



Évaluation de la dynamique temporelle des métaux et des pesticides organiques dans les cours d'eau

ESTIMATION IN SITU DE LA VARIABILITÉ TEMPORELLE AU MOYEN DE DIFFÉRENTES TECHNIQUES D'ÉCHANTILLONNAGE ET INTÉGRATION DE PICS DE CONTAMINATION

Irstea : N. Mazzella, M. Brétier, M. Bernard, A. Dabrin, M. Le Dréau, C. Margoum

BRGM : A. Togola, C. Berho

Février 2017

Document final

En partenariat avec



Avec le soutien de





Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2016, dans le cadre du thème G - Valider et transférer des méthodes et technologies innovantes.

Auteur (s) :

Marion BERNARD (Irstea)

Catherine BERHO (BRGM) <u>c.berho@brgm.fr</u>

Marie BRETIER (Irstea)

Aymeric DABRIN (Irstea) aymeric.dabrin@irstea.fr

Matthieu LE DREAU (Irstea)

Christelle MARGOUM (Irstea) christelle.margoum@irstea.fr

Nicolas MAZZELLA (Irstea) nicolas.mazzella@irstea.fr Anne TOGOLA (BRGM) a.togola@brgm.fr

Vérification du document :

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

Les correspondants

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

Irstea : Marina COQUERY, marina.coquery@irstea.fr

<u>Référence du document</u>: N. Mazzella, A. Togola, M. Brétier, M. Bernard, A. Dabrin, M. Le Dréau, C. Berho, C. Margoum. Évaluation de la dynamique temporelle des métaux et des pesticides organiques dans les cours d'eau - Rapport AQUAREF 2017 - 60 p.

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

1. 1. 1.2 1.3	GENERALITÉS ET CONTEXTE1Introduction2objectifs de l'action3Théorie et modèles	 9 9 10 11
2. 2.7 2.7	MATERIEL ET METHODES1Présentation des sites2Traitement et analyse des échantillons	 14 14 25
3. 3.7 3.2	 RESULTATS ET DISCUSSION 1 Estimation de la variabilité temporelle annuelle pour des pesticides organiques hydrophiles, glyphosate et ampa 2 Suivi de pics de contamination par les pesticides hydrophobes et 	27 27
3.3	métaux lors de crues	41 47
4.		53
5. 6.	REFERENCES ANNEXES	54 56

Tableau	1 : Objectifs des expérimentations de terrain en fonction des stations/sites	10
Tableau	2 : Répartition des 6 campagnes de déploiement	15
Tableau	3 : Données physico-chimiques de caractérisation du milieu d'exposition, exemple de la campagne n° 1	16
Tableau	4 : Moyenne (M) et écart-type (sd) des paramètres physico-chimiques relevés pendant la période du 12 mai 2016 au 14 juin 2016 aux stations de Pougny, Seyssel et Jons sur le Rhône.	20
Tableau	 5 : Taux de quantification des pesticides dans les différents échantillons ; Pour chaque campagne (n=6) : ponctuels eaux prélevés à t0, t7j et t14j lors de chaque campagne (n=18) ; ponctuels début t0 et t14j (n=12) ; ponctuels intermédiaires t7j uniquement (n=6) ; moyenne du triplicat de POCIS exposé lors de chaque campagne (n=6)	28
Tableau	6 : Concentrations moyennes annuelles estimées sur l'année 2016 à partir des prélèvements actifs ponctuels ou intégrés, puis POCIS (HLB ou MIP)	32
Tableau	7 : Coefficients de variation total, liés à la répétabilité et à la reproductibilité pour les ponctuels (1er quartile, 3ème quartile et médiane) et pour la moyenne des triplicats de POCIS de chaque campagne (n=6).	36
Tableau	8 : Taux de quantification des pesticides dans les différents échantillons (15 eaux ou 12 passifs) avant et pendant la crue.	41
Tableau	9 : Les 23 pesticides recherchés sur le site de l'Ardières listés par famille et par log K _{ow} croissant	56
Tableau	10 : Listes des pesticides polaires (hors glyphosate et AMPA) recherchés au niveau de la Jalle de Blanquefort, limites de quantification instrumentales et POCIS HLB en fonction du Rs de chaque composé et une exposition de 14 jours	57
Tableau	11 : Données physico-chimiques de caractérisation du milieu d'exposition sur la Jalle de Blanquefort en fonction des campagnes	58
Figure 1	: Les différents modes d'échantillonnage actif (adapté de Ort et al. (2010b)). Q étant le débit du cours d'eau et V _{éch} le volume échantillonné plus ou moins variable au cours du temps, en fonction de la technique employée	9
Figure 2	: Schéma de montage d'un dispositif DGT	12
Figure 3	: Schéma de la section de la DGT en contact avec la solution, et représentation du gradient de concentration établi entre la solution et la résine	13
Figure 4	: Localisation de la station de la Jalle de Blanquefort à Bordeaux	14
Figure 5	: Dispositif de déploiement utilisé	15
Figure 6	: Boxplot des vitesses du courant (cm.s ⁻¹) mesurées lors des 6 campagnes (n=3 relevés ponctuels par campagne)	17
Figure 7	: Vue aérienne (Google Earth) de la zone de déploiement des EIP (Blanquefort) et son environnement proche	17
Figure 8	: Confluence entre les eaux claires du Rhône (aval du Lac de Genève) et les eaux chargées de l'Arve et photo du barrage de Verbois	18
Figure 9	: Localisation des sites de prélèvements et de déploiement des DGT sur le Rhône à Pougny, Seyssel et Jons, lors de la chasse hydro-sédimentaire de 2016	18
Figure 10) : Calendrier des actions effectuées (déploiement DCT et prélèvements ponctuels)	
	avant, pendant et après l'évènement de chasse hydro-sédimentaire sur les sites de Pougny, Seyssel et Jons	19
Figure 1 [°]	avant, pendant et après l'évènement de chasse hydro-sédimentaire sur les sites de Pougny, Seyssel et Jons	19 19

Figure 13 : carte du bassin versant de l'Ardières, Beaujolais. L'étoile représente le site de suivi en aval de la rivière
Figure 14 : photo de l'Ardières en crue, avec capteur radar pour mesure de la hauteur d'eau en continu
Figure 15 : photo des préleveurs automatiques installés sur le site de l'Ardières pour prélever en période de crues
Figure 16 : Hydrogramme, différents prélèvements actifs et échantillonneurs passifs lors de la crue du 04 au 08 avril 2016 sur l'Ardières
Figure 17 : photo de cagette lestée, contenant les échantillonneurs passifs, lors du déploiement dans la rivière
Figure 18 : Moyenne (+) et dispersion des concentrations en imidaclopride mesurées par prélèvements ponctuels (n=3 par campagne), (-) concentrations moyennes obtenues par prélèvements automatiques (n=6) ; (-) concentrations moyennes obtenues par triplicat de POCIS HLB (n=6). Les traits en pointillé signifient que la concentration moyenne est inférieure à la LQ dans les eaux (préleveur) ou les POCIS-HLB
Figure 19 : Moyenne (+) et dispersion des concentrations en AMPA et glyphosate mesurées par prélèvements ponctuels (n=3 par campagne), (-) concentrations moyennes obtenues par prélèvements automatiques (n=6) ; (-) concentrations moyennes obtenues par triplicat de POCIS -MIP (n=6). Les traits en pointillé signifient que la concentration moyenne est inférieure à la LQ dans les eaux (préleveur) ou les POCIS-MIP
Figure 20 : Détermination de la variabilité temporelle entre les différentes techniques d'échantillonnage avec a : 1 ^{er} quartile, b : 3 ^{ème} quartile, c : médiane associés aux 3 prélèvements ponctuels réalisés lors des 6 campagnes. Chaque courbe représente les concentrations (ponctuelles ou POCIS) normalisées par rapport aux données intégrées du préleveur automatique, pour chacune des 6 campagnes. * indique une différence significative des populations de valeurs normalisées (p=0,05), par rapport à la référence=1
Figure 21 : Histogrammes représentant les coefficients de variation total, de répétabilité et de l'échantillonnage dans le temps pour les trois techniques d'échantillonnage pour le scénario ponctuels 1 ^{er} quartile
Figure 22 : Moyenne (+) et dispersion des concentrations en tébuconazole, métolachlore et diuron mesurées par prélèvements ponctuels (n=3 par campagne), (-) concentrations moyennes obtenues par prélèvements automatiques (n=6) ; (-) concentrations moyennes obtenues par triplicat de POCIS (n=6) ; (-) concentrations obtenues par TSP sur chaque semaine (n=12). Les traits en pointillé signifient que la concentration moyenne est inférieure à la LQ dans les eaux (préleveur), les POCIS ou les TSP
Figure 23 : Régression linéaire entre les concentrations estimées par les TSP (moyennes sur 2 semaines) et les concentrations estimées par les POCIS lors des mêmes campagnes - Cas du tébuconazole
Figure 24 : Régression linéaire (a) et quadratique (b) entre les concentrations estimées par les TSP et les concentrations estimées par les POCIS lors des mêmes campagnes - Cas du diuron
Figure 25 : concentrations en diméthomorphe et en spiroxamine obtenues par les différentes techniques d'échantillonnage
Figure 26 : concentrations en diuron et en norflurazon obtenues par les différentes techniques d'échantillonnage
Figure 27 : Débits et concentrations en Cu sur l'Ardières lors de la crue d'avril 2016
Figure 28 : Débits et concentrations en As sur l'Ardières lors de la crue d'avril 2016
Figure 29 : Distribution des concentrations dissoutes ponctuelles et des concentrations-DGT lors de l'évènement de chasse hydro-sédimentaire aux sites de Pougny, Seyssel et Jons pour Cu et Pb
Figure 30 : Distribution des concentrations dissoutes ponctuelles et des concentrations-DGT lors de l'évènement de chasse hydro-sédimentaire aux sites de Pougny, Seyssel et Jons pour As et Mn

Figure 31	I : Comparaison entre la moyenne des concentrations dissoutes ponctuelles pondérées par le temps et les concentrations obtenues par les DGT, pour les 3 périodes de déploiement et sur les sites de Pougny (bleu), Seyssel (rouge) et Jons (vert) pour Cu et Pb.	. 51
Figure 32	2 : Comparaison entre la moyenne des concentrations dissoutes ponctuelles pondérées par le temps et les concentrations obtenues par les DGT, pour les 3 périodes de déploiement et sur les sites de Pougny (bleu), Seyssel (rouge) et Jons (vert) pour As et Mn.	. 52

DGT : Diffusive Gradient in Thin films

EIP : Echantillonneur passif et intégratif

 K_{sw} : Coefficient de partage à l'équilibre entre la phase réceptrice de l'échantillonneur passif et l'eau

MES : Matières en suspension

POCIS : Polar Organic Chemical Integrative Sampler

PNEC : Predicted No Effect Concentration

RCO : Réseau de contrôle opérationnel

R_s : Taux d'échantillonnage

TSP : Tige Silicone Polaire

Remerciements:

Les auteurs remercient les personnes qui ont participé aux différentes campagnes de déploiements des échantillonneurs passifs et prélèvements sur le terrain : Chloé Le Bescond, Julie Mercey, Josselin Panay d'Irstea de Lyon-Villeurbanne ainsi que Gwilherm Jan et Kéwin Gery d'Irstea de Bordeaux.

