, R., Lissalde, S., Leblanc, J., Cleries, K., Charriau, A., Poulier, G., Mazzella, N., Rebillard, J., Brizard, Y., & Guibaud, G. (2017). Two sampling strategies for an overview of pesticide contamination in an agriculture- extensive headwater stream. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9883-7>
- Güler, C., Thyne, G. D., McCray, J. E., & Turner, A. K. (2002). Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeology Journal*, 10(4), 455–474. <https://doi.org/10.1007/s10040-002-0196-6>
- Harman, C., Allan, I. J., & Bäuerlein, P. S. (2011). The challenge of exposure correction for polar passive samplers the PRC and the POCIS. *Environmental Science and Technology*, 45(21), 9120–9121. <https://doi.org/10.1021/es2033789>
- Harman, C., Allan, I. J., & Vermeirssen, E. (2012). Calibration and use of the Polar Organic Chemical Integrative Sampler - A Critical Review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(12), 2724–2738. <https://doi.org/10.1002/etc.2011>
- Harman, C., Tollefsen, K. E., Bøyum, O., Thomas, K., & Grung, M. (2008). Uptake rates of alkylphenols, PAHs and carbazoles in semipermeable membrane devices (SPMDs) and polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere*, 72(10), 1510–1516. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.091>

- Hayes, T. B., Case, P., Chui, S., Chung, D., Haeffele, C., Haston, K., Lee, M., Mai, V. P., Marjuoa, Y., Parker, J., & Tsui, M. (2006). Pesticide mixtures, endocrine disruption, and amphibian declines: Are we underestimating the impact? *Environmental Health Perspectives*, 114, 40–50. <https://doi.org/10.1289/ehp.8051>
- Hayo, M. & Van der Werf, G. (1997). Évaluer l'impact des pesticides sur l'environnement. *Courrier de L'environnement de l'INRA* n°31, 1–20. Retrieved from <http://www7.inra.fr/lecourrier/assets/C31Vanderwerf.pdf>
- Headley, J. V., Gandrass, J., Kuballa, J., Peru, K. M., & Gong, Y. (1998). Rates of sorption and partitioning of contaminants in river biofilm. *Environmental Science and Technology*, 32(24), 3968–3973. <https://doi.org/10.1021/es980499l>
- Hildebrandt, A., Guillamón, M., Lacorte, S., Tauler, R., & Barceló, D. (2008). Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Water Research*, 42(13), 3315–3326. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.009>
- Huckins, J. N., Booij, K., & Petty, J. (2006). *Monitors of Organic Chemicals in the Environment*. Springer Science. <https://doi.org/10.1007/0-387-35414-X>
- Huckins, J. N., Manuweera, J. G. K., Petty, J. D., Mackay, D., & Lebot, J. A. (1993). Lipid-Containing Semipermeable Membrane Devices for Monitoring Organic Contaminants in Water. *Environmental Science and Technology*, 27(12), 2489–2496.
- Huckins, J. N., Petty, J. D., Lebo, J. A., Almeida, F. V., Booij, K., Alvarez, D. A., Cranor, W. L., Clark, R. C., & Mogensen, B. B. (2002). Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environmental Science and Technology*, 36(1), 85–91. <https://doi.org/10.1021/es010991w>
- Huckins, J. N., Tubergen, M. W., & Manuweera, G. K. (1990). Semipermeable membrane devices containing model lipid: a new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere*, 20(5), 533–552.
- Jablonowski, N. D., Köppchen, S., Hofmann, D., Schäffer, A., & Buraue, P. (2009). Persistence of ¹⁴C-labeled atrazine and its residues in a field lysimeter soil after 22 years. *Environmental Pollution*, 157(7), 2126–2131. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.02.004>
- Junghans, M., Wittmer, I., Stamm, C., & Singer, H. (2014). *Stratégie d'évaluation pour les micropolluants de sources non ponctuelles (Rapport)*.
- Kaiser, H. F. (1958). The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis.

- Psychometrika*, 23(3), 187–200. <https://doi.org/10.1007/BF02289233>
- Katagi, T. (2010). *Review of Environmental Contamination and Toxicology Volume 204* (Vol. 204). <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1440-8>
- Kim Tiam, S. (2013). *Effets de mélanges de pesticides sur les biofilms périphytiques d'eau douce* (Mémoire de thèse). Université de Bordeaux.
- Kim Tiam, S., Fauvelle, V., Morin, S., & Mazzella, N. (2016). Improving toxicity assessment of pesticide mixtures: The use of polar passive sampling devices extracts in microalgae toxicity tests. *Frontiers in Microbiology*, 7. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01388>
- Kim Tiam, S., Morin, S., Bonet, B., Guasch, H., Feurtet-Mazel, A., Eon, M., Gonzalez, P., & Mazzella, N. (2015). Is the toxicity of pesticide mixtures on river biofilm accounted for solely by the major compounds identified? *Environmental Science and Pollution Research*, 22(6), 4009–4024. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3373-y>
- Kim Tiam, S., Morin, S., Pesce, S., Feurtet-Mazel, A., Moreira, A., Gonzalez, P., & Mazzella, N. (2014). Environmental effects of realistic pesticide mixtures on natural biofilm communities with different exposure histories. *Science of the Total Environment*, 473–474, 496–506. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.060>
- Kingston, J. K., Greenwood, R., Mills, G. A., Morrison, G. M., & Persson, L. B. (2000). Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *Journal of Environmental Monitoring*, 2(5), 487–495. <https://doi.org/10.1039/b003532g>
- Lagnel, J.-M. (2017). *Manuel de data visualisation* (Dunod).
- Li, H., Helm, P. A., & Metcalfe, C. D. (2010). Sampling in the great lakes for pharmaceuticals, personal care products, and endocrine-disrupting substances using the passive polar organic chemical integrative sampler. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(4), 751–762. <https://doi.org/10.1002/etc.104>
- Li, H., Vermeirssen, E. L. M., Helm, P. A., & Metcalfe, C. D. (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(11), 2461–2469. <https://doi.org/10.1002/etc.305>
- Liger, L., Carluher, N., Coquery, M., Gouy, V., Guillemain, C., & Margoum, C. (2012). *Analyse comparée de différentes méthodes d'échantillonnage actif pour le suivi de la contamination en produits phytosanitaires dans les eaux de surface*.
- 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 (Mémoire de thèse)*. Université de Poitiers.
- 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. *Journal of Chromatography*, 1218(11), 1492–1502. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.01.040>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.069>
- Loiseau, L. & Barriuso, E. (2002). Characterization of the atrazine's bound (nonextractable) residues using fractionation techniques for soil organic matter. *Environmental Science and Technology*, 36(4), 683–689. <https://doi.org/10.1021/es010146d>
- Loos, R., Gawlik, B. M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., & Bidoglio, G. (2009). EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution*, 157(2), 561–568. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.020>
- Louchart, X., Voltz, M., Andrieux, P., & Moussa, R. (2001). Herbicide Transport to Surface Waters at Field and Watershed Scales in a Mediterranean Vineyard Area. *Journal of Environment Quality*, 30(3), 982. <https://doi.org/10.2134/jeq2001.303982x>
- Macary, F., Morin, S., Probst, J. L., & Saudubray, F. (2014). A multi-scale method to assess pesticide contamination risks in agricultural watersheds. *Ecological Indicators*, 36(2014), 624–639. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2013.09.001>
- MacKay, D. & Fraser, A. (2000). Bioaccumulation of persistent organic chemicals: Mechanisms and models. *Environmental Pollution*, 110(3), 375–391. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00162-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00162-7)
- Maechler, M., Rousseeuw, P., Struyf, A., Hubert, M., & Hornik, K. (2018). cluster: Cluster Analysis Basics and Extensions.
- 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(4), 545–550. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.009>
- Mazzella, N., Dubernet, J. F., & Delmas, F. (2007). Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers. Application to

- the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *Journal of Chromatography A*, 1154(1-2), 42-51. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.03.087>
- Mazzella, N., Lissalde, S., Moreira, S., Delmas, F., Mazellier, P., & Huckins, J. N. (2010). Evaluation of the Use of Performance Reference Compounds in an Oasis-HLB Adsorbent Based Passive Sampler for Improving Water Concentration Estimates of Polar Herbicides in Freshwater. *Environmental Science and Technology*, 1713-1719.
- Mazzella, N., Poulier, G., Lissalde, S., Charriau, A., Buzier, R., Delmas, F., & Guibaud, G. (2015). *Etude de la contamination en pesticides et en éléments traces métallique des bassins versants du Trec et de l'Auvézère : application de l'échantillonnage intégratif passif (Rapport)*.
- McCune, B., Grace, J. B., & Urban, D. L. (2002). *Analysis of ecological communities*. Gleneden beach, Oregon (USA): MjM Software Design.
- Metcalf, C. D., Helm, P., Paterson, G., Kaltenecker, G., Murray, C., Nowierski, M., & Sultana, T. (2019). Pesticides related to land use in watersheds of the Great Lakes basin. *Science of the Total Environment*, 648, 681-692. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.169>
- Miège, C., Schiavone, S., Dabrin, A., Coquery, M., Mazzella, N., Berho, C., Ghestem, J. P., Togola, A., Gonzalez, C., Gonzalez, J. L., Lalere, B., Lardy-Fontan, S., Lepot, B., Munaron, D., & Tixier, C. (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. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.01.009>
- Ministère de l'Ecologie du Développement durable et de l'énergie. (2015). *Plan Ecophyto II. Agro-écologie - Produisons autrement*.
- Morin, N., Camilleri, J., Cren-Olivé, C., Coquery, M., & Miège, C. (2013). Determination of uptake kinetics and sampling rates for 56 organic micropollutants using "pharmaceutical" POCIS. *Talanta*, 109, 61-73.
- Morin, N., Miège, C., Randon, J., & Coquery, M. (2012). Chemical calibration , performance , validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 36. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.01.007>
- Morin, S., Bottin, M., Mazzella, N., Macary, F., Delmas, F., Winterton, P., & Coste, M. (2009). Linking diatom community structure to pesticide input as evaluated through a spatial contamination potential (Phytopixal): A case study in the Neste river system (South-West France). *Aquatic Toxicology*, 94(1), 28-39.

- <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2009.05.012>
- Morin, S., Pesce, S., Kim-Tiam, S., Libert, X., Coquery, M., & Mazzella, N. (2012). Use of polar organic chemical integrative samplers to assess the effects of chronic pesticide exposure on biofilms. *Ecotoxicology*, 21(5), 1570–1580. <https://doi.org/10.1007/s10646-012-0910-7>
- Morrison, S. A., Luttbeg, B., & Belden, J. B. (2016). Comparisons of discrete and integrative sampling accuracy in estimating pulsed aquatic exposures. *Environmental Pollution*, 218, 749–756. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.071>
- Mudhoo, A. & Garg, V. K. (2011). Sorption, Transport and Transformation of Atrazine in Soils, Minerals and Composts: A Review. *Pedosphere*, 21(1), 11–25. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(10\)60074-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(10)60074-4)
- Newman, M. C. & Clements, W. H. (2007). Multivariate approaches. In *Ecotoxicology: a comprehensive treatment* (CRC Press, pp. 479–495). Boca Raton: cRc Press.
- Novic, A. J., Brien, D. S. O., Kaserzon, S. L., Hawker, D. W., Lewis, S. E., & Mueller, J. F. (2017). Monitoring Herbicide Concentrations and Loads during a Flood Event: A Comparison of Grab Sampling with Passive Sampling. *Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02858>
- Ort, C., Lawrence, M. G., & Reungoat, J. (2010). Sampling for PPCPs in Wastewater Systems : Comparison of Different Sampling Modes and Optimization Strategies. *Environmental Science and Technology*, 44(16), 6289–6296.
- Pesce, S., Morin, S., Lissalde, S., Montuelle, B., & Mazzella, N. (2011). Combining polar organic chemical integrative samplers (POCIS) with toxicity testing to evaluate pesticide mixture effects on natural phototrophic biofilms. *Environmental Pollution*, 159(3), 735–741. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.11.034>
- Petty, J. D., Huckins, J. N., Martin, D., & Adornato, T. (1995). Use of semipermeable membrane devices (SPMDS) to dertermine bioavailable organochlorine pesticide residues in streams receiving irrigation drainwater. *Chemosphere*, 30(10), 1891–1903.
- Poulier, G. (2014). *Etude de l'échantillonnage intégratif passif pour l'évaluation réglementaire de la qualité des milieux aquatiques - application à la contamination en pesticides et en éléments trace métalliques des bassins versants du Trec et de l'Auvézère* (Mémoire de thèse. Université de Limoges.
- Poulier, G., Lissalde, S., Charriau, A., Buzier, R., Cleries, K., Delmas, F., Mazzella, N., & Guibaud, G. (2015). Estimates of pesticide concentrations and fluxes in two rivers of an extensive French multi-agricultural watershed: application of the passive sampling

- strategy. *Environmental Science and Pollution Research*, 8044–8057.
<https://doi.org/10.1007/s11356-014-2814-y>
- 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. *Science of the Total Environment*, The, 497–498, 282–292.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.001>
- Rabiet, M., Margoum, C., Gouy, V., Carluier, N., & Coquery, M. (2010). Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment - Effect of sampling frequency. *Environmental Pollution*, 158(3), 737–748.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.10.014>
- R Core Team. (2017). R - A Language and Environment for Statistical Computing. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing. Retrieved from <https://www.r-project.org/>
- Rusina, T. P., 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(1), 362–367.
<https://doi.org/10.1021/es900938r>
- Seethapathy, S., Górecki, T., & Li, X. (2008). Passive sampling in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 1184(1–2), 234–253.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.07.070>
- Shaw, M. & Mueller, J. F. (2009). Time integrative passive sampling: How well do chemcatchers integrate fluctuating pollutant concentrations? *Environmental Science and Technology*, 43(5), 1443–1448. <https://doi.org/10.1021/es8021446>
- Shipitalo, M. J. & Owens, L. B. (2003). Atrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine in surface runoff from conservation tilled watersheds. *Environmental Science and Technology*, 37(5), 944–950. <https://doi.org/10.1021/es020870b>
- Siberchicot, A., Julien-Laferrrière, A., Dufour, A.-B., Thioulouse, J., & Dray, S. (2017). adegraphics: An S4 Lattice-Based Package for the Representation of Multivariate Data. *The R Journal*, 9(2), 198–22. Retrieved from <https://journal.r-project.org/archive/2017/RJ-2017-042/index.html>
- Sinclair, C. J. & Boxall, A. B. A. (2003). Assessing the ecotoxicity of pesticide transformation products. *Environmental Science and Technology*, 37(20), 4617–4625.
<https://doi.org/10.1021/es030038m>

- Södergren, A. (1987). Solvent-Filled Dialysis Membranes Simulate Uptake of Pollutants by Aquatic Organisms. *Environmental Science and Technology*, 21(9), 855–859. <https://doi.org/10.1021/es00163a001>
- SOeS. (2017). *Pesticides: évolution des ventes, des usages et de la présence dans les cours d'eau depuis 2009*.
- Spieß, A.-N. (2014). Propagate: Propagation of Uncertainty. Retrieved from <https://cran.r-project.org/package=propagate>
- Tang, Z., Yang, Z., Shen, Z., Niu, J., & Cai, Y. (2008). Residues of organochlorine pesticides in water and suspended particulate matter from the Yangtze River catchment of Wuhan, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 137(1–3), 427–439. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9778-z>
- Tariq, S. R., Shah, M. H., Shaheen, N., Khalique, A., Manzoor, S., & Jaffar, M. (2006). Multivariate analysis of trace metal levels in tannery effluents in relation to soil and water: A case study from Peshawar, Pakistan. *Journal of Environmental Management*, 79(1), 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.05.009>
- Thany, S. H., Reynier, P., & Lenaers, G. (2013). Neurotoxicity of pesticides: its relationship with neurodegenerative diseases. *Médecine Sciences*, 29(3), 273–8. <https://doi.org/10.1051/medsci/2013293013>
- Togola, A. & Berho, C. (2012). *Apports des échantillonneurs passifs POCIS pour le suivi des substances phytosanitaires dans les systèmes aquatiques* To cite this version : HAL Id : hal-00703710.
- Togola, A. & Budzinski, H. (2007). Development of polar organic integrative samplers for analysis of pharmaceuticals in aquatic systems. *Analytical Chemistry*, 79(17), 6734–6741. <https://doi.org/10.1021/ac070559i>
- Tudesque, L., Tisseuil, C., & Lek, S. (2014). Scale-dependent effects of land cover on water physico-chemistry and diatom-based metrics in a major river system, the Adour-Garonne basin (South Western France). *Science of the Total Environment*, 466–467, 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.107>
- UE. (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*. Official Journal of European commission (Vol. 1999).
- UE. (2009). *Directive 2009/90/EC of 31 July 2009 laying down, pursuant to Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, technical specifications for chemical analysis and*

- monitoring of water status. *Official Journal of the European Union* (Vol. L201).
- UE. (2013). *Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau. Journal officiel des Communautés européennes du 24.8.2013 (JO L 226/1). (Vol. 2013). Retrieved from <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2013:226:0001:0017:FR:PDF>*
- Van Metre, P. C., Alvarez, D. A., Mahler, B. J., Nowell, L., Sandstrom, M., & Moran, P. (2016). Complex mixtures of Pesticides in Midwest U . S . streams indicated by POCIS time-integrating samplers. *Environmental Pollution*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.085>
- Vermeirssen, E. L. M., Dietschweiler, C., Escher, B. I., Van Der Voet, J., & Hollender, J. (2012). Transfer kinetics of polar organic compounds over polyethersulfone membranes in the passive samplers pocis and chemcatcher. *Environmental Science and Technology*, 46(12), 6759–6766. <https://doi.org/10.1021/es3007854>
- Voltz, M., Alix, A., Barriuso, E., Bedos, C., Bonicelli, B., Caquet, T., Dubus, I., Gascuel, C., & Gril, J. (2005). *Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. Chapitre 3 Devenir et transfert des pesticides dans l'environnement et impacts biologiques. Pesticides, Agriculture et environnement*.
- Vrana, B., Mills, G. A., Allan, I. J., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., & Greenwood, R. (2005). Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 24(10). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.06.006>
- Wickham, H. (2009). *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*. New York: Springer-Verlag New York. Retrieved from <http://ggplot2.org>
- Wilkins, D. (2018). treemapify: Draw Treemaps in “ggplot2.” Retrieved from <https://cran.r-project.org/package=treemapify>
- Yeo, I. & Johnson, R. A. (2000). A new family of power transformations to improve normality or symmetry. *Biometrika*, 4, 954–959.
- Yidana, S. M., Ophori, D., & Banoeng-Yakubo, B. (2008). A multivariate statistical analysis of surface water chemistry data-The Ankobra Basin, Ghana. *Journal of Environmental Management*, 86(1), 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.11.023>
- 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(19), 3391–3400. <https://doi.org/10.1021/ac00115a005>

Annexes

Annexe I : Préparation de la solution mère de pesticides et produits de dégradation à 1 mg.L⁻¹**► Solution mère à 100 mg.L⁻¹ pour chaque composé étudié**

Pour chaque pesticide et produit de dégradation étudié, une solution mère à 100 mg.L⁻¹ est préparée dans une fiole jaugée de 100 mL. Pour ce faire, une masse de 10 mg de composé (liquide ou solide) est pesée à l'aide d'une balance de précision (MS204S, Mettler Toledo, Suisse). Puis, cette masse est transférée à l'aide d'acétonitrile dans la fiole jaugée, qui est ensuite complétée jusqu'au trait de jauge avec ce même solvant. Ces solutions mères sont conservées pendant 6 mois (maximum) à -18°C.

► Solution mix à 1 mg.L⁻¹ contenant les 37 composés étudiés (Tableau 1)

Pour faire une solution mix de 25 mL, 250 µL des 37 solutions mères de composés étudiés à 100 mg.L⁻¹ sont introduits dans une fiole jaugée de ce volume. Celle-ci est ensuite complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'acétonitrile et peut être conservée pendant maximum 6 mois à -18°C.

► Solution contenant les 8 étalons internes à 10 mg.L⁻¹

Dans un vial de 1,5 mL, 100 µL des 8 étalons internes (atrazine-d5, carbofuran-d3, DEA-d6, diuron-d6, methomyl-d3, metolachlor-d6, pirimicarb-d6 and tebuconazole-d6) à 100 µg.L⁻¹ sont introduits. Le vial est complété à 1 mL (soit 200 µL) avec de l'acétonitrile. Cette solution est également conservée à -18°C.

Annexe II : Composition de l'eau de ville de Cestas (33610)⁴

Informations générales			
Date et lieu du prélèvement		07/09/2018 10h55, CESTAS	
Conformité			
Conclusions sanitaires		Eau d'alimentation conforme aux exigences réglementaires de qualité des eaux destinées à la consommation humaine (limites et références) pour l'ensemble des paramètres mesurés.	
Conformité bactériologique		oui	
Conformité physico-chimique		oui	
Respect des références de qualité		oui	
Paramètres analytiques			
Paramètre	Valeur	Limite de qualité	Référence de qualité
AMMONIUM (EN NH4)	<0,01 mg/L		≤ 0.1 mg/L
ASPECT (QUALITATIF) *	0		
BACT. AÉR. REVIVIFIABLES À 22°-68H	17 n/mL		
BACT. AÉR. REVIVIFIABLES À 36°-44H	8 n/mL		
BACTÉRIES COLIFORMES /100ML-MS	0 n/(100mL)		≤ 0 n/(100mL)
CARBONE ORGANIQUE TOTAL	1,6 mg(C)/L		≤ 2 mg(C)/L
CHLORE LIBRE *	0,04 mg(Cl2)/L		
CHLORE TOTAL *	0,04 mg(Cl2)/L		
COLORATION	3,3 mg(Pt)/L		≤ 15 mg(Pt)/L
CONDUCTIVITÉ À 25°C	375 µS/cm		≥200 et ≤ 1100 µS/cm
ENTÉROCOQUES /100ML-MS	0 n/(100mL)	≤ 0 n/(100mL)	
ESCHERICHIA COLI /100ML - MF	0 n/(100mL)	≤ 0 n/(100mL)	
FER TOTAL	62 µg/L		≤ 200 µg/L
ODEUR (QUALITATIF) *	0		
PH	7,8 unité pH		≥6.5 et ≤ 9 unité pH
SAVEUR (QUALITATIF) *	0		
TEMPÉRATURE DE L'EAU *	21 °C		≤ 25 °C
TURBIDITÉ NÉPHÉLOMÉTRIQUE NFU	<0,5 NFU		≤ 2 NFU

* Analyse réalisée sur le terrain

⁴ <https://orobnat.sante.gouv.fr/orobnat/rechercherResultatQualite.do> (Consultée le 15/10/2018)

Annexe III : Expertise réalisée pour la sélection des sites étudiés sur le bassin Adour-Garonne

Tableau 8 – Liste des 51 stations étudiées avec leurs codes, leurs noms et départements associés ; Nombre de substances quantifiées et somme des concentrations mesurées par prélèvements ponctuels pour l'année 2013 ; Evaluation des pressions « phytosanitaires » associées à chaque site en 2013 ; n.d : non déterminé ; Dpt : département ; Données issues du « Système d'information sur l'Eau du Bassin Adour-Garonne (SIEAG) » : <http://adour-garonne.eaufrance.fr/>.