1. <u>GENERALITÉS ET CONTEXTE</u>

1.1 INTRODUCTION

Généralement, l'échantillonnage des contaminants en milieu aquatique repose sur des prélèvements qualifiés d'"actifs". Il s'agit notamment de la technique employée dans le cadre des réseaux de surveillance de la qualité des eaux. L'échantillonnage actif englobe l'échantillonnage discret ou continu nécessitant une intervention manuelle (prélèvement ponctuel) ou un apport d'énergie (préleveur automatique asservi au temps, au volume ou au débit, etc.) (Figure 1). A l'heure actuelle, le prélèvement actif automatisé n'est pas utilisé par les réseaux de surveillance en raison de coûts trop importants mais aussi de contraintes techniques et logistiques (entretien, pannes, stabilité des échantillons, etc.). Par ailleurs, malgré des efforts croissants du point de vue du nombre de mesures et de la quantité de molécules observées, il se pose la question de la représentativité de l'échantillonnage ponctuel pratiqué actuellement (Mazzella et al., 2011). Comme souligné dans de travaux de Ort et al. (2010b), l'échantillonnage ponctuel peut se révéler problématique en raison de l'hétérogénéité spatiale et temporelle des milieux aquatiques. Cette approche est souvent insuffisante pour appréhender les niveaux de contamination, notamment dans le cas d'événements fugaces (crues, rejets ponctuels, etc.). Une alternative à l'échantillonnage actif ponctuel réside dans l'échantillonnage passif qui pourrait fournir une représentativité temporelle nettement améliorée (comparable à l'échantillonnage actif continu et constant, Figure 1) et un surcoût acceptable selon la durée d'exposition adoptée.



Figure 1 : Les différents modes d'échantillonnage actif (adapté de Ort et al. (2010b)). Q étant le débit du cours d'eau et V_{éch} le volume échantillonné plus ou moins variable au cours du temps, en fonction de la technique employée.

Cette approche est prometteuse, elle consiste en l'exposition de dispositifs dans l'eau sur des durées plus au moins longues (de plusieurs jours à quelques semaines); les échantillonneurs étant ensuite récupérés et analysés en laboratoire. Ainsi, les techniques d'échantillonnage passif permettent de combiner les étapes d'échantillonnage *in situ* et de préconcentration, ce qui signifie, outre les aspects pratiques de conservation, transport, etc., que les mesures *in situ* à travers ces outils permettraient la prise en compte de l'incertitude liée à l'étape de préparation et d'analyse, mais aussi d'échantillonnage, chose quasi-inaccessible avec les approches classiques (i.e. prélèvements ponctuels) (Allan et al., 2006).

Actuellement, il existe encore peu de données expérimentales sur la prise en compte des pics de contamination (Togola and Berho, 2015; Morrison et al., 2016; Novic et al., 2017) pour ce qui est des techniques d'échantillonnage passif. Il est aussi supposé un gain en termes d'intégration de tels évènements, puis représentativité temporelle, par rapport aux prélèvements ponctuels réalisés dans le cadre de la surveillance réglementaire, ce qui sera abordé et documenté au cours des 3 études faisant l'objet de ce rapport.

1.2 OBJECTIFS DE L'ACTION

Cette action porte sur l'étude de l'intégration des pics de contamination ainsi que la représentativité temporelle comparée aux prélèvements ponctuels selon différentes fréquences. Le but est ici de juger de l'apport des propriétés intégratives (concentrations moyennes pondérées sur la durée d'exposition du dispositif) par rapport à la dynamique des pesticides et métaux en cours d'eau (périodes d'usages, rejets ponctuels, pics de contamination lors d'une crue, etc.). Cette dynamique est évaluée au moyen de prélèvements ponctuels à fréquences variables (pas de temps mensuel, hebdomadaire, quotidien, ...) et les concentrations moyennes obtenues par ces différentes techniques seront comparées avec celles issues des DGT (Diffusive Gradient in Thin films ou Gradients de diffusion en couches minces), POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler), ou tiges silicone exposés simultanément. Ces expérimentations sont réalisées sur 3 sites contrastés en termes d'usages et de dynamique de transfert de polluants, puis de problématiques abordées (Tableau 1).

Cours d'eau/station	Laboratoires impliqués	Objectifs
Ardières (69)	Irstea (UR MALY)	Suivi de pics de crues au moyen de tiges silicone (TS et TSP) et DGT, puis comparaison avec prélèvements actifs (ponctuels et composites)
Rhône (69)	Irstea (UR MALY)	Application des DGT (pour les métaux, As, Hg) dans le cadre des opérations de chasse de barrages sur le Rhône en amont de Lyon
Jalle de Blanquefort (33)	Irstea (UR EABX et MALY), BRGM	Déploiement de TSP et POCIS (HLB et MIP) dans la Jalle de Blanquefort dans l'optique d'étude de la variabilité temporelle par rapport à des prélèvements ponctuels type RCO (station localisée sur le bassin Adour-Garonne)

Tableau 1 : Objectifs des expérimentations de terrain en fonction des stations/sites.

1.3 THÉORIE ET MODÈLES

Polar Organic Chemical Integrative Sampler

L'échantillonneur POCIS est constitué d'un adsorbant solide du type Oasis HLB pour les pesticides polaires neutres (Mazzella et al., 2007) ou MIP pour le glyphosate et l'AMPA (Berho et al., 2017). Cet adsorbant est emprisonné entre deux membranes microporeuses en polyéthersulfone. Le tout est maintenu au moyen de deux anneaux plats en inox. Le dispositif est exposé dans l'eau sur des durées plus au moins longues (de plusieurs jours à quelques semaines), au cours desquelles les polluants s'accumulent dans la phase réceptrice. L'échantillonneur est ensuite récupéré et l'adsorbant traité et analysé en laboratoire. La quantité N_s piégée dans le POCIS est liée à la concentration moyenne dans l'eau (C_w) en ng.L⁻¹ selon la relation suivante :

Équation 1
$$C_w = \frac{N_s}{R_s \cdot t}$$

Avec R_s le taux d'échantillonnage (mL.jour⁻¹) et t la durée d'exposition (jours).

Une des limitations connue des échantillonneurs passifs polaires tels que le POCIS est liée aux facteurs environnementaux qui peuvent différer lors d'exposition *in situ*, par rapport aux conditions appliqués durant la phase d'étalonnage. En effet, des paramètres tels que la vitesse du courant ou la température, dans une moindre mesure, peuvent affecter le facteur R_s de façon significative (Mazzella et al., 2016) et introduire par la suite un biais lors de l'estimation des concentrations.

Tiges silicone et silicone polaire

Les échantillonneurs Tige Silicone (TS) et Tige Silicone Polaire (TSP) à base d'élastomère de silicone ou silicone modifié ont été développés par Irstea (Martin, 2016; Martin et al., 2016a; Martin et al., 2016b) pour échantillonner les pesticides aux propriétés physico-chimiques diversifiées (log K_{ow} compris entre 2,0 et 5,5) dans les milieux aquatiques.

Les TS utilisées dans le cadre de ce travail sont préparées à partir de silicone disponible commercialement (Silastic/Silopren, Goodfellow) sous forme de fil de 3 mm de diamètre. Les outils sont obtenus par découpe du fil en tiges de 2 cm de longueur. Avant leur utilisation, une phase de conditionnement est indispensable pour retirer des oligomères (additifs, fragment de polymères) susceptibles de diminuer la sensibilité des analyses en interférant ou en encrassant les instruments d'analyse.

Les TSP sont quant à elles synthétisées au laboratoire en associant un élastomère de silicone (kit Sylgard® 184, Dow Corning) et une phase SPE (Oasis® HLB, Waters) selon le protocole décrit par Martin (Martin, 2016).

Avant déploiement sur site, les cinétiques d'accumulation de 23 pesticides (liste en Annexe) ont été évaluées en laboratoire grâce au système d'étalonnage présenté dans le rapport Aquaref (Margoum et al., 2015) et les constantes cinétiques (K_{sw} et R_s) des 2 outils ont été déterminées pour chaque composé.

Les concentrations moyennes en chacun des pesticides pendant la durée d'exposition (1 semaine) sont déterminées par la relation suivante :



Équation 2

Avec :

C_{in situ} (ng.L⁻¹) la concentration du composé dans le milieu

M_{in situ} (ng) la masse de pesticide accumulée sur l'outil pendant la période d'exposition

 K_{sw} le coefficient de partage à l'équilibre entre la phase réceptrice de l'échantillonneur passif et l'eau

V_s (L) le volume de la phase réceptrice

R_s (L.j⁻¹) le taux d'échantillonnage

t (j) la durée d'exposition

Diffusive Gradient in Thin-Films

L'outil DGT, développé dans les années 90 par Zhang et Davison (1995), est constitué d'un support plastique de 2,5 cm de diamètre sur lequel est disposé successivement une résine réceptrice (de type Chelex-100 pour le piégeage des métaux cationiques ou de type ferrihydrite pour le piégeage de l'arsenic), un hydrogel de diffusion et une membrane de porosité 0,45 µm (Figure 2). En utilisant cet outil DGT dans les eaux de surface, cette approche donne accès une mesure de la concentration du métal labile (ions libres complexes inorganiques et organiques de petites tailles et/ou facilement dissociables), intégrant les concentrations présentes durant la durée du déploiement de la DGT. Cette technique permet de réaliser une mesure intégrative mais elle permet également de diminuer les limites de quantification des métaux présents dans la solution. Ces avantages permettent ainsi de détecter les métaux présents à des concentrations très faibles dans le milieu, contrairement à un prélèvement et un dosage classique.



Figure 2 : Schéma de montage d'un dispositif DGT.

Une fois la DGT placée dans une rivière par exemple, les métaux labiles présents dans le milieu environnant vont migrer à l'intérieur de la DGT par simple diffusion moléculaire à travers la membrane. En quelques minutes, il va s'établir un gradient de concentration entre l'eau et la résine réceptrice (Figure 3).



Figure 3 : Schéma de la section de la DGT en contact avec la solution, et représentation du gradient de concentration établi entre la solution et la résine.

En exploitant ce simple gradient de concentration, il est alors possible de déterminer la concentration du métal labile dans le milieu. En effet, le flux de l'élément considéré à travers l'hydrogel (F : mol.cm⁻².s⁻¹) est donné par la première loi de Fick (Équation 3) :

Équation 3 F = D dC/dx

où D représente le coefficient de diffusion de l'élément considéré dans l'hydrogel (cm².s⁻¹) à une température donnée et dC/dx représente le gradient de concentration.

Si le coefficient de diffusion est similaire entre l'eau et l'hydrogel, alors le flux est donné par la relation suivante :

Équation 4 $F = D(C-C') / (\Delta g + \delta)$

où C (mol.cm⁻³) est la concentration dans le milieu environnant, C' la concentration à l'interface de la résine chélatante et l'hydrogel, Δg l'épaisseur de l'hydrogel et δ l'épaisseur de la membrane.

Si l'élément est rapidement en équilibre avec la résine, C'est égal à zéro tant que la résine n'est pas saturée et le flux est alors égal à :

Équation 5 $F = DC / (\Delta g + \delta)$

En pratique, la DGT est déployée pendant un temps défini (t) et la masse de métal (M) diffusée à travers la surface (A) de la DGT est donnée par l'équation suivante :

Équation 6 $M = DCtA / (\Delta g + \delta)$

La masse de métal piégée par la résine est déterminée analytiquement et permet de déterminer la concentration du métal labile dans la solution :

Équation 7 $C = M (\Delta g + \delta) / DtA$

Lors du déploiement des DGT il convient de s'assurer qu'il y ait un minimum d'agitation dans le cours d'eau, afin de limiter la couche de diffusion limite à l'interface de la DGT, et d'enregistrer en continu la température du milieu, puisqu'elle contrôle la valeur du coefficient de diffusion des éléments à travers l'hydrogel.

2. <u>MATERIEL ET METHODES</u>

2.1 PRÉSENTATION DES SITES

Jalle de Blanquefort

La Jalle est un cours d'eau d'une longueur de 31,8 km se situant sur le bassin Adour-Garonne et traversant 6 communes du département de la Gironde. Le site d'étude sélectionné nommé « La Jalle de Blanquefort » se situe plus exactement sur la commune de Bordeaux, proche de la confluence avec la Garonne. Afin de disposer d'un maximum de données ce site a été sélectionné parmi les points de mesure du réseau de contrôle opérationnel (RCO) géré par l'Agence de l'Eau Adour-Garonne (AEAG). Au niveau de la répartition du territoire autour de ce cours d'eau, on retrouve 29,9 % de la superficie totale consacrée à des territoires artificialisés, 35,87 % pour les territoires agricoles, 37,13 % pour les forêts et milieux semi-naturels, 0,02% en zone humide et 0,48 % pour les surfaces en eau¹.



Figure 4 : Localisation de la station de la Jalle de Blanquefort à Bordeaux.

Des échantillonneurs passifs de type POCIS HLB (Irstea EABX), POCIS MIP (BRGM) et tiges silicone (Irstea MALY) y ont été déployés sur six périodes de 14 jours réparties sur l'ensemble de l'année 2016 (Tableau 2).

¹ <u>http://services.sandre.eaufrance.fr/Courdo/Fiche/client/fiche_courdo.php?CdSandre=097-0400</u>

		Echantillonnage				
N°	Compiner	PO	CIS	Ponctuel	s/Intégrés/Tige	s silicone
campagnes	semaines -			Durées (j)		
		0	14	0	7	14
1	10 à 12	08/03/2016	23/03/2016	08/03/2016	15/03/2016	23/03/2016
2	22 à 24	01/06/2016	15/06/2016	01/06/2016	08/06/2016	15/06/2016
3	30 à 32	27/07/2016	10/08/2016	27/07/2016	03/08/2016	10/08/2016
4	36 à 38	07/09/2016	21/09/2016	07/09/2016	14/09/2016	21/09/2016
5	41 à 43	10/10/2016	24/10/2016	10/10/2016	17/10/2016	24/10/2016
6	47 à 49	23/11/2016	07/12/2016	23/11/2016	01/12/2016	07/12/2016

Tableau 2 : Répartition des 6 campagnes de déploiement.

Les POCIS ont été exposés en triplicat dans des pochettes grillagées. Pour les tiges silicone, le déploiement est réalisé sur 7 jours, ce qui implique l'exposition de 2 tiges silicone par campagne (mono-exposition). Chaque pochette a été fixée sur une corde raccordée à un ensemble de bouées, le tout lesté par une chaine en acier (Figure 5). Il est important de noter que ce cours d'eau subit l'influence de la marée dynamique au niveau de cette station située à l'embouchure de la Jalle. Ainsi, le déploiement a été adapté de manière à suivre les variations de la hauteur d'eau.



Figure 5 : Dispositif de déploiement utilisé.

De manière générale, ce dispositif de déploiement a permis d'exposer les différents outils à une profondeur d'environ 20 cm en dessous du niveau de l'eau. Des blancs « terrain » ont été exposés lors du déploiement et de la récupération de chaque échantillonneur passif.

En parallèle, des prélèvements d'eaux ont été réalisés par le biais de deux méthodes distinctes : l'échantillonnage ponctuel et automatisé. Deux préleveurs automatiques ont été installés sur le site pour obtenir un échantillonnage haute fréquence à hauteur de 50 mL par heure (ISCO, modèle 3700). L'ensemble des prélèvements horaires de 50 mL sont collectés dans des flacons de 10 L distincts en verre (pesticides polaires neutres) ou en polyéthylène (glyphosate et AMPA), sur une durée d'une semaine, aboutissant à des échantillons composites hebdomadaires. Ceux-ci ont été actionnés lors du déploiement des POCIS, stoppés une semaine après pour récupérer l'échantillon et relancés jusqu'à la récupération des POCIS au bout de 14 jours d'exposition. A chaque campagne de déploiement, un suivi de la température de l'air et de l'eau (pas de temps horaire) a été réalisé à l'aide d'une sonde de température Tinytag (modèle TG-4100). Des prélèvements ponctuels ont également été réalisés lors du déploiement s ponctuels ont été également réalisés dans des flacons en verre pour l'analyse des pesticides hydrophiles et dans des flacons en polyéthylène pour l'analyse du glyphosate et de l'AMPA.

De plus, afin de mieux caractériser le milieu d'exposition, des mesures physicochimiques ont été réalisés *in situ* ou au laboratoire pendant toute la durée des déploiements (Tableau 3 et Tableau 11 en annexe).

Paramètres	Périodes	Valeurs min-max	
Température de l'eau (°C)		10,0 - 13,4 (moy = 11,6)	
Température de l'air (°C)		4,3 - 15,4 (moy = 8,8)	
Vitesse du courant (cm/s)		0 - 12,5 (n = 3)	
pH in situ	08/03 au 23/03/2016	7,30 - 7,50 (n = 3)	
Conductivité in situ (µS/cm)		236 - 284 (n = 3)	
COD (mg/L)		8,33 - 11,42 (n = 3)	
MES (mg/L)		8,6 - 15,4 (n=3)	

Tableau 3 : Données physico-chimiques de caractérisation du milieu d'exposition, exemple de la campagne n°1

Les mesures de la vitesse du courant ont été réalisées à proximité des échantillonneurs passifs à l'aide d'un courantomètre (Marsh McBirney, Flo-Mate[™] modèle 2000) lors de la pose et de la récupération des POCIS. Celles-ci sont assez variables en fonction de la période de déploiement (Figure 6) puisqu'influencées par la marée, mais également par la proximité d'une écluse en amont de la station (Figure 7). En effet, de juillet à novembre, cette écluse a été fermée (gestion des périodes d'étiage) et a entrainé des vitesses d'écoulement plus faibles, notamment durant la campagne 5 (Figure 6).



Figure 6 : Boxplot des vitesses du courant (cm.s⁻¹) mesurées lors des 6 campagnes (n=3 relevés ponctuels par campagne).



Figure 7 : Vue aérienne (Google Earth) de la zone de déploiement des EIP (Blanquefort) et son environnement proche.

Chasses de barrage sur le Rhône

La rivière Arve, affluent du Rhône dont la confluence se situe en aval du Lac de Genève (Figure 8) constitue le principal contributeur au transport solide du Haut-Rhône, essentiellement par suspension, avec environ 700 000 m³ de matières en suspension (MES) qui sont transportées annuellement. Une part importante de ces matériaux fins sédimente dans la retenue suisse de Verbois (Figure 8), dont le comblement moyen annuel est estimé à 360 000 m³/an. Cette accumulation de matériaux à un rythme soutenu a amené ses exploitants, les SIG (Services

Industriels de Genève), à mettre en œuvre des mesures de gestion sédimentaire visant à limiter l'exposition de la ville de Genève à un risque accru d'inondations.



Figure 8 : Confluence entre les eaux claires du Rhône (aval du Lac de Genève) et les eaux chargées de l'Arve et photo du barrage de Verbois.

Des manœuvres spécifiques ont été opérées à l'initiative de l'exploitant suisse afin de transférer les dépôts à l'aval, de manière régulière depuis la mise en service de Verbois en 1942. Ainsi, en 70 ans, 21 abaissements de la retenue suisse de Verbois ont été réalisés : selon des fréquences variables jusqu'en 1969, puis avec un rythme triennal jusqu'en 2003, avant une pause de 9 années pour réaliser celles de juin 2012. Lors de cet évènement de chasse hydrosédimentaire en 2012, un suivi intensif avait été mis en place par les partenaires scientifiques du programme de l'Observatoire des sédiments du Rhône (OSR) pour suivre l'évolution des caractéristiques physicochimiques des particules. Ce suivi avait mis en évidence que les particules véhiculées lors de cet évènement présentaient des concentrations en contaminants (métaux, PCB, Hg) proches de celles transitant tout au long de l'année dans le Rhône. En revanche, aucun suivi n'avait été mis en place pour suivre l'évolution des concentrations en contaminants dans la fraction dissoute lors de cet évènement.