Code station	Nom de la station/cours d'eau	Dpt	Réseaux	Nombre de substances quantifiées en 2013	Somme des concentrations mesurées (µg.L ⁻¹) en 2013	Pression "phytosanitaires"
093550	Le Riou Mort en aval de Viviez	12	RCO	n.d	n.d	n.d
099170	La Boralde Flaujaguèse en amont d'Espalion	12	RRP	n.d	n.d	n.d
106850	La Gélise en amont du Rimbez	32	RCS	15	7,39	modérée
115550	La Gèze à Castelnau Magnoac	65	RCO	9	n.d	n.d
128000	L'Aveyron à Lugans	12	RCS	10	n.d	n.d
129150	Le Rieu Tort à Labastide St Pierre	82	RCD	22	13,31	forte
134000	L'Agout à Ambrès	81	RCS	12	4,37	assez faible
155000	La Save à Grenade	31	RCS	14	6,20	faible
156950	L'Hers Mort au niveau de St-Sauveur	31	RCS	21	16,93	forte
157100	La Sausse à Toulouse	31	RCO	23	22,71	forte
158700	L'Aussonnelle à Seilh	31	RCS	28	34,56	forte
167008	Le Grand Hers en amont de la Vixiège	11	RCS	4	n.d	n.d
181000	La Garonne à Labarthe Inard	31	RCS	14	n.d	n.d
211550	Le Luzoué à Monein	64	RRP	n.d	n.d	n.d
216210	Le Gave de Pau à Rieulhes	65	RCS	4	n.d	n.d
228280	La Douze à Mauvezin d'Armagnac	40	RCO	17	9,67	modérée
229100	Le Midour à Lannemaignan	32	RCO	15	5,23	modérée
231370	L'Adour à Borderes	40	RRP	n.d	n.d	n.d

Code station	Nom de la station/cours d'eau	Dpt	Réseaux	Nombre de substances quantifiées en 2013	Somme des concentrations mesurées (µg.L ⁻¹) en 2013	Pression "phytosanitaires"
008000	La Seugne à St-Germain de Lusignan	17	RCS	18	n.d	n.d
011600	Le Beau à Saint-Médard	16	RCS	11	5,17	faible
012000	L'Antenne à Javrezac	16	RCS	16	7,17	modérée
013150	Le Tourtrat au niveau de Reparsac	16	RCO	8	117,06	moyenne
015320	Les Eaux-Clares à Puymerville	16	RCS	n.d	n.d	n.d
023100	La Lizonne en aval de Bioussac	16	RRP	n.d	n.d	n.d
042000	L'Auvézère au Pont Rognac	24	RCS	1	n.d	n.d
042085	Le Ruisseau d'Arnac à Arnac Pompadour	19	RCS	11	6,28	faible
049000	La Vézère à Le Bugue	24	RCS	1	n.d	n.d
054600	La Solane en aval de Naves	19	RCS	n.d	n.d	n.d
064000	La Cère à Sansac	15	RCS	3	n.d	n.d
065500	La Jordanne en amont de Mandailles-St-Julien	15	RRP	n.d	n.d	n.d
068640	La Sumène en amont de Valette	15	RRP	n.d	n.d	n.d
068890	La Rhue à St-Thomas	19	RCS	n.d	n.d	n.d
071300	La Mortagne en amont de Tauves	63	RCS	n.d	n.d	n.d
097000	Le Lander en aval de St-Flour	15	RCA	8	n.d	n.d
028110	La Barbanne à Libourne	33	RCO	17	17,62	moyenne
030000	La Dronne à Coutras	33	RCO	8	n.d	n.d
073800	La Jalle de Blanquefort à Bordeaux	33	RCO	8	n.d	n.d
075900	L'Euille à Laroque	33	RCO	16	15,90	moyenne
078900	Le Vignague à Morizès	33	RCS	13	8,82	faible
079100	Le Dropt à Loubens	33	RCS	15	9,74	modérée
079200	L'Andouille au niveau de Roquebrune	33	RCO	12	3,47	assez faible

Code station	Nom de la station/cours d'eau	Dpt	Réseaux	Nombre de substances quantifiées en 2013	Somme des concentrations mesurées ($\mu\text{g.L}^{-1}$) en 2013	Pression "phytosanitaires"
080960	La Gupie	47	RCA	12	4,36	assez faible
083300	Le Trec à Longueville	47	RCA	21	10,41	forte
104000	La Garonne en amont du Lot	47	RCS	20	6,77	moyenne
107000	La Grande Baise à Bapaume	47	RCS	28	18,11	forte
191000	La Leyre à Lamothe	33	RCS	5	n.d	n.d
191900	La Leyre à Belin Beliet	33	RRP	3	n.d	n.d
219000	Le Luy à Saint-Pandélon	40	RCS	10	5,38	faible
224100	Le Retjons à Tartas	40	RCO	5	n.d	n.d
225100	La Midouze à Tartas	40	RCS	12	2,72	assez faible
226000	La Midouze à Campagne	40	RCS	16	2,92	assez faible

Annexe IV : Détail des informations fournies avec le niveau 3 de la base de données Corine Land Cover 2012

Code	Libellé	Code	Libellé
111	Tissu urbain continu	311	Forêts de feuillus
112	Tissu urbain discontinu	312	Forêts de conifères
121	Zones industrielles ou commerciales et installations publiques	313	Forêts mélangées
122	Réseaux routier et ferroviaire et espaces associés	321	Pelouses et pâturages naturels
123	Zones portuaires	322	Landes et broussailles
124	Aéroports	323	Végétation sclérophylle
131	Extraction de matériaux	324	Forêt et végétation arbustive en mutation
132	Décharges	331	Plages, dunes et sable
133	Chantiers	332	Roches nues
141	Espaces verts urbains	333	Végétation clairsemée
142	Equipements sportifs et de loisirs	334	Zones incendiées
211	Terres arables hors périmètres d'irrigation	335	Glaciers et neiges éternelles
212	Périmètres irrigués en permanence	411	Marais intérieurs
213	Rizières	412	Tourbières
221	Vignobles	421	Marais maritimes
222	Vergers et petits fruits	422	Marais salants
223	Oliveraies	423	Zones intertidales
231	Prairies et autres surfaces toujours en herbe à usage agricole	511	Cours et voies d'eau
241	Cultures annuelles associées à des cultures permanentes	512	Plans d'eau
242	Systèmes cultureux et parcellaires complexes	521	Lagunes littorales
243	Surfaces essentiellement agricoles, interrompues par des espaces naturels importants	522	Estuaires
244	Territoires agroforestiers	523	Mers et océans

Annexe V : Liste des 37 pesticides étudiés avec leurs constantes d'accumulation (k_u), leurs taux d'échantillonnage (R_s), leurs limites de quantification instrumentales (LQ_i) et les limites de quantification POCIS (LQ_P) calculées pour 14 jours d'exposition et pour les deux techniques analytiques utilisées.

Substances	k_u (L.g ⁻¹ .j ⁻¹)	R_s (L.d ⁻¹)	LQ _i (µg.L ⁻¹)		LQ _P (µg.L ⁻¹)	
			HPLC- MS/MS	UHPLC-Q- ToF	HPLC- MS/MS	UHPLC-Q- ToF
<i>Acétochlore</i>	1,209	0,242	0,5	5,0	0,0015	0,0148
<i>Alachlore</i>	1,165	0,233	0,5	1,0	0,0015	0,0031
<i>Atrazine</i>	1,362	0,272	0,5	0,5	0,0013	0,0013
<i>Azoxystrobine</i>	0,192	0,038	1,0	0,1	0,0186	0,0019
<i>Carbaryl</i>	1,089	0,218	2,0	0,5	0,0066	0,0016
<i>Carbendazime</i>	1,519	0,304	0,5	0,5	0,0012	0,0012
<i>Carbofuran</i>	0,935	0,187	0,5	0,5	0,0019	0,0019
<i>Chlortoluron</i>	0,879	0,176	1,0	0,1	0,0041	0,0004
<i>Cyproconazole</i>	1,638	0,328	0,5	0,5	0,0011	0,0011
<i>DEA</i>	1,223	0,245	0,5	0,5	0,0015	0,0015
<i>DET</i>	2,052	0,410	0,5	0,5	0,0009	0,0009
<i>DIA</i>	1,417	0,283	0,5	0,5	0,0013	0,0013
<i>DCPMU</i>	0,805	0,161	2,0	0,5	0,0089	0,0022
<i>DCPU</i>	0,986	0,197	2,0	1,0	0,0072	0,0036
<i>Dimétachlore</i>	1,789	0,358	1,0	0,5	0,0020	0,0010
<i>Diméthomorphe</i>	1,207	0,241	1,0	0,5	0,0030	0,0015
<i>Diuron</i>	0,811	0,162	0,5	0,1	0,0022	0,0004
<i>Epoxiconazole</i>	0,821	0,164	0,5	0,5	0,0022	0,0022
<i>Flurtamone</i>	1,382	0,276	0,5	0,1	0,0013	0,0003
<i>Flusilazol</i>	0,765	0,153	0,5	0,5	0,0023	0,0023
<i>Hexazinone</i>	1,551	0,310	0,5	0,1	0,0012	0,0002
<i>Imidaclopride</i>	1,131	0,226	1,0	0,1	0,0032	0,0003
<i>IPPMU</i>	1,185	0,237	0,5	0,5	0,0015	0,0015
<i>IPPU</i>	0,933	0,187	0,5	0,5	0,0019	0,0019
<i>Isoproturon</i>	1,082	0,216	1,0	0,1	0,0033	0,0003
<i>Linuron</i>	0,392	0,078	1,0	0,1	0,0091	0,0009
<i>Métazachlore</i>	1,515	0,303	0,5	0,1	0,0012	0,0002
<i>Méthomyl</i>	0,507	0,101	0,5	1,0	0,0035	0,0070
<i>Métolachlore</i>	1,422	0,284	0,5	0,5	0,0013	0,0013
<i>Metoxuron</i>	1,472	0,294	0,5	0,1	0,0012	0,0002
<i>Norflurazon</i>	1,316	0,263	0,5	0,1	0,0014	0,0003
<i>Norflurazon- desméthyl</i>	1,42	0,284	0,5	0,1	0,0013	0,0003
<i>Pirimicarbe</i>	1,182	0,236	0,5	0,5	0,0015	0,0015
<i>Simazine</i>	1,398	0,280	0,5	0,1	0,0013	0,0003
<i>Tébuconazole</i>	0,894	0,179	0,5	0,5	0,0020	0,0020
<i>Terbutylazine</i>	1,596	0,319	1,0	0,1	0,0022	0,0002
<i>Thiodicarbe</i>	0,648	0,130	0,5	0,1	0,0028	0,0006

Annexe VI : Etalonnage des POCIS HLB : détermination des constantes cinétiques d'accumulation

Pour calculer la concentration moyenne dans le milieu aquatique à partir de celle mesurée dans la phase réceptrice du POCIS HLB, il est nécessaire de déterminer les constantes cinétiques d'accumulation associées à chaque substance ciblée.

→ Démarche expérimentale mise en place

Pour répondre à cet objectif, des POCIS HLB ont été exposés dans des canaux remplis d'eau de ville (500 L) initialement dopés avec une sélection de contaminants à une concentration stable de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Chaque canal a permis l'exposition de 14 POCIS HLB à des vitesses de courant différentes, à savoir : $V1 = 2,0 \text{ cm.s}^{-1}$; $V2 = 7,4 \text{ cm.s}^{-1}$; $V3 = 20,2 \text{ cm.s}^{-1}$. Afin de maintenir la concentration en contaminants constante dans le milieu pendant les 21 jours d'étalonnage, un taux de renouvellement de 15 % du volume d'eau chaque jour a été imposé. Pour ce faire, des pompes péristaltiques multicanaux (75 L.j^{-1}) ont été utilisées. Pour compenser ce renouvellement et maintenir la concentration en pesticide à $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$, un apport constant en contaminants a été réalisé *via* l'utilisation d'une pompe pousse-seringue contenant la solution de dopage (10 mg.L^{-1} à 3 mL.j^{-1}). Un bac de 100 L, subissant les mêmes conditions de dopage et de renouvellement que les canaux a été utilisé pour exposer les POCIS HLB à une vitesse de courant proche de zéro ($V0 = 0,4 \text{ cm.s}^{-1}$). La Figure 36 et le Tableau 9 résument les paramètres du système expérimental.