En 2016, une nouvelle chasse hydro-sédimentaire a été planifiée et nous avons souhaité réaliser un suivi des contaminants métalliques dans cette fraction dissoute en plus du suivi réalisé sur les particules. Pour réaliser ce suivi, nous avons choisi de nous positionner en 3 sites (Figure 9) : le site le plus amont est situé à Pougny en aval du barrage de Verbois, le site intermédiaire de Seyssel est localisé en aval du barrage de Génissiat et le point le plus aval est situé juste en amont de Lyon à la station de Jons (site du réseau OSR).



Figure 9 : Localisation des sites de prélèvements et de déploiement des DGT sur le Rhône à Pougny, Seyssel et Jons, lors de la chasse hydro-sédimentaire de 2016.

Lors de cet évènement nous avons réalisé les prélèvements et déployé les échantillonneurs passifs en couvrant 3 périodes distinctes (Figure 10) :

- Période avant les opérations de chasse sédimentaire (du 12 mai au 19 mai 2016)
- Période pendant l'évènement (19 mai au 01 juin 2016)
- Période post-évènement (01 juin au 14 juin 2016)



Figure 10 : Calendrier des actions effectuées (déploiement DGT et prélèvements ponctuels) avant, pendant et après l'évènement de chasse hydro-sédimentaire sur les sites de Pougny, Seyssel et Jons.

Les DGT ont systématiquement été déployées en triplicats que ce soit pour les DGT dédiées à la mesure des métaux cationiques ou que ce soit pour les DGT dédiées à la mesure de l'arsenic. Les échantillonneurs passifs ont été disposés sur des supports en PVC qui étaient fixés dans des cagettes en plastique à l'aide de colliers plastiques (Figure 11). Dans chaque cagette en plastique était disposé un enregistreur de la température en continu (Tinytag) avec une fréquence d'acquisition horaire (Figure 11).



Figure 11 : Dispositif utilisé pour l'exposition in situ des DGT et enregistreur en continu de la température.

En parallèle de ces trois périodes d'exposition des échantillonneurs passifs, nous avons effectué des prélèvements ponctuels resserrés dans le temps. Nous avons ainsi réalisé près de 14 prélèvements ponctuels sur une période de 1 mois, soit près d'un prélèvement tous les deux

jours en moyenne. La fréquence de ces prélèvements était plus élevée pour la période correspondant à la chasse (19 mai au 01 juin 2016). Lors de ces prélèvements ponctuels, nous avons systématiquement récupéré 1 litre d'eau pour l'analyse des métaux, 1 litre pour l'analyse des éléments majeurs, 1 litre pour la mesure de la charge en MES, 500 mL pour la mesure en carbone organique dissous et nous avons réalisé l'ensemble des mesures des paramètres physico-chimiques tels que la température, la conductivité et le pH (Tableau 4).

		Pougny	Seyssel	Jons
Température (°C)	М	11.6	12.1	13.9
	sd	1.7	1.6	1.4
Conductivité (µS/cm)	М	308	315	352
	sd	20	19	14
рН	М	8.08	8.03	8.00
	sd	0.19	0.20	0.08
COD (mg/L)	М	1.31	1.16	1.65
	sd	0.76	0.19	0.26

Tableau 4 : Moyenne (M) et écart-type (sd) des paramètres physico-chimiques relevés pendant la période du 12 mai 2016 au 14 juin 2016 aux stations de Pougny, Seyssel et Jons sur le Rhône.

Le paramètre qui conditionnait cette approche in situ était la charge en MES, générée par l'ouverture du barrage pour évacuer une grande quantité de sédiments. Ainsi, nous avons constaté un pic très important de MES lors de cet évènement aux stations de Pougny et Seyssel avec une charge en MES atteignant près de 4 g/L (Figure 12). A Jons, alors que cette station se situe à 200 km (de linéaire de fleuve) en aval de la station de Pougny, nous avons noté que ce pic de MES avait engendré avec un pic atteignant près de 500 mg/L (Figure 12).



Figure 12 : Distribution de la charge en MES (mg/L) lors de la chasse hydro-sédimentaire de 2016 aux stations de Pougny, Seyssel et Jons.

Ardières : suivi de crues en petits cours d'eau agricoles

L'Ardières, affluent de la Saône, est située dans le département du Rhône à 70 km au nord de Lyon dans le Haut-Beaujolais. Son bassin versant de 220 km2 est couvert à 34 % par les vignes (Figure 13). De fortes variations des niveaux de contamination en pesticides ont été observées dans ce bassin, principalement en fongicides et herbicides lors des épisodes de crues (Rabiet et al., 2008).



Figure 13 : carte du bassin versant de l'Ardières, Beaujolais. L'étoile représente le site de suivi en aval de la rivière.



Figure 14 : photo de l'Ardières en crue, avec capteur radar pour mesure de la hauteur d'eau en continu

Pour la présente étude, nous avons choisi de suivre le premier évènement pluvieux du printemps qui coïncide avec les épandages de pesticides sur les vignes (avril-2016). Le site de déploiement des échantillonneurs passifs se situe à l'aval de l'Ardières (N 46°07.661' - E 004°42.753').

Sur ce site, la mesure de la hauteur d'eau est réalisée par capteur Radar CS475 (Campbell Sci) (Figure 14). Une centrale d'acquisition CR800 (Campbell Sci) permet l'acquisition des données et leur enregistrement. Le calcul du débit est réalisé dans cette centrale à partir de la mesure de hauteur d'eau (pas de temps: 15 minutes) et l'équation de la courbe de tarage du site (relation hauteur - débit, élaborée à partir des jaugeages du débit effectués préalablement sur le site par courantomètre, ADCP ou Radar CSV).

Deux préleveurs automatiques (3700SD (ISCO) et 900P-max (Hydreka-SIGMA)) asservis au volume passé ont été installés pour prélever lors de chaque crue de la rivière soit un échantillon composite moyenné dans un flacon de 10 L pouvant contenir jusqu'à 60 échantillons unitaires soit des échantillons fractionnés (24 flacons de 350mL) (Figure 15) à partir desquels il est possible de déterminer une concentration moyenne pendant la crue. La commande de ces préleveurs est aussi réalisée grâce à la centrale d'acquisition Campbell. Le calcul du volume cumulé est réalisé à partir du débit instantané sur la durée entre 2 prélèvements : entre 15000 et 100000 m3 selon le débit de base en début de période suivie. Les échantillons d'eau sont prélevés en flacons verre, récupérés dans les 24 heures après la crue et rapportés au laboratoire pour analyse. En complément, des prélèvements d'échantillons ponctuels d'eau ont été réalisés en début et fin de crue lorsque l'agent préleveur se rendait sur le terrain pour déposer et récupérer les échantillonneurs passifs.



Figure 15 : photo des préleveurs automatiques installés sur le site de l'Ardières pour prélever en période de crues.

Des triplicats d'échantillonneurs passifs TS et TSP (pour les pesticides) et DGT (pour les métaux) ont été déployés lors de la crue du 4 au 8 avril (premier évènement de printemps, Figure 16) pour évaluer la contamination en pesticides et en métaux. Les outils ont été placés dans une cagette en plastique ; elle-même directement déposée au fond de la rivière, proche des berges, lestée par des pierres et maintenue à la rive par des cordes. Dans ces conditions de déploiement, les échantillonneurs passifs étaient positionnés à environ 10 cm du fond, soit environ à mi-hauteur de la colonne d'eau hors crue (Figure 17).



Figure 16 : Hydrogramme, différents prélèvements actifs et échantillonneurs passifs lors de la crue du 04 au 08 avril 2016 sur l'Ardières.



Figure 17 : photo de cagette lestée, contenant les échantillonneurs passifs, lors du déploiement dans la rivière

Pendant cette crue, la charge en matières en suspension (MES) a été mesurée. La valeur maximale relevée est de 450 mg/L.

2.2 TRAITEMENT ET ANALYSE DES ÉCHANTILLONS

POCIS (HLB), pesticides hydrophiles

Avant exposition, les POCIS-HLB ont été conservés au réfrigérateur $(4\pm2^{\circ}C)$ puis transportés en glacière dans les mêmes conditions de température jusqu'au site de déploiement. Le protocole inverse a été réalisé après récupération des POCIS-HLB exposés et avant analyse au sein du laboratoire de chimie d'Irstea (EABX).

Par la suite, les POCIS ont été démontés et la phase HLB a été transférée dans des cartouches SPE de 3 mL équipées de frittés en polyester (préalablement tarées) le tout sous vide à l'aide d'un Visiprep SPE Manifold®. Les cartouches ont ensuite été séchées sous un flux d'azote pendant environ 30 minutes, puis pesées (détermination de la masse de phase récupérée). Une fois le séchage terminé, celles-ci ont été conservées au congélateur (-18±1°C) jusqu'à l'étape d'élution. Les cartouches ont été ensuite éluées avec 3 mL de méthanol, suivi d'un mélange méthanol/acétate d'éthyle (75/25) (v/v). Les 6 mL d'extrait obtenus ont été évaporés à l'aide d'un SpeedVac Concentrator® (Thermo Scientific Savant SPD121P) et repris avec 1 mL d'acétonitrile. Pour limiter les effets de matrice, chaque extrait de POCIS a été systématiquement dilué par 10 et 100 et préparé dans un mélange EUP/acétonitrile (90/10) (v/v) avec ajout du mélange des 8 étalons internes (DEA d6, Atrazine d5, Pirimicarb d6, Carbofuran d3, Diuron d6, Methomyl d3, Métolachlore d6, Tébuconazole d6) permettant la quantification après analyse.

En ce qui concerne les échantillons d'eau (ponctuels et intégrés) pour la quantification des pesticides dans la fraction dissoute, ceux-ci ont été transportés dans des glacières à 4°C, puis conservés au réfrigérateur pendant maximum 24h. Ensuite, ils ont été filtrés sur filtres GF/F (0,7 μ m, Whatman), puis extraient sur phase solide (SPE - cartouches Chromabond HRX). L'élution de ces cartouches après percolation des échantillons d'eau a été réalisée de la même manière que pour la phase des POCIS, tout comme la préparation des vials avant injection en HPLC-ESI-MS/MS, excepté l'application d'un facteur de dilution qui n'est pas nécessaire pour les eaux.