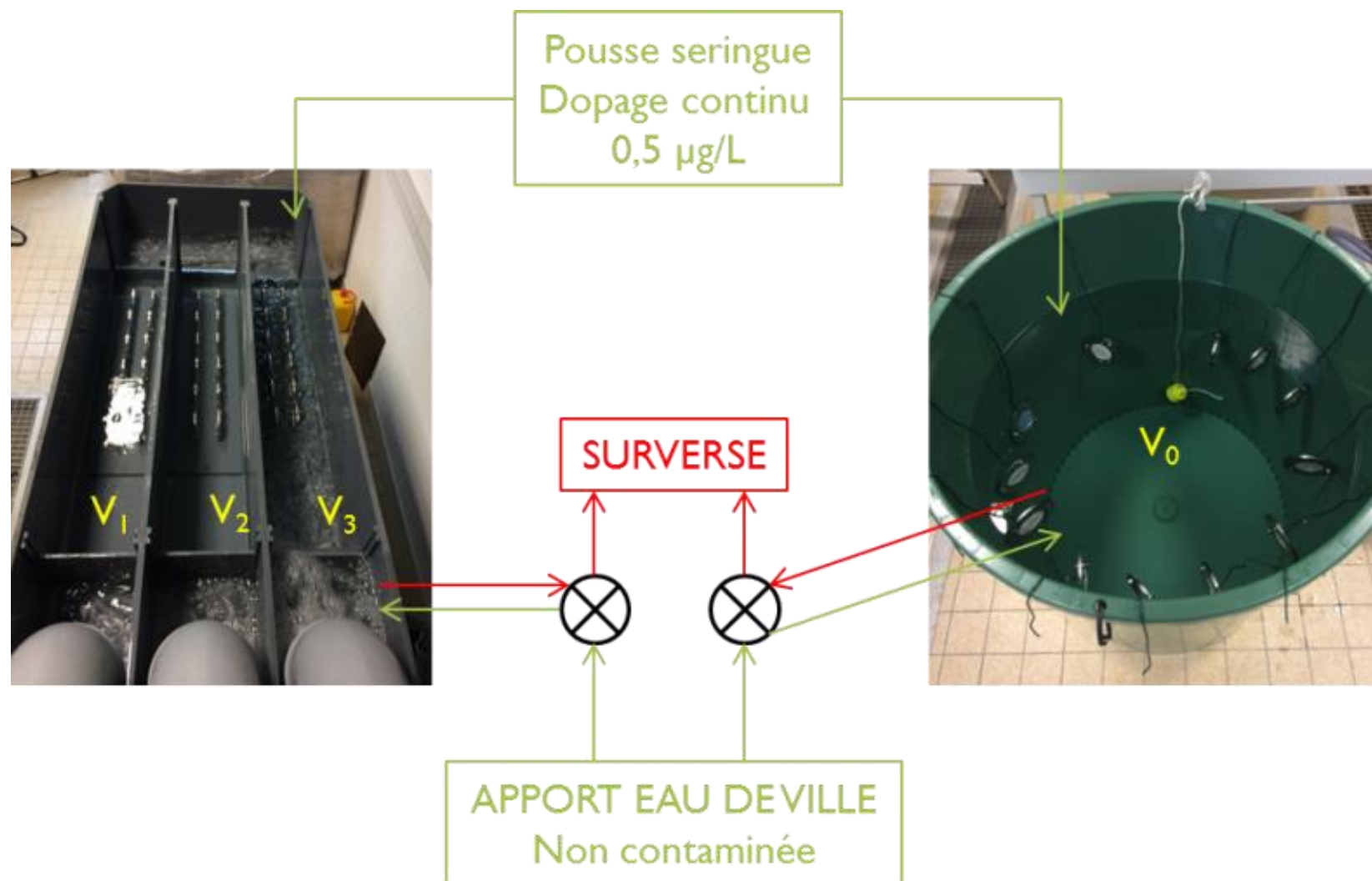


Figure 36 - Schéma du dispositif utilisé pour la calibration des POCIS HLB à différentes vitesse de courant

Tableau 9 - Paramètres fixés lors de la calibration en laboratoire des POCIS HLB

Paramètres V0	
$C_{\text{eau}} (\mu\text{g.L}^{-1})$	0,5
Taux de renouvellement (%)	15
Volume cuve (L)	100
$C_{\text{pousse-seringue}} (\text{mg.L}^{-1})$	2
Volume seringue (mL)	20
Durée d'exposition (jours)	21
Débit pompe péristaltique (L.j^{-1})	15
Débit pousse-seringue (mL.j^{-1})	3,8
Fréquence renouvellement seringue (j)	5
Dopage initial cuve (mL)	25
Paramètres Canaux	
$C_{\text{eau}} (\mu\text{g.L}^{-1})$	0,5
Taux de renouvellement (%)	15
Volume cuve (L)	500
$C_{\text{pousse-seringue}} (\text{mg.L}^{-1})$	10
Volume seringue (mL)	20
Durée d'exposition (jours)	21
Débit pompe péristaltique (L.j^{-1})	75
Débit pousse-seringue (mL.j^{-1})	3,8
Fréquence renouvellement seringue (j)	5
Dopage initial cuve (mL)	25

Les POCIS HLB exposés ont été retirés par duplicat à des temps différents (1, 3, 5, 7, 10, 15 et 21 jours). Des prélèvements d'eau réguliers ont été réalisés dans le but de contrôler la concentration des canaux sur les 21 jours de calibration.

Les analyses des POCIS HLB et des prélèvements ponctuels d'eau ont été réalisés par HPLC-MS/MS, comme détaillées dans la section II.4 de ce manuscrit.

→ Résultats obtenus

Sur les 37 substances étudiées dans ces travaux de thèse, 35 ont pu être étalonnées à l'exception du norflurazon-desméthyl et de la carbendazime qui étaient indisponibles lors de la réalisation de cette expérimentation. Sur les 21 jours d'exposition, la majorité des substances présentaient une cinétique d'accumulation linéaire (ex. métolachlore – Figure 37), à l'exception de la DIA, de la DEA, de la DET, du méthomyl, de la simazine, de l'imidaclopride et du norflurazon (ex. DIA – Figure 38). Pour chaque vitesse de courant, les constantes cinétiques ont été déterminées *via* le tracé de CF_{HLB} ($L.g^{-1}$) en fonction du temps (j), sachant que CF_{HLB} est déterminé avec l'Équation 16.

$$\text{Équation 16} \quad CF_{HLB} (L.g^{-1}) = \frac{C_{POCIS} (\mu g.g^{-1})}{C_{w \text{ pondérée}} (\mu g.L^{-1})}$$

Avec CF_{HLB} le facteur de concentration de l'analyte, C_{POCIS} la quantité d'analyte piégé dans la phase du POCIS, et $C_{w \text{ pondérée}}$ la concentration dans l'eau correspondant au temps d'exposition exacte du POCIS.

Si l'analyte suit une cinétique d'accumulation linéaire (lm, cas du métolachlore), l'Équation 17 permet de déterminer les constantes cinétiques.

$$\text{Équation 17} \quad CF_{HLB} = k_u \times t = \frac{R_s \times t}{M_{phase}}$$

Avec k_u la constante cinétique d'accumulation de l'analyte ($L.j^{-1}.g^{-1}$), t le temps d'exposition (j), R_s le taux d'échantillonnage en $L.j^{-1}$, M_{phase} la masse de phase piégée dans le POCIS (g).

Si l'analyte suit une cinétique d'accumulation non linéaire (nls, cas de la DIA), alors l'Équation 18 est utilisée.

$$\text{Équation 18} \quad CF_{HLB} = \frac{k_u}{k_e} \times (1 - e^{-k_e t})$$

Avec k_e la constante cinétique d'élimination (j^{-1}) de l'analyte considéré. Les constantes obtenues pour chaque analyte étudié sont présentées dans le Tableau 10.

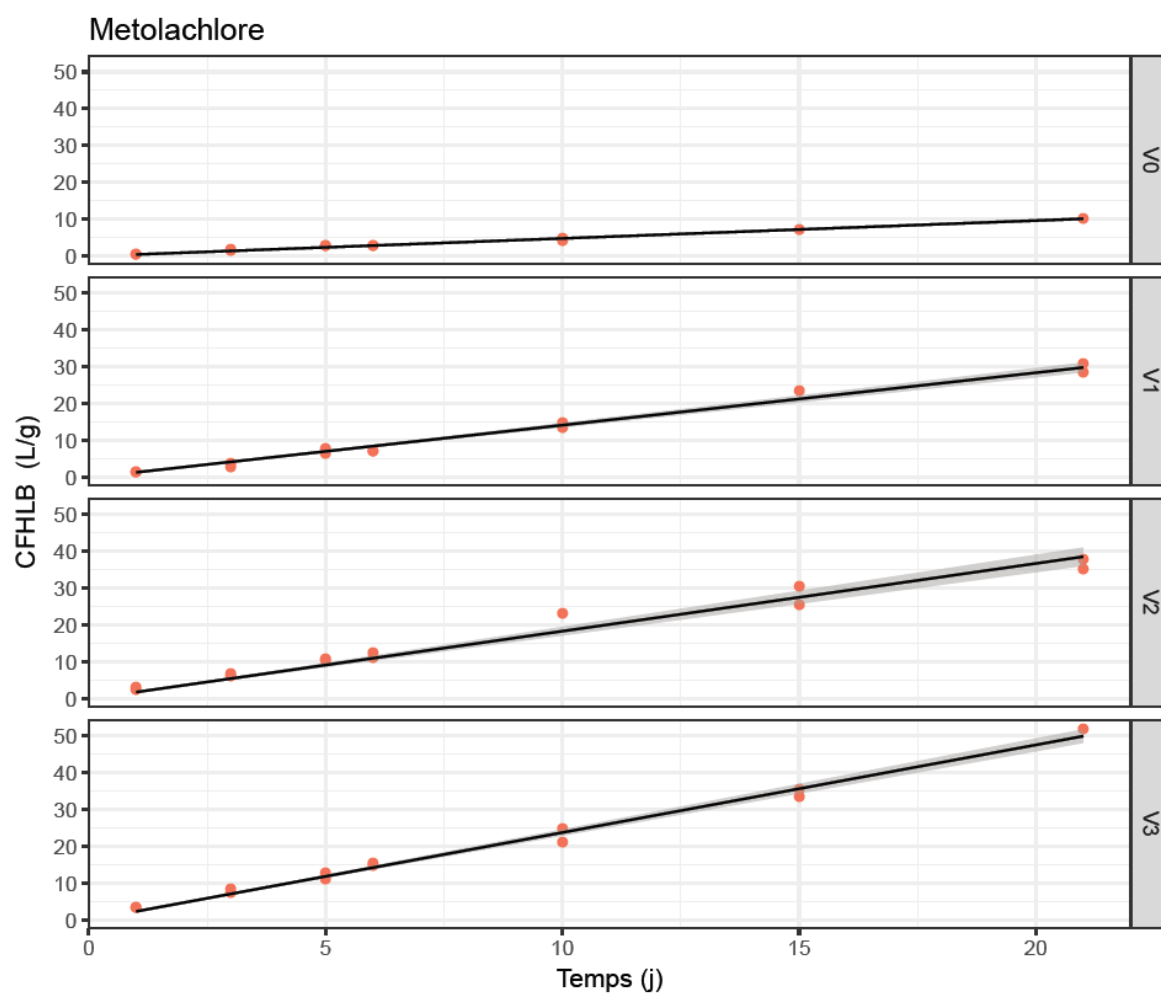


Figure 37 – Cinétiques d'accumulation du métolachlore obtenues lors de l'étalonnage en laboratoire des POCIS et associées aux quatre vitesses de courant (V0 à V3); CF_{HLB} : facteur de concentration déterminé selon l'Équation 16.