L'analyse de ces échantillons a été menée à l'aide d'une HPLC (Ultimate 3000 Dionex) équipée d'une source d'ionisation positive de type électrospray (ESI) et d'un spectromètre de masse triple quadripôle (API 2000 - AB Sciex) selon le gradient et paramètres d'acquisition décrits dans Lissalde et al. (2011). Les limites de quantification médianes (Annexe, Tableau 10) sont respectivement de 2 ng.L⁻¹ pour les POCIS (déterminée selon la méthode décrite dans Poulier et al. (2014) et de 10 ng.L⁻¹ pour les eaux (validées selon la norme NF T 90-210).

POCIS (MIP), glyphosate et AMPA

Les échantillons d'eau sont congelés jusqu'à expédition puis sont traités comme décrit dans (Puzio et al., 2014). Après filtration, les standards internes sont ajoutés à l'échantillon d'eau, ainsi que du borate de sodium, puis de l'EDTA et l'agent de dérivation. Après une nuit sur table d'agitation, les échantillons sont acidifiés à pH 2 avant injection en SPE on-line-UPLC/MS/MS. Les limites de quantification de la méthode ont été validées selon le NF T90-210 à 30 ng.L⁻¹

Les POCIS ont été démontés et la phase MIP a été transférée avec de l'eau Volvic dans des cartouches SPE de 1 mL équipées de frittés en polyéthylène (préalablement tarées) le tout sous vide à l'aide d'un Visiprep SPE Manifold®. Les cartouches ont ensuite été séchées sous un flux d'azote pendant environ 30 minutes. L'élution est réalisée avec 2x 4 mL d'HCl (1M)/ L'éluat est

alors évaporé à sec et repris dans 10 mL d'eau minérale. Les échantillons sont alors traités comme les échantillons d'eau.

Tiges silicone(TS) et silicone polaire (TSP), pesticides

Les échantillons d'eau (prélèvements ponctuels ou automatisé) sont filtrés sur filtre en fibre de verre GF/F (0.7). 250 mL d'eau filtrée sont extraits sur cartouche SPE (Oasis HLB Waters). L'extrait est repris dans 250 µL d'un mélange eau/acétonitrile (80/20).

Les composés fixées sur les tiges silicone et silicone polaire sont désorbées chimiquement dans 200 µL d'un mélange méthanol/acétonitrile (50/50) aux ultrasons. L'extrait est repris dans un mélange eau/acétonitrile/méthanol (80/10/10).

L'analyse des pesticides est réalisée par étalonnage interne (avec le traceur deutéré diuron D6) en mode MRM par UHPLC/MSMS (Nexera Shimadzu couplée à l'API 4000, AB Sciex). Les limites de quantification sont comprises (Martin, 2016) :

- (1) dans les échantillons d'eau entre 0,1 à 8 ng.L⁻¹ suivant les composés,
- (2) dans les TS entre 0,1 et 16 ng.L⁻¹ (57 pour le norflurazon desméthyl),
- (3) dans les TSP entre 0,05 et 5 ng.L⁻¹.

DGT, métaux

Après récupération sur le terrain, les échantillonneurs de type DGT ont été nettoyées en salle blanche pour éliminer les dépôts de sédiments et/ou de biofouling avant leur démontage. Une fois nettoyés, les DGT ont été démontées en salle blanche sous hotte à flux laminaire à l'aide de pinces en plastiques préalablement lavées à l'acide nitrique Suprapur. Les résines ont ainsi été récupérées et disposées dans des petits tubes en polypropylène de 5 mL préalablement lavés à l'acide nitrique Suprapur. Ces résines ont ensuite été éluées avec 2,5 mL d'acide nitrique Suprapur 1M et les tubes ont été placés à 4°C pendant au moins 24 h avant analyse par ICP-MS.

Pour les eaux de surface, 50 mL d'eau brute ont été filtrées dans les 24 heures suivant leur réception, au moyen d'unités de filtration préalablement lavées à l'acide nitrique et de filtres PVDF de 0,45 μ m de porosité et ce, sous hotte à flux laminaire. Après filtration, les filtrats ont été conditionnés en ajoutant de l'acide nitrique Suprapur (0,5 %, v/v) et stockés à 4°C.

Les éluats DGT et les eaux ont été analysées par ICP-MS (Thermo, X Series II) avec une calibration externe et correction de la dérive par l'ajout de standards internes. Les éléments suivants ont été analysés : As, Co, Ni, Cu, Mn, Fe et Zn

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 ESTIMATION DE LA VARIABILITÉ TEMPORELLE ANNUELLE POUR DES PESTICIDES ORGANIQUES HYDROPHILES, GLYPHOSATE ET AMPA

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

Équation 8
$$U_{total}^2 = U_{\acute{e}chantillonnage}^2 + U_{analyse}^2$$

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

Équation 9
$$\sigma_{\acute{e}chantillonnage} = \sqrt{\sigma^2_{Total} - \sigma^2_{analyse}}$$

La variance de l'échantillonnage peut ensuite être décomposée en deux étapes dites primaire et secondaire (Allan et al., 2006) :

Équation 10 $U_{\acute{e}chantillonage}^2 = U_{\acute{e}chantillonage}^2$ primaire $+ U_{\acute{e}chantillonage}^2$ secondaire

L'incertitude primaire de l'échantillonnage dépend de sa fréquence, de la distribution spatiale des stations et du choix de la technique de prélèvement nécessaire pour fournir un échantillon représentatif de la masse d'eau surveillée, sur une durée donnée. L'incertitude secondaire est en lien avec le pré-traitement de l'échantillon (par exemple filtration, acidification, etc.), la contamination éventuelle, le transport et la conservation. L'essai interlaboratoires (EIL) Aquaref réalisé en 2010 (Miège et al., 2012) avait permis d'obtenir des informations sur la reproductibilité de l'échantillonnage passif de différents contaminants, dont les pesticides polaires. Par ailleurs, concernant le POCIS, il a été relevé dans la littérature un facteur 2 (en plus ou en moins) dans la variation du taux d'échantillonnage, qu'il s'agisse d'étalonnages en laboratoires ou sur le terrain (Harman et al., 2012; Morin et al., 2012). Ce facteur entraîne généralement un biais dans l'estimation des concentrations pondérées dans le temps, essentiellement en lien avec la vitesse de courant (ou à défaut agitation du milieu, si non mesurée) (Mazzella et al., 2016).

Suivi des concentrations et fréquences de quantification selon la technique d'échantillonnage

Après analyses et retraitements des données acquises pour l'échantillonnage ponctuel et passif (POCIS), les taux de quantification estimés sur toutes les campagnes ont été regroupés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Taux de quantification des pesticides dans les différents échantillons ; Pour chaque campagne (n=6) : ponctuels eaux prélevés à t0, t7j et t14j lors de chaque campagne (n=18) ; ponctuels début t0 et t14j (n=12) ; ponctuels intermédiaires t7j uniquement (n=6) ; moyenne du triplicat de POCIS exposé lors de chaque campagne (n=6).

Molécules	Quantifié ponctuels t0, t7j et t14j (n=18)	Quantifié ponctuels t0 et t14j (n=12)	Quantifié ponctuels t7j (n=6)	Quantifié POCIS (n=6)
Acétochlore	0 %	0 %	0 %	17 %
Alachlore	0 %	0 %	0 %	50 %
Atrazine	0 %	0 %	0 %	0 %
Azoxystrobine	0 %	0 %	0 %	0 %
Carbaryl	0 %	0 %	0 %	0 %
Carbendazime	6 %	8 %	0 %	17 %
Carbofuran	0 %	0 %	0 %	0 %
Chlortoluron	0 %	0 %	0 %	0 %
Cyproconazole	0 %	0 %	0 %	0 %
DCPMU	6 %	8 %	0 %	33 %
DCPU	6 %	0 %	17 %	33 %
DEA	0 %	0 %	0 %	0 %
DET	0 %	0 %	0 %	0 %
DIA	0 %	0 %	0 %	0 %
Dimétachlore	0 %	0 %	0 %	0 %
Diméthomorphe	6 %	0 %	17 %	17 %
Diuron	11 %	8 %	17 %	83 %
Epoxiconazole	0 %	0 %	0 %	0 %
Flurtamone	0 %	0 %	0 %	0 %
Flusilazole	0 %	0 %	0 %	0 %
Hexazinone	0 %	0 %	0 %	0 %
Imidaclopride	78 %	67 %	100 %	100 %
IPPMU	0 %	0 %	0 %	0 %
IPPU	0 %	0 %	0 %	0 %
Isoproturon	0 %	0 %	0 %	0 %
Linuron	39 %	42 %	33 %	67 %
Metazachlore	0 %	0 %	0 %	0 %
Methomyl	0 %	0 %	0 %	0 %
Métolachlore	33 %	33 %	33 %	33 %
Metoxuron	0 %	0 %	0 %	0 %
Norflurazon	0 %	0 %	0 %	0 %
Norflurazon-desméthyl	0 %	0 %	0 %	0 %

Prometryn	0 %	0 %	0 %	0 %
Pirimicarb	6 %	0 %	17 %	17 %
Simazine	0 %	0 %	0 %	0 %
Tébuconazole	28 %	17 %	50 %	83 %
Glyphosate	83 %	92 %	83 %	100 %
AMPA	94 %	92 %	100 %	100 %
Terbuthylazine	0 %	0 %	0 %	0 %
Thiodicarb	0 %	0 %	0 %	0 %
Nombre de molécules quantifiées au moins 1 fois	12	9	10	14

Les limites de quantification dans les eaux ont été validées selon la norme NF T 90-210. Pour le POCIS, cette limite de quantification est déterminée différemment car dépendante des performances analytiques de l'appareil de mesure (limites de quantification instrumentale), du taux d'échantillonnage R_s (Équation 1) et du temps d'exposition (14 jours dans ce cas). Ainsi, une estimation de ces limites de quantification a été réalisée selon l'approche proposée par Poulier et al. (2014) et fournie en annexe (Tableau 10). Celles-ci varient de 1 à 10 ng.L⁻¹ mais tendent toutefois vers la médiane de 2 ng.L⁻¹ (avec un espace interquartile de 1-3 ng.L⁻¹) pour les molécules retrouvées dans les POCIS, lors des déploiements *in situ*. Par ailleurs, les valeurs différentes de zéro mais inférieures aux limites de quantification (échantillons d'eau comme POCIS) ont été remplacées par la limite de détection (LD) fixée 1/3 de la LQ.