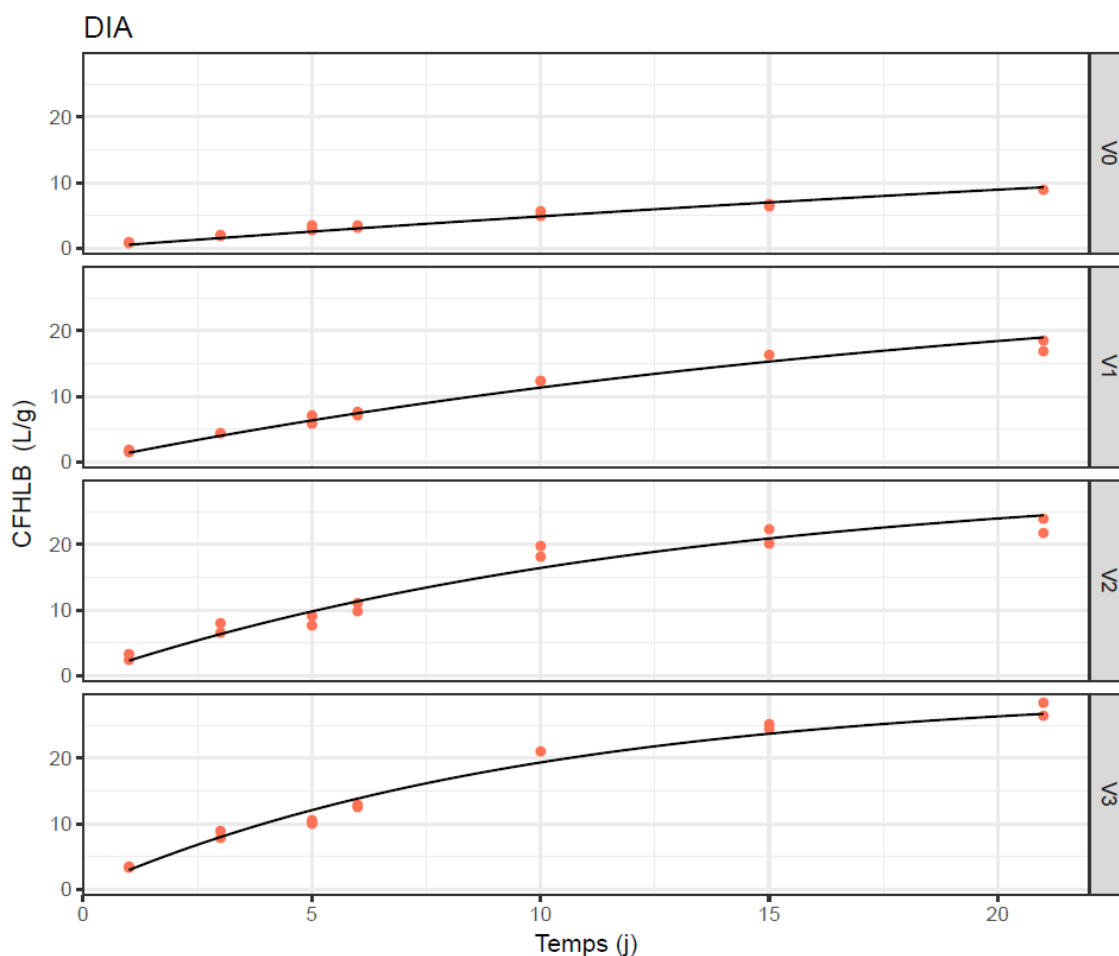


Figure 38 - Cinétiques d'accumulation de la DIA obtenues lors de l'étalonnage en laboratoire des POCIS et associées aux quatre vitesses de courant (V0 à V3) ; CF_{HLB} : facteur de concentration déterminé selon l'Équation 16.

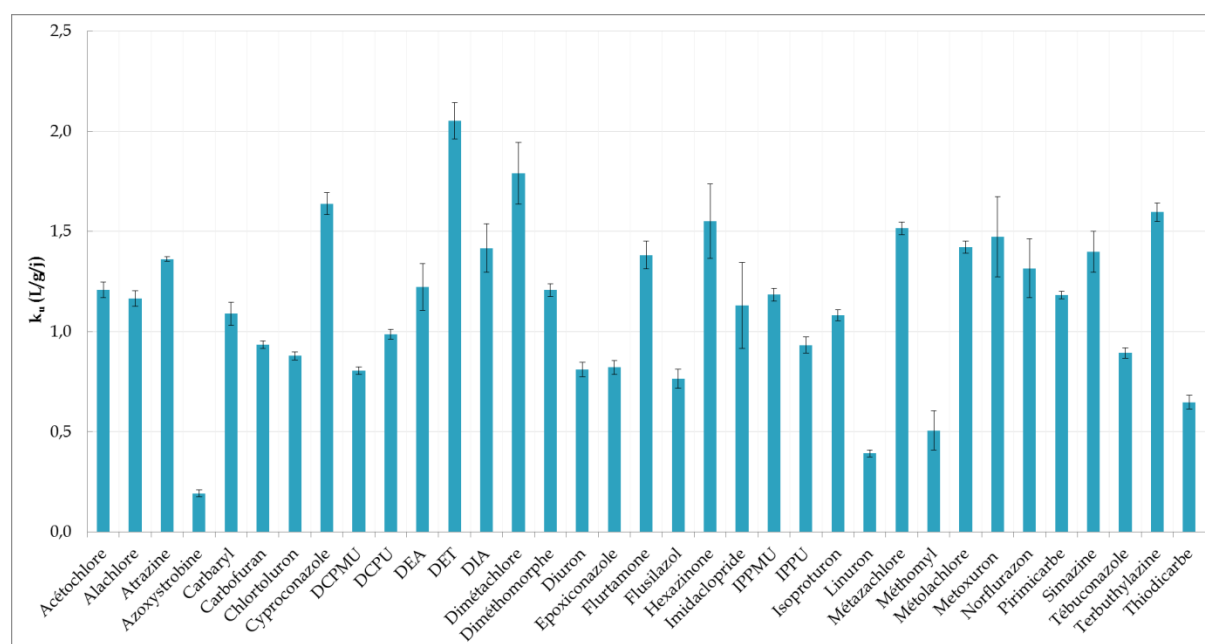


Figure 39 - k_u obtenus à V1 (2 cm/s) pour les 35 substances étalonnées ; chaque barre d'erreur correspond au coefficient de variation (CV) autour de la valeur de k_u .

Tableau 10 – Constantes cinétiques d'accumulation (k_u) et taux d'échantillonnage (R_s) obtenus pour les 35 pesticides étalonnés en laboratoire.

Substances	Modèle	V0				V1				V2				V3			
		k_u (L.g ⁻¹ .j ⁻¹)	R_s (L.j ⁻¹)	CV (%)	R ²	k_u (L.g ⁻¹ .j ⁻¹)	R_s (L.j ⁻¹)	CV (%)	R ²	k_u (L.g ⁻¹ .j ⁻¹)	R_s (L.j ⁻¹)	CV (%)	R ²	k_u (L.g ⁻¹ .j ⁻¹)	R_s (L.j ⁻¹)	CV (%)	R ²
Acétochlore	lm	0,448	0,995	2	0,995	1,209	0,242	3	0,987	1,703	0,341	5	0,972	1,703	0,341	5	0,972
Alachlore	lm	0,368	0,960	6	0,960	1,165	0,233	3	0,986	1,678	0,336	3	0,991	1,678	0,336	3	0,991
Atrazine	lm	0,531	0,992	3	0,992	1,362	0,272	1	0,999	1,998	0,400	4	0,986	1,998	0,400	4	0,986
Azoxystrobine	lm	0,024	0,563	27	0,563	0,192	0,038	9	0,905	0,387	0,077	5	0,970	0,387	0,077	5	0,970
Carbaryl	lm	0,323	0,963	6	0,963	1,089	0,218	5	0,968	1,347	0,269	6	0,961	1,347	0,269	6	0,961
Carbofuran	lm	0,336	0,991	3	0,991	0,935	0,187	2	0,995	1,254	0,251	3	0,989	1,254	0,251	3	0,989
Chlortoluron	lm	0,267	0,992	3	0,992	0,879	0,176	2	0,993	1,442	0,288	4	0,983	1,442	0,288	4	0,983
Cyproconazole	lm	0,584	0,993	3	0,993	1,638	0,328	3	0,988	2,183	0,437	4	0,985	2,183	0,437	4	0,985
DCPMU	lm	0,284	0,981	4	0,981	0,805	0,161	2	0,993	1,200	0,240	4	0,977	1,200	0,240	4	0,977
DCPU	lm	0,335	0,987	3	0,987	0,986	0,197	2	0,993	1,525	0,305	4	0,985	1,525	0,305	4	0,985
DEA	nls	0,491	0,098	24	-	1,223	0,245	9	-	2,169	0,434	6	-	2,606	0,521	5	-
DET	nls	0,891	0,178	10	-	2,052	0,410	4	-	3,514	0,703	3	-	3,760	0,752	2	-
DIA	nls	0,528	0,106	23	-	1,417	0,283	9	-	2,360	0,472	5	-	3,074	0,615	4	-
Dimétachlore	nls	0,589	0,118	26	-	1,789	0,358	9	-	2,751	0,550	6	-	3,268	0,654	5	-
Diméthomorphe	lm	0,285	0,973	5	0,973	1,207	0,241	3	0,992	1,732	0,346	3	0,986	1,732	0,346	3	0,986
Diuron	lm	0,249	0,959	6	0,959	0,811	0,162	4	0,977	1,454	0,291	3	0,991	1,454	0,291	3	0,991
Epoxiconazole	lm	0,251	0,945	7	0,945	0,821	0,164	4	0,977	1,305	0,261	2	0,993	1,305	0,261	2	0,993
Flurtamone	lm	0,295	0,880	11	0,880	1,382	0,276	5	0,969	2,074	0,415	5	0,970	2,074	0,415	5	0,970
Flusilazol	lm	0,143	0,796	15	0,796	0,765	0,153	6	0,953	1,407	0,281	6	0,957	1,407	0,281	6	0,957
Hexazinone	nls	0,621	0,124	30	-	1,551	0,310	12	-	2,434	0,487	8	-	2,700	0,540	7	-
Imidaclopride	nls	0,357	0,071	60	-	1,131	0,226	19	-	1,873	0,375	12	-	2,193	0,439	10	-
IPPMU	lm	0,443	0,995	2	0,995	1,185	0,237	3	0,991	1,726	0,345	4	0,980	1,726	0,345	4	0,980
IPPU	lm	0,466	0,991	3	0,991	0,933	0,187	4	0,976	1,338	0,268	7	0,945	1,338	0,268	7	0,945
Isoproturon	lm	0,392	0,994	2	0,994	1,082	0,216	2	0,993	1,609	0,322	4	0,984	1,609	0,322	4	0,984
Linuron	lm	0,093	0,951	7	0,951	0,392	0,078	4	0,975	0,757	0,151	3	0,987	0,757	0,151	3	0,987
Métazachlore	lm	0,575	0,996	2	0,996	1,515	0,303	2	0,995	2,064	0,413	4	0,980	2,064	0,413	4	0,980
Méthomyl	nls	0,202	0,040	46	-	0,507	0,101	19	-	1,005	0,201	10	-	1,289	0,258	8	-
Métolachlore	lm	0,484	0,996	2	0,996	1,422	0,284	2	0,995	1,837	0,367	3	0,989	1,837	0,367	3	0,989
Metoxuron	nls	0,486	0,097	41	-	1,472	0,294	14	-	2,206	0,441	9	-	2,740	0,548	7	-
Norflurazon	nls	0,380	0,076	38	-	1,316	0,263	11	-	2,598	0,520	6	-	3,362	0,672	4	-
Pirimicarbe	lm	0,529	0,992	3	0,992	1,182	0,236	2	0,997	1,614	0,323	4	0,982	1,614	0,323	4	0,982
Simazine	nls	0,469	0,094	22	-	1,398	0,280	7	-	2,521	0,504	4	-	2,939	0,588	4	-
Tébuconazole	lm	0,272	0,968	5	0,968	0,894	0,179	3	0,990	1,376	0,275	2	0,994	1,376	0,275	2	0,994
Terbuthylazine	lm	0,465	0,990	3	0,990	1,596	0,319	3	0,991	2,043	0,409	5	0,978	2,043	0,409	5	0,978
Thiodicarbe	lm	0,230	0,969	5	0,969	0,648	0,130	5	0,969	0,938	0,188	4	0,982	0,938	0,188	4	0,982

Annexe VII : Photographies du site n°5219000 (Le Luy à Saint-Pandélon) pendant et après la période de crue.



Figure 40 - Le Luy à Saint-Pandélon lors de la première campagne de déploiement : (a) Pose le 07 Mars 2016 ; (b) Récupération le 21 Mars 2016



Figure 41 - Le Luy à Saint-Pandélon lors du déploiement des POCIS le 25 Juillet 2016 (Campagne n°4)

Valorisations scientifiques

Articles publiés

- Marion Bernard, Sebastien Boutry, Sophie Lissalde, Gilles Guibaud, Margaux Saüt, Jean-Pierre Rebillard, Nicolas Mazzella - « **Combination of passive and grab sampling strategies improves the assessment of pesticide occurrence and contamination levels in a large-scale watershed** » (Science of the Total Environment, 2019)
- Marion Bernard, Sebastien Boutry, Nathalie Tapie, Héléne Budzinski, Nicolas Mazzella - « **Lab scale investigation of the ability of Polar Organic Chemical Integrative Sampler to catch short pesticides contamination peaks** » (Environmental Science and Pollution Research, 2019)

Article en préparation

- Marion Bernard, Sebastien Boutry, Sophie Lissalde, Gilles Guibaud, Margaux Saüt, Jean-Pierre Rebillard, Nicolas Mazzella - « **Multivariate procedure to highlight the links between integrated pesticide concentrations and watershed land use** »

Communications orales (*orateur)

- LabEx Day
« **Etude de la bioaccumulation des pesticides dans les biofilms de rivière : Terrain PhytoCOTE** »
Betty Chaumet*, Nicolas Mazzella, Marion Bernard, Soizic Morin
Bordeaux (France), le 20 Septembre 2018
- 48^{ème} congrès du Groupe Français des Pesticides (GFP)
« **Déploiement large échelle du POCIS pour l'établissement des relations entre pressions phytosanitaires et occupations du sol** »
Marion Bernard*, Sebastien Boutry, Sophie Lissalde, Gilles Guibaud, Margaux Saüt, Jean-Pierre Rebillard, Nicolas Mazzella
Limoges (France), du 30 Mai au 1 Juin 2018
- Assemblée générale du projet PhytoCOTE du LabExCOTE
« **Etude de la bioaccumulation des pesticides dans les biofilms de rivière : Terrain PhytoCOTE** »
Betty Chaumet*, Nicolas Mazzella, Marion Bernard, Soizic Morin
Bordeaux (France), le 4 Avril 2018

- 10th International Passive Sampling Workshop (IPSW),
« **Comparison between grab samples and POCIS for a large scale pesticides monitoring in the Adour Garonne Basin** »
Marion Bernard*, Sebastien Boutry, Sophie Lissalde, Gilles Guibaud, Margaux Saüt, Jean-Pierre Rebillard, Nicolas Mazzella
Dublin (Irlande), du 9 au 11 Mai 2018
- 9th International Passive Sampling Workshop (IPSW),
« **In situ estimation of temporal variability with different active and passive sampling strategies** »
Marion Bernard*, Anne Togola, Catherine Berho, Nicolas Mazzella
Toronto (Canada), du 1 au 2 Juin 2017
- 9th International Passive Sampling Workshop (IPSW),
« **Experimental evaluation of temperature and flow velocity on pesticide uptake by POCIS and suggestion of a dimensionless number correlation for sampling rate prediction** »
Nicolas Mazzella*, Harry Byers, Marion Bernard, Vincent Fauvelle, Sophie Lissalde, Gilles Guibaud, Kees Booij
Toronto (Canada), du 1 au 2 Juin 2017
- 9^{ème} conférence Européenne sur les pesticides et les micropolluants organiques dans l'environnement
« **Diuron uptake by microbial biofilms** »
Betty Chaumet*, Marion Bernard, Aurélie Moreira, Soizic Morin, Nicolas Mazzella
Santiago de Compostela (Espagne) du 4 au 7 Octobre 2016
- 8th International Passive Sampling Workshop (IPSW),
« **Integration of contamination peaks with variable intensity and duration by the Polar Organic Chemical Integrative Sampler** »
Marion Bernard*, Sebastien Boutry, Nathalie Tapie, Hélène Budzinski, Nicolas Mazzella
Prague (République-Tchèque), du 7 au 10 Septembre 2016

- Société Française d'Ecotoxicologie Fondamentale et Appliquée (SEFA) « **Intégration des pics de contamination d'intensité et de durée variables par le Polar Organic Chemical Integrative Sampler** »
Marion Bernard*, Sebastien Boutry, Nathalie Tapie, Héléne Budzinski, Nicolas Mazzella
Reims (France), du 29 au 30 Juin 2016
- Société Française d'Ecotoxicologie Fondamentale et Appliquée (SEFA)
« **Transfert du diuron dans les biofilms fluviaux : constantes d'accumulation et de distribution dans la matrice, puis impacts toxiques associés** »
Betty Chaumet*, Marion Bernard, Aurélie Moreira, Soizic Morin, Nicolas Mazzella
Reims (France), du 29 au 30 Juin 2016
- 46^{ème} congrès du Groupe Français des Pesticides (GFP)
« **Intégration des pics de contamination d'intensité et de durée variables par le Polar Organic Chemical Integrative Sampler** »
Marion Bernard*, Sebastien Boutry, Nathalie Tapie, Héléne Budzinski, Nicolas Mazzella
Bordeaux (France), du 17 au 19 Mai 2016
- 46^{ème} congrès du Groupe Français des Pesticides (GFP)
« **Transfert du diuron dans les biofilms fluviaux : constantes d'accumulation et de distribution dans la matrice, puis impacts toxiques associés** »
Betty Chaumet*, Marion Bernard, Aurélie Moreira, Soizic Morin, Nicolas Mazzella
Bordeaux (France), du 17 au 19 Mai 2016

Communications posters

- 28^{ème} congrès de la Société de toxicologie et chimie environnementale (SETAC)
« **Improvement of relationship between water pesticide contamination and land used at a large scale using Polar Organic Chemical Integrative Sampler** »
Marion Bernard*, Sebastien Boutry, Sophie Lissalde, Gilles Guibaud, Margaux Saüt, Jean-Pierre Rebillard, Nicolas Mazzella
Rome (Italie) du 13 au 17 Mai 2018

- 9^{ème} conférence Européenne sur les pesticides et les micropolluants organiques dans l'environnement

« **Integration of contamination peaks with variable intensity and duration by the Polar Organic Chemical Integrative Sampler** »

Marion Bernard*, Sebastien Boutry, Nathalie Tapie, H       Budzinski, Nicolas Mazzella

Santiago de Compostela (Espagne) du 4 au 7 Octobre 2016

Liste des figures

Figure 1 - Evolution des quantités de pesticides vendues de 1996 à 2013 - données adaptées de l'Union pour la protection des plantes (UIPP) et d'après SOeS, 2017	31
Figure 2 - Modes de transfert et devenir des pesticides dans les trois compartiments de l'environnement (air, sol et eau) (d'après Coquillé®, 2017).....	33
Figure 3 - Nombre de pesticides retrouvés par point de mesure « eaux superficielles » en 2014 (Source : agences de l'eau et offices de l'Eau ; BRGM, Banque ADES et BD Lisa ; Meem, BD Carthage®. Traitements : SOeS, 2016)	42
Figure 4 - Distribution de la concentration totale en pesticides par unité hydrographique en 2014 (Sources : agences de l'Eau et offices de l'Eau ; BRGM, Banque ADES et BD Lisa ; Meem, BD Carthage®. Traitements : SOeS, 2017)	42
Figure 5 - Concentration totale en pesticides, en moyenne, en 2014, selon les unités hydrographiques (Sources : agences de l'Eau et offices de l'Eau ; BRGM, Banque ADES et BD Lisa ; Meem, BD Carthage®. Traitements : SOeS, 2017)	43
Figure 6 - Nombre de pesticides présents au moins une fois dans les eaux superficielles en 2014 ; zone pointillée : produits de dégradation ; zone claire : pesticides interdits ; zone foncée : pesticides autorisés (Sources : agences de l'Eau et offices de l'Eau ; BRGM, Banque ADES et BD Lisa ; Meem, BD Carthage®. Traitements : SOeS, 2017)	44
Figure 7 - Classement des 10 pesticides les plus quantifiés en 2014 ; violet : taux de quantification des produits de dégradation ; vert : taux de quantification des herbicides ; jaune : % d'analyses dont la concentration était supérieure à 0,1 µg.L ⁻¹ ; ☆ produit de dégradation du glyphosate ; ☆ produits de dégradation de l'atrazine (Sources : agences de l'eau et offices de l'eau ; BRGM, banque ADES ; Ineris, BNVD, 2016. Traitements : SOeS, 2017).....	45
Figure 8 - Schéma général d'un échantillonneur passif.....	47
Figure 9 - Gamme de polarité (log K _{ow}) des composés organiques échantillonnés par les principaux échantillonneurs passifs développés (d'après Dufour, 2017; Vrana et al., 2005)	48
Figure 10 - Seuils de coupure théoriques de quelques échantillonneurs passifs (en nm – chiffre indiqué sur l'histogramme) et seuils de fractionnement (diamètres de pores de la membrane en nm) des différents compartiments du milieu aquatique (zones colorées associées aux fractions dissoutes, colloïdales et MES) (Allan et al., 2006; Vrana et al., 2005)	49
Figure 11 - Schéma du POCIS (Desgranges®, 2015).....	50
Figure 12 - Cinétique d'accumulation des analytes dans la phase réceptrice du POCIS en fonction du temps d'exposition; Présentation des différents régimes d'accumulation : intégratif (phase I), curvilinéaire (phase II), et équilibre (phase III) (d'après Morin et al., 2012).	53
Figure 13 - Les différents compartiments du POCIS et l'expression de leur résistance aux transferts de masse associés (d'après Seethapathy et al., 2008)	56