Douze pesticides sur les 38 recherchés ont été quantifiés au moins une fois dans les POCIS et dix le sont dans les échantillons ponctuels d'eau lorsque n=18. A contrario, 26 pesticides n'ont jamais été quantifiés quelle que soit la technique d'échantillonnage.

Ce tableau met en évidence la variabilité liée à la date d'échantillonnage pour les ponctuels. En effet sur une campagne de déploiement, trois prélèvements ponctuels sont réalisés soient : à la pose (t0), une semaine après (t7j) et à la récupération (t14j). En fonction de la fréquence d'échantillonnage ponctuel choisie pour chaque campagne, des différences sont observées dans le nombre de molécules quantifiées et les taux associés. On constate que le nombre de pesticides quantifiés au moins 1 fois sur l'ensemble des campagnes décroit lors qu'on passe de n=3 à n=2 prélèvements par campagne. Si l'on compare le nombre de molécules quantifiées entre le ponctuel intermédiaire, soit 1 prélèvement pas campagne représentatif de la stratégie d'échantillonnage réalisée dans le cadre du contrôle opérationnel ou d'un suivi de réseau phyto (celui de l'Agence de l'Eau Adour Garonne, en l'occurrence), et celui obtenu à partir des POCIS exposés sur des durées de 14 jours, on remarque que cette dernière technique permet de quantifier d'avantage de composés (POCIS : 12 vs ponctuels t7j : 8). De plus, pour des substances mises en évidence dans les deux techniques d'échantillonnage, les taux de quantification sont généralement plus élevés pour le POCIS (par ex. le tébuconazole et le diuron et ses métabolites DCPMU et DCPU). Ce type de résultat est en accord avec ce qui avait été observé auparavant sur des bassins versants tels que le Trec-Canaule ou l'Auvézère ((Mazzella et al., 2015).

Suite à cette étude qualitative (nombre de substances et taux de quantification), nous avons cherché à évaluer la dispersion des concentrations mesurées dans le milieu par le biais de l'échantillonnage ponctuel. Des box-plots ont été représentées pour chaque campagne avec le triplicat de mesure dans les ponctuels d'eau (n=3 par campagne), dans le cas de l'imidaclopride (Figure 18). A cette figure, ont été ajoutées les concentrations moyennes (14 jours) dans le milieu obtenues par le préleveur automatique (trait bleu) et par les POCIS (trait orange), afin de juger de l'apport et de la complémentarité de ces trois techniques. Les figures associées à trois autres molécules (métolachlore, tébuconazole et diuron) quantifiées dans les POCIS (mais pas dans les échantillons d'eau pour l'ensemble des campagnes, contrairement à l'imidaclopride, réduisant le nombre de dates pour comparaison) sont illustrées dans la Figure 22.



Figure 18 : Moyenne (+) et dispersion des concentrations en imidaclopride mesurées par prélèvements ponctuels (n=3 par campagne), (-) concentrations moyennes obtenues par prélèvements automatiques (n=6) ; (-) concentrations moyennes obtenues par triplicat de POCIS HLB (n=6). Les traits en pointillé signifient que la concentration moyenne est inférieure à la LQ dans les eaux (préleveur) ou les POCIS-HLB.

Si l'on s'intéresse dans un premier temps aux box-plots tracées pour les données ponctuelles, on remarque des profils de contamination différents en fonction de la molécule et des campagnes. Par exemple, l'imidaclopride a été quantifiée dans toutes les campagnes dans des proportions plus ou moins importantes (entre 1/3 de LQ, soit \leq 3,3 ng.L⁻¹, et 32 ng.L⁻¹). En revanche, pour le métolachlore, la quantification a été possible seulement pour les deux premières campagnes (Tableau 5 et Figure 22). Les box-plot mettent évidence la variabilité des données entre les trois ponctuels d'une même campagne. En effet, l'allure générale de la « boite » permet de voir la dispersion des données entre elles. Plus cette boite est étendue plus cela signifie que la dispersion est grande entre les trois ponctuels. Par exemple pour l'imidaclopride, les données enregistrées pour le triplicat de la campagne 6 semblent plus dispersées que celles obtenues pour la campagne 4 (respectivement valeurs interquartiles Q1_{C6}-Q3_{C6} = 16-24 ng.L⁻¹ et Q1_{C4}-Q3_{C4} = 23-25 ng.L⁻¹).



Figure 19 : Moyenne (+) et dispersion des concentrations en AMPA et glyphosate mesurées par prélèvements ponctuels (n=3 par campagne), (-) concentrations moyennes obtenues par prélèvements automatiques (n=6) ; (-) concentrations moyennes obtenues par triplicat de POCIS -MIP (n=6). Les traits en pointillé signifient que la concentration moyenne est inférieure à la LQ dans les eaux (préleveur) ou les POCIS-MIP

Les résultats obtenus sur le POCIS-MIP pour l'AMPA et le glyphosate suivent les mêmes tendances et montrent de fortes variabilités entre les 3 mesures ponctuelles par campagne. Si pour l'AMPA, la concordance entre ponctuels, prélèvements intégrés automatisés et POCIS est très bonne, de plus fortes différences sont en revanche notées pour les campagnes 2 et 4. Pour

la campagne 2, les mesures ponctuelles divergent des deux autres modes d'échantillonnage ce qui laisse supposer la survenance d'un pic de pollution non pris en compte par les prélèvements ponctuels hebdomadaires. Ceci est corroboré par le fait que seule la molécule de glyphosate semble impactée. Pour la campagne 4, l'échantillonnage passif diverge des deux autres modes d'échantillonnage et uniquement pour le glyphosate. En l'état des connaissances quant au POCIS-MIP, pour lequel il existe encore peu d'application et donc de données acquises *in situ*, aucune hypothèse ne permet d'interpréter cet écart.

Si l'on compare maintenant les trois techniques d'échantillonnage, on remarque que si une molécule est quantifiée dans le ponctuel, alors elle l'est forcément dans l'intégré et le POCIS, ce qui confirme les premières remarques réalisées sur le Tableau 5, pour ce qui est du POCIS. A l'inverse, une molécule peut être quantifiée dans le POCIS et/ou l'intégré sans forcément l'être dans le ponctuel (par exemple cas du diuron, campagne 4 et 6 - Figure 22). Ce type d'observation généralisée aux quatre molécules présentées, permet de confirmer les apports d'informations liées au déploiement des POCIS en comparaison de l'échantillonnage ponctuel. En effet, le POCIS permet de quantifier des molécules présentes à l'état d'ultra-traces dans l'eau.

Enfin, le Tableau 6 permet de montrer que sur cette année d'étude des concentrations mesurées qui s'avèrent nettement inférieures aux valeurs de PNEC (Predicted No Effect Concentration) pour ces quatre molécules.

		Concentrations moyennes annuelles (ng.L ⁻¹)	Concentrations médianes annuelles (ng.L ⁻¹)	PNEC (ng.L ⁻¹) ^c
	Ponctuels	18	22	
Imidaclopride	Intégrés [▶]	14	16	200
	POCIS ^b	12	13	
	Ponctuels ^a	6	3	
Diuron	Intégrés [▶]	6	3	200
	POCIS ^b	10	7	
	Ponctuels	6	3	
Métolachlore	Intégrés [▶]	10	2	6700
	POCIS ^b	8	1	
	Ponctuels	7	8	
Tébuconazole	Intégrés [,]	12	3	10000
	POCIS ^{<i>b</i>}	10	7	
	Ponctuels	81	64	
Glyphosate	Intégrés [▶]	195	94	28000
	POCIS ^b	345	181	
	Ponctuels	1305	1240	
AMPA	Intégrés [▶]	958	1151	80000
	POCIS ^b	2179	2096	

Tableau 6 : Concentrations moyennes annuelles estimées sur l'année 2016 à partir des prélèvements actifs ponctuels ou intégrés, puis POCIS (HLB ou MIP).

^a n=18 mesures par an.

^b n=6 mesures par an.

^cwww.ineris.fr

Estimation de la variabilité temporelle dans le cas de l'imidaclopride

Les données présentées dans la Figure 18 permettent également d'étudier la variabilité des concentrations estimées dans le milieu avec ces différentes techniques d'échantillonnage. Comme mentionné précédemment (Équation 8), cette variabilité totale est dépendante de deux facteurs : la variabilité liée l'échantillonnage et celle liée à l'analyse.

Afin d'estimer la part relative de l'échantillonnage et de l'analyse au sein de la variabilité totale, nous avons employé l'approche proposée précédemment par Ort et al. (2010a) quant à l'étude de la variabilité liée au mode et à la fréquence d'échantillonnage, pour des résidus pharmaceutiques dans des effluents de station d'épuration. Dans notre cas, les données issues respectivement des POCIS et des ponctuels ont été normalisées par rapport aux données obtenues via l'échantillonnage automatisé (intégrés) considérée comme valeur de référence. Lorsque la valeur normalisée tend vers 1 pour une campagne donnée, cela signifie que les concentrations sur cette période sont proches entre la technique d'échantillonnage considérée (ponctuel ou POCIS) et la valeur de référence. Cette étape de normalisation a été réalisée avec les données acquises pour l'imidaclopride, puisque cette molécule est la seule à avoir été quantifiée sur toutes les campagnes et pour les trois techniques (Tableau 5).

Pour les ponctuels, la normalisation a été effectuée à partir de la considération de 3 scénarios liés à la variabilité des 3 prélèvements d'eau réalisés à t0, t7j et t14j observable avec les boxplot de la Figure 18, à savoir :

- Normalisation ponctuels/intégré avec le premier quartile représentant 25 % des données ponctuelles les plus basses mesurées à chaque campagne (Figure 18 a),
- Puis, le troisième quartile représentant 25 % des données ponctuelles les plus hautes mesurées à chaque campagne (Figure 18 b),
- Et enfin la médiane des données ponctuelles obtenue à chaque campagne (Figure 18 c).

Cette démarche a été adoptée afin de ne pas traiter seulement des cas particuliers issus de choix arbitraires, par rapport aux 3 dates de prélèvements ponctuels possibles durant chaque campagne. Pour les POCIS, la moyenne du triplicat déployé durant chacune des 6 campagnes a été calculée.