Figure 14 - Impact du design de l'échantillonneur passif sur l'épaisseur de la couche limite d'eau (Belles, 2012)	57
Figure 15 - Dynamique de la contamination au niveau du Trec à Longueville et comparaison entre les concentrations en Métolachlore (herbicide) obtenues avec les différentes techniques d'échantillonnage, soit échantillonneur automatisé (composite 12 h); ponctuels; concentrations moyennes pondérées POCIS sur 2 périodes de 12 et 14 jours (Mazzella et al., 2015).	64
Figure 16 - Protocole illustré du de la mise en cartouche de la phase Oasis® HLB contenue dans chaque POCIS exposé ; a) Démontage du POCIS, b) Rinçage des membranes et récupération de la phase dans des cartouches SPE de 3 mL, c) Mise en cartouche terminée ; Crédit photo : Laboratoire PEIRENE-Université de Limoges.	78
Figure 17 - Schéma du dispositif utilisé pour l'expérimentation en laboratoire	82
Figure 18 - Date d'exposition des POCIS dans les différentes cuves (zone bleue) ; date de retrait des triplicats de POCIS et des échantillons ponctuels d'eau	84
Figure 19 - Cumul des précipitations observées sur l'année hydrologique 2016 (du 01/11/2015 au 31/10/2016), données issues de la Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement (DREAL) Occitanie	85
Figure 20 - Projection cartographique du bassin hydrographique Adour-Garonne et de l'occupation du sol basée sur le CLC 2012 ; jaune : zones agricoles (grandes cultures) ; orange : vignes ; vert : forêts et milieux semi-naturels ; vert clair : prairies ; rouge : territoires artificialisés ; ligne bleue continue : principaux cours d'eau ; points noirs : 51 sites échantillonnés	86
Figure 21 - Répartition (en %) du nombre de substances suivies dans les eaux superficielles du bassin Adour-Garonne de 2005 à 2015, classement en fonction de leur mode d'action (Gréaud et al., 2018).	88
Figure 22 - Chiffres de vente du linuron et du tébuconazole par an (histogramme bleu – issus de la BNV-d) et taux de quantifications mesurées dans les prélèvements ponctuels pour les eaux superficielles (ligne noire) sur la période de 2008-2015 (représentations graphiques extraite du site de l'OIEau : https://dev.oieau.fr/ag-pesticides/).	89
Figure 23 - Projection cartographique des taux de quantification mesurés par prélèvements ponctuels de 2009 à 2015 pour : a) le métolachlore (herbicide), b) le tébuconazole (fongicide) et c) l'imidaclopride (insecticide).	90
Figure 24 - Exemple du site 5075900 situé sur le ruisseau de l'Euille à Laroque (Gironde); Superficie du bassin versant : 197.3 km ² ; bleu : réseau hydrographique ; point noir : localisation du site échantillonné ; Occupation du sol basée sur CLC 2012, avec jaune : zones agricoles (grandes cultures) ; orange : vignes ; vert : forêts et milieux semi-naturels ; vert clair : prairies ; rouge : territoires artificialisés.	92
Figure 25 - Niveaux du CLC 2012 appliqués pour établir le profil d'occupation du sol de chaque sous bassin versant associé aux sites échantillonnés.	92
Figure 26 - (a) Duplicat de POCIS HLB introduit dans les pochettes grillagées utilisées pour leur déploiement sur le terrain ; Cages ajourées en inox (b) ou en plastique (c) couramment utilisées pour protéger les POCIS lors de leur déploiement in situ (Bailly, 2013; Poulier, 2014).	98
Figure 27 - Résumé illustré des trois techniques de déploiement utilisées in situ et sélectionnées en fonction de la physionomie du cours d'eau	99

Figure 28 - Répartition des 51 stations échantillonnées en fonction des trois acteurs du projet sur le bassin Adour – Garonne.	100
Figure 29 - Résumé des processus d'analyse des pesticides neutres présents dans les échantillons via (a) HPLC-QqQ et (b) UHPLC-Q-ToF.....	107
Figure 30 - Processus de traitement des données de concentrations obtenues après déploiement des POCIS en laboratoire et analyse des prélèvements ponctuels d'eau ; P : nombre de pesticides étudiés ; encadrés bordeaux : jeux de données ; encadrés orange : finalité du traitement de données.	111
Figure 31 - Processus de traitement des concentrations obtenues après déploiement des POCIS in situ ; P : nombre de pesticides étudiés ; entrées entourées en rouge : étapes nécessitant des précisions exposées dans le corps de texte du manuscrit ; encadrés bordeaux : jeux de données ; encadrés orange : finalité du traitement de données.....	114
Figure 32 - Evolution sur 14 jours des concentrations d'exposition des POCIS imposées dans cette expérimentation en conditions contrôlées de laboratoire.....	117
Figure 33 - Cinq exemples de découpage d'un BV pouvant être utilisés pour déterminer le pourcentage d'occupation du sol ; B = bassin entier (zone hachurée) ; HB = zone tampon autour du cours d'eau pour le bassin entier ; Z = sous-bassin (zone hachurée) ; HZ = zone tampon autour du cours d'eau pour le sous-bassin ; L = zone tampon autour du site (amont) ; source : Tudesque et al. (2014)	235
Figure 34 - Nombre de POCIS exposés, percés, hors d'eau, volés et non récupérés en fonction de la période d'exposition pendant l'étude large échelle.....	242
Figure 35 - Coût total d'un suivi de la contamination par les pesticides en fonction des trois cas étudiés ; cas n°1 : suivi d'un cours d'eau par un point de mesure et distance de 50 km ; cas n°2 : suivi d'un cours d'eau par trois points de mesure et distance de 50 km ; cas n°3 : suivi de dix cours d'eau par un point de mesure et distance de 800 km Rose : coût des fournitures ; gris : coût du terrain ; jaune : coût au laboratoire ; bleu : coût de retraitement des résultats.....	245
Figure 36 - Schéma du dispositif utilisé pour la calibration des POCIS HLB à différentes vitesses de courant ..	274
Figure 37 - Cinétiques d'accumulation du métolachlore obtenues lors de l'étalonnage en laboratoire des POCIS et associées aux quatre vitesses de courant (V0 à V3) ; CF_{HLB} : facteur de concentration déterminé selon l'Équation 16.....	277
Figure 38 - Cinétiques d'accumulation de la DIA obtenues lors de l'étalonnage en laboratoire des POCIS et associées aux quatre vitesses de courant (V0 à V3) ; CF_{HLB} : facteur de concentration déterminé selon l'Équation 16.	278
Figure 39 - k_u obtenus à V1 (2 cm/s) pour les 35 substances étalonnées ; chaque barre d'erreur correspond au coefficient de variation (CV) autour de la valeur de k_u	278
Figure 40 - Le Luy à Saint-Pandélon lors de la première campagne de déploiement : (a) Pose le 07 Mars 2016 ; (b) Récupération le 21 Mars 2016.....	280
Figure 41 - Le Luy à Saint-Pandélon lors du déploiement des POCIS le 25 Juillet 2016 (Campagne n°4)	280

Liste des figures associées aux publications scientifiques

Fig. 1. Evolution of the pesticide concentrations as a function of time for each tank of the calibration system; Yellow points represents each grab samples realized during the 14 days; Arrows above the plot represents the duration for which POCIS were deployed.....	124
Fig. 2. Measured analyte concentration in each tank as a function of time and obtained with grab samples (C_w in $\mu\text{g L}^{-1}$, time in day); analyte quantity accumulated experimentally in POCIS - NPOCIS _{exp} (μg) with 95 % prediction intervals (shaded areas) and regression models (solid black lines); analyte quantity accumulated theoretically in POCIS (μg) calculated with contamination peaks (dashed line) - NPOCIS _{exp} (with peaks); analyte quantity accumulated theoretically in POCIS (μg) calculated without contamination peaks (dot dashed line) - NPOCIS _{exp} (without peaks).	130
Fig. 3. Time weighted average water concentrations predicted from analyte quantity accumulated in POCIS at 14 days (in $\mu\text{g L}^{-1}$, grey bars) and their error bars calculated in function of the prediction intervals (95 % confidence); average concentrations obtained with grab samples for the entire period (d0 to d14; with contamination peaks – dashed line; without contamination peaks - dot dashed line; in $\mu\text{g L}^{-1}$).	135
Fig. 4. Map projection of the Adour-Garonne basin with the 51 sampling sites selected (black dots); land use according to Corine Land Cover 2012; yellow: agricultural areas (i.e. cereal and vegetable crops); orange: vineyards; green: forests and semi-natural areas; light green: pastures; red: artificial surfaces; blue lines : major river networks.	160
Fig. 5. Number of quantifications of each studied pesticide (on the Y axis, pesticide abbreviations are listed in Table 1) considering all samples ($n = 306$), for POCIS (left panel) and grab sampling (right panel). Pesticides are grouped by biological activity where blue corresponds to fungicides, green to herbicides, red to insecticides and purple to metabolites; white area: missing values; grey area: values < QL, blue area: values > QL.	168
Fig. 6. Classification of the studied pesticides quantified at least once in each period (all stations considered), according to their median concentration ($\mu\text{g L}^{-1}$) and their quantification frequency. Pesticide abbreviations are listed in Table 1. The colours used indicate biological activity (green: herbicides; blue; fungicides; red: insecticides; purple: metabolites).....	170
Fig. 7. Cartographic projections of metolachlor concentrations measured ($\mu\text{g L}^{-1}$) for each sampling technique, station and trial; coloured dots are measured concentrations (values) > QL (colour gradient scale describes the level of measured concentrations), squares are values < QL and crosses are missing samples; Continuous black lines correspond to the boundaries of French regions; light grey lines are the main watercourses of the French hydrographic network.	174
Fig. 8. Cartographic projections of imidacloprid concentrations measured ($\mu\text{g L}^{-1}$) for each sampling technique, station and period; coloured dots are measured concentrations (values) > QL (colour gradient scale describes the level of measured concentrations), squares are values < QL and crosses are missing samples. Continuous black lines correspond to the boundary lines of French regions; light grey lines are the main watercourses of the French hydrographic network.	175

- Fig. 9. Cartographic projections of atrazine concentrations measured ($\mu\text{g L}^{-1}$) for each sampling technique, station and period; coloured dots are measured concentrations (values) $> \text{QL}$ (colour gradient scale describes the level of measured concentrations), squares are values $< \text{QL}$, crosses are missing samples and triangles are ratio $\text{DEA/ATZ} < 1$. Continuous black lines correspond to the boundary lines of French regions; light grey lines are the main watercourses of the French hydrographic network. 176
- Fig. 10. Correlations between measured concentrations of metolachlor, tebuconazole and imidacloprid from POCIS and grab samples for each station (black dots); dark blue line: 1:1 regression; green area: $\text{Cw} = \text{Cw}$; blue area: $\text{Cw} > \text{Cw}$; orange area: $\text{Cw} < \text{Cw}$. Crosses on the X or Y axes represent sampling occasions where the analyte was quantified in only grab samples or POCIS. 178
- Fig. 11. Map projection of the Adour-Garonne basin with the 50 sampling sites selected (black dots); land use according to Corine Land Cover 2012; yellow: agricultural areas (i.e. cereal and vegetable crops); orange: vineyards; green: forests and semi-natural areas; light green: pastures; red: artificial surfaces; blue lines; major river networks. 207
- Fig. 12. Data processing applied on the pesticide concentrations obtained after the field deployment of POCIS; P: number of studied pesticides; red box: incoming dataset; orange box: outgoing dataset. 211
- Fig. 13. Hierarchical cluster diagram of the 50 sites classified based on the percentage of land use associated; the numbers at the bottom of this graphical representation correspond to the site's code (as listed in Table 5); y-axis corresponds to the Euclidian distance. The roman numbers in the tree's branches correspond to a posteriori established groups sites with dominant land use: I: agricultural areas, II: Combination of forests, agricultural areas and pastures; III: forest; IV: pasture; V: vineyard. 214
- Fig. 14. Two-dimensional plot of PCA computed from the concentration of pesticides measured at each sampling site and period. The first two axes (A1 and A2) explain 35.7 % of the variability; (a) explanatory variables (23 studied pesticides identified with their abbreviations, listed in Table 4); (b) individuals (samples) and projection of the HCA groups identified with their respective color, the ellipse is drawn around the barycenter of the group, darker areas correspond to 50 % of the group's data. 221
- Fig. 15. Two-dimensional plot of PCA computed from the concentration of pesticides measured at each sampling site and period. The two axes (A3 and A4) explain 20.2 % of the variability; (a) explanatory variables (23 studied pesticides identified with their abbreviations, listed in Table 4); (b) individuals (samples) and projection of the HCA groups identified with their respective color, the ellipse is drawn around the barycenter of the group, darker areas correspond to 50 % of the group's data. 222
- Fig. 16. Site n°5216210 located on the Gave de Pau River at Rieulhes (France). (a) Map projection of the watershed associated with this site (black dot); land use according to Corine Land Cover 2012; yellow: agricultural areas (i.e. cereal and vegetable crops); green: forests and semi-natural areas; light green: pastures; red: artificial surfaces; blue lines; major river networks. (b) Pesticides fingerprints (waffles diagrams of measured concentration in $\mu\text{g L}^{-1}$) obtained at this site for each sampling period (on the X-axis) and each studied pesticide (on the Y-axis, pesticides abbreviation are listed in Table 4); pesticides are grouped by biological activity where green corresponds to herbicides, red to insecticides, blue to fungicides and purple to metabolites. 226
- Fig. 17. Site n°5080960 located on the Gupie River at Sainte Bazeille (France). (a) Map projection of the watershed associated with this site (black dot); land use according to Corine Land Cover 2012; yellow:

agricultural areas (i.e. cereal and vegetable crops); orange: vineyards; green: forests and semi-natural areas; light green: pastures; red: artificial surfaces; blue lines; major river networks. (b) Pesticides fingerprints (waffles diagrams of measured concentration in $\mu\text{g L}^{-1}$) obtained at this site for each sampling period (on the X-axis) and each studied pesticide (on the Y-axis, pesticides abbreviation are listed in Table 4); pesticides are grouped by biological activity where green corresponds to herbicides, red to insecticides, blue to fungicides and purple to metabolites..... 227