La normalisation des données avec la moyenne fournie par les prélèvements intégrés nous permet de déterminer l'incertitude totale propre aux prélèvements ponctuels d'eau ou aux POCIS. Par la suite, connaissant l'incertitude liée à l'étape globale d'analyse pour chacune de ces méthodes, considérée comme la répétabilité lors de l'extraction et analyse pour les ponctuels ou du triplicat de POCIS exposé simultanément à chaque date, il est possible de déterminer la part liée à l'échantillonnage associée à la reproductibilité temporelle pour les ponctuels mais aussi le biais potentiellement lié aux conditions environnementales (notamment vitesse du courant) pour le POCIS-HLB (Li et al., 2010; Mazzella et al., 2016).



Figure 20 : Détermination de la variabilité temporelle entre les différentes techniques d'échantillonnage avec a : 1^{er} quartile, b : 3^{ème} quartile, c : médiane associés aux 3 prélèvements ponctuels réalisés lors des 6 campagnes. Chaque courbe représente les concentrations (ponctuelles ou POCIS) normalisées par rapport aux données intégrées du préleveur automatique, pour chacune des 6 campagnes. * indique une différence significative des populations de valeurs normalisées (p=0,05), par rapport à la référence=1.

La Figure 20 permet de déterminer et d'observer la dispersion totale propre à ces deux techniques d'échantillonnage, au cours des 6 campagnes. Plus les valeurs normalisées sont dispersés entre elles, plus l'incertitude totale est importante. Graphiquement, il est déjà possible de voir que l'incertitude totale correspondant à l'échantillonnage passif (POCIS) semble être du même ordre de grandeur que celle liée à l'échantillonnage ponctuel pour les 3 scénarios.

Un test non paramétrique de Kruskal-Wallis (p-value de 0,05) a été ensuite réalisé afin de mettre en évidence des différences significatives entre la référence et les rapports calculés (ponctuels/intégrés et POCIS/intégrés), ce qui revient à déterminer si les distributions des valeurs normalisées, pour les prélèvements ponctuels ou les POCIS, sont réparties de façon homogène autour de la valeur de 1 associée à la référence. Ce test montre une différence significative seulement pour les rapports ponctuels/intégrés correspondant au troisième quartile des concentrations ponctuelles (Figure 20 b), ce qui indiquerait une surestimation significative de la concentration moyenne annuelle dans ce cas.

La détermination de l'incertitude totale correspond au calcul du coefficient de variation (%) pour les n=6 valeurs normalisées ponctuels/intégrés et POCIS/intégrés. Par la suite, l'application de l'Équation 9 a permis de déduire l'incertitude liée à l'étape d'échantillonnage, connaissant celle liée à la répétabilité analytique ou d'exposition de triplicats de POCIS. L'histogramme ci-dessous (Figure 21) permet de montrer les proportions que représentent chacune de ces incertitudes pour les deux techniques. La même démarche a été appliquée aux données des deux autres scénarios. Les coefficients de variation ainsi obtenus sont regroupés dans le Tableau 7. La mesure fournie par les prélèvements intégrés constitue la valeur de référence, les données temporelles étant centrées réduites, seule la répétabilité liée au traitement des échantillons apparait dans ce cas (Ort et al., 2010a).



Figure 21 : Histogrammes représentant les coefficients de variation total, de répétabilité et de l'échantillonnage dans le temps pour les trois techniques d'échantillonnage pour le scénario ponctuels 1^{er} quartile.

Le Tableau 7 permet de montrer que la variabilité temporelle de l'échantillonnage ponctuel est très différente en fonction du choix des échantillons pour le retraitement des données. Pour les deux techniques (ponctuel et POCIS) évaluées, l'incertitude totale est en majeur partie expliquée par l'incertitude liée à l'étape d'échantillonnage.

		% CV (total)	% CV (analyse)	% CV (échantillonnage)
	Ponctuels	49	21	44
1° quartile	POCIS	58	32	48
3 ^{ème} quartile	Ponctuels	25	21	14
	POCIS	58	32	48
Médiane	Ponctuels	50	21	45
	POCIS	58	32	48

Tableau 7 : Coefficients de variation total, liés à la répétabilité et à la reproductibilité pour les ponctuels (1er quartile, 3ème quartile et médiane) et pour la moyenne des triplicats de POCIS de chaque campagne (n=6).

Pour la concentration moyenne annuelle dérivant des POCIS exposés lors de chaque campagne, l'incertitude totale est de 58 %. En considérant un facteur d'élargissement k=2, on constate que l'on a un intervalle de confiance comparable à celui proposé par Poulier et al. (2014). On peut également noter que l'incertitude totale pour le POCIS (58 %) est du même ordre de variabilité que pour les ponctuels selon les 3 scénarios (49, 25 et 50 %). Aussi, lorsqu'on déduit la variabilité lié à l'étape d'échantillonnage, on constate pour les ponctuels que celle-ci varie entre 14 %, cas où on considère uniquement les données du 3^{ème} quartile, et 44-45 % pour concentrations inférieures ou égales à la médiane, soit au moins 50 % des cas possibles lors de prélèvements ponctuels réalisés durant les 6 campagnes. Comme indiqué précédemment (Équation 10), cette variabilité peut provenir de l'hétérogénéité temporelle (incertitude primaire) tout comme l'étape de transport et de conservation avant analyse (incertitude secondaire). Pour le POCIS, on obtient une variabilité de 48 % qui pourrait être davantage attribuée au biais d'un facteur 2 noté dans la littérature à propos des taux d'échantillonnage, en fonction des conditions du milieu, notamment l'hydrodynamisme (Harman et al., 2012; Morin et al., 2012).

Comparaison des concentrations en pesticides estimées par TSP et POCIS

Dans le but de comparer les concentrations en pesticides dans le milieu obtenues avec deux techniques d'échantillonnage passif déployées simultanément, la Figure 22 été complétée avec les données acquises pour les tiges silicone polaires (TSP), en plus de celles issues des POCIS. Trois molécules ont été quantifiées dans ces 2 outils : le diuron, le métolachlore et le tébuconazole.





Figure 22 : Moyenne (+) et dispersion des concentrations en tébuconazole, métolachlore et diuron mesurées par prélèvements ponctuels (n=3 par campagne), (-) concentrations moyennes obtenues par prélèvements automatiques (n=6) ; (-) concentrations moyennes obtenues par triplicat de POCIS (n=6) ; (-) concentrations obtenues par TSP sur chaque semaine (n=12). Les traits en pointillé signifient que la concentration moyenne est inférieure à la LQ dans les eaux (préleveur), les POCIS ou les TSP.

Pour ces trois molécules, les concentrations obtenues avec les TSP suivent les mêmes tendances que celles obtenues avec les POCIS, ainsi que les techniques d'échantillonnage actif (ponctuels et intégrés hebdomadaires). Dans certains cas, les TSP sont les seules à permettre une quantification (exemple du tébuconazole ou du diuron pendant la campagne n°1, Figure 22). Les limites de quantification obtenues avec les TSP sont plus basses que celles obtenues avec le POCIS. En effet, comme mentionné précédemment, les limites de quantification du POCIS ont été estimées entre 1 et 6 ng.L⁻¹ (Tableau 10), tandis que celles des TSP sont fixées respectivement à 0,34 ng.L⁻¹, 0,06 ng.L⁻¹, 2,25 ng.L⁻¹ pour le tébuconazole, le métolachlore et le diuron.

De plus, graphiquement, on constate pour la majorité des campagnes que les concentrations hebdomadaires estimées avec les TSP pour ces trois molécules encadrent la donnée POCIS obtenue sur deux semaines d'exposition et demeurent généralement du même ordre de grandeur.



Figure 23 : Régression linéaire entre les concentrations estimées par les TSP (moyennes sur 2 semaines) et les concentrations estimées par les POCIS lors des mêmes campagnes - Cas du tébuconazole

Dans le but de montrer s'il y a une corrélation entre les données acquises avec ces deux techniques, des corrélations ont été réalisées avec en abscisse les données POCIS et en ordonnée les données TSP moyennes pour le tébuconazole et le diuron (le métolachlore n'ayant été quantifié avec les 2 techniques que pour 2 campagnes, ce qui est insuffisant pour ce type d'approche comparative). La Figure 23 montre une corrélation linéaire entre TSP et POCIS pour le tébuconazole, aussi on peut constater une pente d'environ 2,6 \pm 0,13, ce qui pourrait indiquer une plus grande réactivité de la TSP par rapport au POCIS, vis-à-vis du courant, en raison de l'absence de membrane sur l'outil (Martin, 2016).



Figure 24 : Régression linéaire (a) et quadratique (b) entre les concentrations estimées par les TSP et les concentrations estimées par les POCIS lors des mêmes campagnes - Cas du diuron

Pour le diuron, la Figure 24 montre qu'une régression non linéaire semble davantage expliquer la corrélation entre les données TSP et POCIS. On peut d'ailleurs noter, en dérivant à l'origine (Figure 24 b), de nouveau une pente d'environ 2,4 pour les campagnes C1, C3, C4 et C6, soit un résultat similaire à ce que l'on a pu observer auparavant pour le tébuconazole. Seule la campagne C2 se différencie avec un ratio plus faible de 1,1. Au vu des vitesses de courant a priori comparables pour l'ensemble de ces campagnes (Figure 6), il est possible que d'autres facteurs environnementaux interviennent comme un effet de la température ou encore de la matière organique qui peuvent affecter différemment les taux d'échantillonnage du POCIS et des outils constitués de polymères tels que le silicone (Mazzella et al., 2016). Des études comparatives entre ces 2 outils pourraient être approfondies et envisagées ultérieurement afin de mieux documenter et conforter ces premiers résultats obtenus *in situ*.

3.2 SUIVI DE PICS DE CONTAMINATION PAR LES PESTICIDES HYDROPHOBES ET MÉTAUX LORS DE CRUES

Suivi de la contamination en pesticides par TS et TSP, comparée aux prélèvements actifs d'eau

Les périodes de déploiement des TS et TSP ont été de 10 jours avant l'évènement et 4 jours pendant l'évènement pour s'adapter au mieux à la réactivité des outils (Martin et al., 2015).