Fig. 18. Site n°5156950 located on the Hers Mort River at Saint Sauveur (France). (a) Map projection of the watershed associated with this site (black dot); land use according to Corine Land Cover 2012; yellow: agricultural areas (i.e. cereal and vegetable crops); green: forests and semi-natural areas; light green: pastures; red: artificial surfaces; blue lines; major river networks. (b) Pesticides fingerprints (waffles diagrams of measured concentration in $\mu\text{g L}^{-1}$) obtained at this site for each sampling period (on the X-axis) and each studied pesticide (on the Y-axis, pesticides abbreviation are listed in Table 4); pesticides are grouped by biological activity where green corresponds to herbicides, red to insecticides, blue to fungicides and purple to metabolites. 228

Fig. 19. Site n°5075900 located on the Euille River at Laroque (France). (a) Map projection of the watershed associated with this site (black dot); land use according to Corine Land Cover 2012; orange: vineyards; yellow: agricultural areas (i.e. cereal and vegetable crops); green: forests and semi-natural areas; light green: pastures; red: artificial surfaces; blue lines; major river networks. (b) Pesticides fingerprints (waffles diagrams of measured concentration in $\mu\text{g L}^{-1}$) obtained at this site for each sampling period (on the X-axis) and each studied pesticide (on the Y-axis, pesticides abbreviation are listed in Table 4); pesticides are grouped by biological activity where green corresponds to herbicides, red to insecticides, blue to fungicides and purple to metabolites. 229

Fig. S 1. The tank A or E and his flow through system (a); Immersed pump connected to a diffusion ramp and POCIS positions (b). 137

Fig. S 2. Boxplot representations of pesticide concentrations measured in water in each tank with grab samples – (a) Tank A (n = 8); (a) Tank E (n = 6); (a) Peak 1 (n = 3); (a) Peak 2 (n = 3); (a) Peak 3 (n = 3); Average (+) and nominal (---) concentrations. 142

Fig. S 3. Boxplot representations of pesticide concentrations measured in water with the grab samples for each pesticide from day 0 to day 7, day 7 to day 14 and day 0 to day 14; (+) average concentrations; (*) measured concentration associated with each grab sample (n=3) realised for each contamination peak (n=3). 143

Fig. S 4. Measured analyte concentration in each tank as a function of time and obtained with grab samples (C_w in $\mu\text{g L}^{-1}$, time in day); analyte quantity accumulated experimentally in POCIS - NPOCIS_{exp} (μg) with 95 % prediction intervals (shaded areas) and regression models (solid black lines); analyte quantity accumulated theoretically in POCIS (μg) calculated with contamination peaks (dashed line) - NPOCIS_{exp} (with peaks); analyte quantity accumulated theoretically in POCIS (μg) calculated without contamination peaks (dot dashed line) - NPOCIS_{exp} (without peaks). 145

Fig. S 5. Standardized residuals of analyte quantity accumulated experimentally in POCIS (NPOCIS_{exp}) over the exposure period and for each studied pesticide. 148

Fig. S 6. Ratio of TWAC obtained from POCIS relative to average concentrations obtained with grab samples over the 14 days exposure.	150
Fig. S 7. Dates of exposure and retrieval of POCIS for the 51 sampling sites (grey area) in 2016; S: start of deployment; E: end of deployment; POCIS were deployed during 14 ± 1 days in function of the sampling site; grab samples from the Water agency (black stars) were performed in the middle of the POCIS deployment period.	184
Fig. S 8. Homemade mesh bags with POCIS duplicates inside	184
Fig. S 9. Boxplot representations of the measured concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$) obtained with POCIS (red dots) and grab samples (blue dots) for each compound with all periods and sampling sites combined; examples of metolachlor, imidacloprid and atrazine.	195

Liste des tableaux

Tableau 1 - Liste des pesticides étudiés ; en gras substances prioritaires ou spécifiques de l'état écologique de la DCE ; PNEC : Predicted No Effect Concentration ; CMA : Concentration maximale admissible.....	73
Tableau 2 - 51 stations sélectionnées pour l'étude avec le code, le nom du cours d'eau, les coordonnées spatiales et les pourcentages d'occupation du sol déterminés avec le CLC 2012.....	94
Tableau 3 - Plan d'échantillonnage réalisé sur les 51 sites localisés sur le bassin Adour-Garonne ; La zone bleue correspond aux périodes de déploiement des POCIS HLB avec D début et F fin du déploiement ; DX/FX : X correspond au numéro de campagne ; La zone hachurée correspond aux prélèvements ponctuels réalisés par l'Agence de l'Eau Adour-Garonne.....	102
Tableau 4 - Caractéristiques chromatographiques et spectrométriques des deux techniques analytiques utilisées pour l'analyse des pesticides neutres étudiés	105
Tableau 5 - Conditions de gradient d'élution utilisées pour l'analyse des pesticides neutres présents dans les échantillons (POCIS et eaux) avec les deux méthodes analytiques.....	106
Tableau 6 - Paramètres de séparation et de détection des pesticides étudiés pour les deux techniques analytiques utilisées ; tr : temps de rétention ; DP : Declustering Potential ; CE : Collision Energy ; CXP : Cell Exit Potential ; 8 étalons internes en gris.....	108
Tableau 7 - Gamme de linéarité des deux méthodes analytiques utilisées.....	110
Tableau 8 - Liste des 51 stations étudiées avec leurs codes, leurs noms et départements associés ; Nombre de substances quantifiées et somme des concentrations mesurées par prélèvements ponctuels pour l'année 2013 ; Evaluation des pressions « phytosanitaires » associées à chaque site en 2013 ; n.d : non déterminé ; Dpt : département ; Données issues du « Système d'information sur l'Eau du Bassin Adour-Garonne (SIEAG) » : http://adour-garonne.eaufrance.fr/	268
Tableau 9 - Paramètres fixés lors de la calibration en laboratoire des POCIS HLB	275
Tableau 10 - Constantes cinétiques d'accumulation (k_u) et taux d'échantillonnage (R_s) obtenus pour les 35 pesticides étalonnés en laboratoire.	279

Liste des tableaux associés aux publications scientifiques

Table 1. Physico-chemical properties, half-time to equilibrium and sampling rates of the 12 studied pesticides.	122
Table 2. 12 studied pesticides classed by polarity ($\log K_{ow}$) with the quantity accumulated experimentally in POCIS - NPOCIS _{exp} (μg) and the 95 % prediction interval (t_{sa} = student "t" $\times$ relative standard deviation of the slope " s_a ") at day 14; Models (LM or NLS) and statistical values; analyte quantity accumulated theoretically in POCIS (μg) calculated with contamination peaks - NPOCIS _{exp} (with peaks) at 14 days; analyte quantity accumulated theoretically in POCIS (μg) calculated without contamination peaks - NPOCIS _{exp} (without peaks) at 14 days; R^2 the determination coefficient of the model.	129
Table 3. Abbreviations, $\log K_{ow}$, $\log K_{oc}$ (organic carbon – water partition coefficient), families, biological activities and regulatory status of the 29 studied compounds (^a data from INERIS, ^b Guibal et al. 2017, ^c information from E-Phy-Anses, ^d information from the Pesticide Properties DataBase – PPDB)	161
Table 4. Abbreviations, $\log K_{ow}$ (octanol-water partition coefficient), $\log K_{oc}$ (organic carbon-water partition coefficient), families, biological activities and regulatory status of the 37 studied pesticides; pesticides written in bold presented annual quantification frequencies higher than 10%.	208
Table 5. The 50 sampling stations with their codes, names, HCA groups obtained, area of the associated watershed and land use repartitions.	216
Table 6. Varimax rotated axes loading matrices from PCA of pesticide concentrations ($n=284$); Bold value indicate strong loadings (≥ 0.75); Italic value indicate moderate loadings (≥ 0.5 and < 0.75).	219
Table S 1. Mobile phase and flow rates used for HPLC-ESI/MS/MS analysis of pesticides in water and POCIS samples.	138
Table S 2. SRM transitions used for the analysis of pesticides in water and POCIS samples.	138
Table S 3. Mean measured pesticide water concentrations with grab samples for all tanks and relative standard deviations (RSD).	139
Table S 4. 12 studied pesticides classed by polarity ($\log K_{ow}$) with their analyte quantity accumulated experimentally in POCIS - NPOCIS _{exp} (μg) and the 95% prediction intervals (t_{sa} = student "t" $\times$ relative standard deviation of the slope " s_a ") at day 7; analyte quantity accumulated theoretically in POCIS (μg) calculated with contamination peaks - NPOCIS _{exp} (with peaks) at day 7; analyte quantity accumulated theoretically in POCIS (μg) calculated without contamination peaks - NPOCIS _{exp} (without peaks) at day 7...	146
Table S 5. Measured concentrations in water with the grab samples for each pesticide from day 0 to day 3 and d0 to d14; p-value obtained with the Wilcoxon test (bilateral, significant level of 5 %).	149
Table S 6. 12 studied pesticides with their analyte quantity accumulated experimentally in POCIS - NPOCIS _{exp} (μg) and their relative standard deviation (RSD, $n = 3$) at day 8.98 (before the third peak); analyte quantity accumulated experimentally in POCIS - NPOCIS _{exp} (μg) their relative standard deviation (RSD, $n = 3$) at day 9.02 (after the third peak); deviation percentages (Δ) between NPOCIS _{exp} (8.98-d) and NPOCIS _{exp} (9.02-d); no significant differences observed.	149

Table S7. The 51 sampling stations with their codes, names, spatial coordinates, area of the associated watershed and land use repartitions. The operator in charge of the site is mentioned; n.d: not determined.	181
Table S8. Mobile phase and flow rates used for HPLC-QqQ analysis of pesticides in POCIS samples.	185
Table S9. SRM transitions used for the analysis of pesticides in POCIS extracts and instrumental quantification limits (IQL in $\mu\text{g L}^{-1}$).....	186
Table S10. Mobile phase and flow rate used for UHPLC-Q-TOF analysis of pesticides in POCIS samples.....	187
Table S11. Pesticide characteristics after UHPLC separation and mass detection and instrumental quantification limits (IQL in $\mu\text{g L}^{-1}$).....	188
Table S12. The 29 studied compounds with their abbreviations, uptake rate values (k_u), sampling rate values (R_s) and limits of quantification for POCIS (QL_p) associated with the two analytical techniques; QL for grab samples analyzed from accredited laboratory.	189
Table S13. Quantification frequency associated with each studied compound for all the stations and periods combined ($n = 306$) and for each sampling technique.....	190
Table S14. Quantification frequency (FQ) (%) and median of concentrations (C_{med}) ($\mu\text{g L}^{-1}$) of each studied compound for the months of March, May and June at all stations combined.....	191
Table S15. Quantification frequency (FQ) (%) and median of concentrations (C_{med}) ($\mu\text{g L}^{-1}$) of each studied compound for the months of July, September and November at all stations combined.....	193
Table S 16. The 37 studied compounds with their uptake rate values (k_u), sampling rate values (R_s), instrumental quantification limit IQL and limits of quantification for POCIS (QL_p) associated with the two analytical techniques.....	232