Seize pesticides parmi les 23 recherchés (cf. liste en annexe) ont été quantifiés dans au moins un échantillonneur passif TS ou TSP. Tous les fongicides ont été retrouvés. Sept pesticides n'ont jamais été retrouvés dans les prélèvements (actifs ou passifs). Ce sont 4 herbicides non appliqués actuellement en vignobles (chlortoluron, isoproturon, linuron et acétochlore) et 3 insecticides (chlorfenvinphos, chlorpyriphos méthyl et fénitrothion) dont la période d'application est plus tardive dans la saison.

Pesticides	Quantifié dans l'eau (n=15)	Quantifié dans TS/TSP (n=12)	Pesticides	Quantifié dans l'eau (n=15)	Quantifié dans TS/TSP (n=12)
Simazine	93 %	100 %	Boscalide	100 %	100 %
Norflurazon	100 %	100 %	Azoxystrobine	20 %	100 %
Diuron	60 %	100 %	Diméthomorphe	67 %	100 %
Chlortoluron	0	0	Procymidone	20 %	50 %
Isoproturon	0	0	Tébuconazole	93 %	100 %
Atrazine	60 %	100 %	Spiroxamine	60 %	100 %
Linuron	0	0	Fénitrothion	0	0
Métolachlore	60 %	75 %	Chlorfenvinphos	0	0
Acétochlore	7 %	0	Chlorpyriphos méthyl	0	0
Diflufénicanil	27 %	100 %	Chlorpyriphos éthyle	0	25 %
3-(3,4-dichlorophényl)-1 méthylurée - DCPMU	53 %	50 % ^a			

Tableau 8 : Taux de quantification des pesticides dans les différents échantillons (15 eaux ou 12 passifs) avant et pendant la crue.

3,4-dichloroar	niline	0	0
Norflurazon (NFZD)	desméthyl	100 %	50 % ^b

^a Uniquement TSP.

^b Uniquement TS.

Pour illustrer les résultats obtenus, nous avons choisi de classer les principaux pesticides quantifiés en 3 groupes :

- les pesticides autorisés et quantifiés à la fois dans les échantillons d'eau et dans les échantillonneurs passifs, avec des niveaux de concentrations supérieurs aux limites de quantification et variables en fonction du débit (boscalide, diflufénicanil, diméthomorphe, métolachlore, spiroxamine, tébuconazole),
- (2) les pesticides actuellement interdits d'utilisation et leurs métabolites respectifs (diuron, DCPMU, norflurazon, NFZD),
- (3) les pesticides présents à faible concentration quantifiés seulement dans les échantillonneurs passifs (chlorpyriphos éthyle).

Pour le premier groupe de pesticides, nous présentons sur la Figure 25 les concentrations en diméthomorphe et spiroxamine dans les échantillonneurs passifs TS et TSP, dans les échantillons d'eau ponctuels et dans les prélèvements d'eau automatisés pendant la crue (composites, fractionnés individuels et moyennés).





Figure 25 : concentrations en diméthomorphe et en spiroxamine obtenues par les différentes techniques d'échantillonnage.

On relève, avec tous les types de prélèvements, une augmentation de concentrations pendant l'épisode de crue. Les échantillonneurs passifs TS et TSP sont donc très réactifs aux fortes variations de concentrations. Pour la spiroxamine, présente à faible concentration (<10 ng/L), on note une bonne corrélation entre toutes les mesures. La variation de concentrations en diméthomorphe est plus forte pendant la crue et on observe donc, logiquement une plus forte variabilité dans les mesures de concentrations (prélèvements actifs ou passifs).

Les niveaux de concentrations en diuron et norflurazon, les 2 pesticides actuellement interdits les plus retrouvés dans l'eau de l'Ardières, sont présentés sur la

Figure 26. Dans le cas des pesticides rémanents dans le milieu, les échantillonneurs passifs TS et TSP permettent de mettre en évidence, de manière simplifiée par rapport aux préleveurs automatisés des variations rapides de concentrations dans la rivière lors de périodes de crue.





Figure 26 : concentrations en diuron et en norflurazon obtenues par les différentes techniques d'échantillonnage

Le chlorpyriphos éthyl (insecticide utilisé en viticulture à faible dose) est seulement détecté et quantifié dans les TS pendant la crue, ce qui met en exergue la plus forte capacité de ces outils à accumuler des pesticides présents à l'état d'ultra traces dans l'eau.

Suivi de la contamination par les métaux

En raison d'une contamination historique en Cu et en As sur le bassin versant de l'Ardières, liée à l'utilisation passée et actuelle de fongicides, nous avons souhaité suivre ces deux éléments lors d'un pic de crue sur ce site.

Pour Cu, l'épisode de crue se caractérise par une augmentation nette des concentrations dissoutes, atteignant plus de 20 μ g.L⁻¹ dans les échantillons obtenus par prélèvement fractionné (Figure 27). Ces concentrations sont près de 6 fois supérieures aux concentrations obtenues par prélèvement ponctuel en niveau de base (~3 μ g.L⁻¹). Le prélèvement automatique moyenné sur la période de crue semble avoir intégré cette augmentation avec une concentration de 7.4 μ g.L⁻¹, mais qui prend en compte une période importante de décrue. Pour les résultats obtenus par DGT, nous notons que les concentrations sont très en dessous (0.55 μ g.L⁻¹) des concentrations ponctuelles en régime de base (3 μ g.L⁻¹). C'est également le cas pour la période de crue, puisque la concentration DGT augmente jusqu'à une valeur de seulement 2.10 μ g.L⁻¹. Ce résultat témoigne de la faible labilité du Cu dans les eaux de rivières, puisque la majorité des espèces du Cu sont complexées par la matière organique dissoute (acides humiques et fulviques), ne permettant pas au Cu de passer au travers de l'hydrogel de la DGT.



Figure 27 : Débits et concentrations en Cu sur l'Ardières lors de la crue d'avril 2016.

Pour As, les concentrations obtenues par prélèvement fractionné montrent également une forte augmentation lors du pic de crue, avec des concentrations atteignant plus de 20 μ g.L⁻¹, alors que les concentrations en régime de base étaient proches de 10 μ g.L⁻¹ (Figure 28). Le prélèvement automatique moyenné lors de la crue/décrue montre une augmentation en As atteignant près de 11.3 μ g.L⁻¹, ce qui reflète l'intégration de cette augmentation très rapide des concentrations pendant un laps de temps restreint. Les concentrations en As obtenues par DGT présentent des niveaux environ 2 fois plus faibles (3.61 μ g.L⁻¹) que les concentrations dissoutes obtenues par prélèvement ponctuel et une très faible augmentation (à 5.97 μ g.L⁻¹) des concentrations lors de la période de déploiement incluant la période de crue et de décrue. Ce résultat suggère, comme pour le Cu, mais dans un degré moindre, qu'une fraction non négligeable de l'As ne diffuse pas au travers de la DGT en raison d'une probable complexation avec des macromolécules inorganiques et/ou organiques.

Que ce soit pour Cu ou pour As, nous constatons que la tendance à l'augmentation entre la période d'étiage et de crue, est décelable via l'approche DGT et par l'approche demandant un effort d'échantillonnage intégré dans le temps (préleveur automatique). Seuls les niveaux de concentrations ne sont pas les mêmes, en raison d'une fraction échantillonnée qui diffère via l'utilisation de DGT (« sous-échantillonnage » de la fraction dissoute = fraction labile).



Figure 28 : Débits et concentrations en As sur l'Ardières lors de la crue d'avril 2016.

3.3 SUIVI DE LA DYNAMIQUE ET REMOBILISATION DE MÉTAUX DANS LE CADRE D'OPÉRATION DE CHASSES DE BARRAGE

Impact de l'évènement de chasse hydro-sédimentaire sur les concetrations métalliques dissoutes

Le suivi des concentrations ponctuelles en métaux dissous avec une fréquence d'acquisition élevée nous a permis d'obtenir un profil détaillé de l'évolution des concentrations en 3 points du Rhône. Ces résultats nous ont permis de dégager 2 groupes d'éléments métalliques :

- Un groupe d'éléments (Cr, Cu, Cd, Zn, Fe et Pb) présentant une relative stabilité des concentrations ou ne présentant pas de tendance temporelle entre les périodes de préchasse, post-chasse et de chasse.
- Un groupe d'éléments (Cr, Cu, Cd, Zn, Fe et Pb) présentant une augmentation des concentrations pendant l'évènement avec des concentrations multipliées jusqu'à 22 fois (e.g. Mn au site de Seyssel, Figure 30).

Pour le premier groupe d'éléments, l'exemple des profils dissous ponctuels en Cu et en Pb permet de montrer cette relative stabilité des concentrations sur les 3 périodes d'échantillonnage et les 3 sites étudiés (Figure 29). Ainsi, nous notons des concentrations assez faibles, avec des concentrations fluctuant entre 0.23 et 3.43 μ g.L⁻¹ pour le Cu et entre 0.01 et 0.18 μ g.L⁻¹ pour Pb.



Figure 29 : Distribution des concentrations dissoutes ponctuelles et des concentrations-DGT lors de l'évènement de chasse hydro-sédimentaire aux sites de Pougny, Seyssel et Jons pour Cu et Pb.

Pour les éléments présentant une augmentation des concentrations dissoutes lors de l'évènement hydro-sédimentaire, nous avons pris comme exemple les ca de l'As et du Mn (Figure 30). Pour As, nous notons des concentrations dissoutes très similaires et relativement stables sur les 3 sites avant le déclenchement de l'évènement, avec des concentrations comprises entre 0.31 et 1.12 μ g.L⁻¹ à Pougny, entre 0.37 et 1.12 μ g.L⁻¹ à Seyssel et entre 0.33 et 0.68 μ g.L⁻¹ à Jons. Dès l'augmentation de la charge en MES lors de la chasse, nous notons une augmentation importante des concentrations en As dissous, atteignant 8.30 μ g.L⁻¹ à Pougny, 7.87 μ g.L⁻¹ à Seyssel et 3.75 μ g.L⁻¹ à Jons. Nous notons ainsi une influence sur les concentrations dissoutes en As qui est détectable jusqu'au site de Jons, 200 km en aval. Suite à la fermeture des barrages, nous constatons une baisse rapide des concentrations en As qui se stabilisent aux concentrations initialement mesurées avant l'évènement, autour de 1 μ g.L⁻¹. Pour Mn, le comportement est similaire à As sur les sites de Pougny et de Seyssel, alors que les concentrations sont stables sur le site de Jons (1.02 à2.93 μ g.L⁻¹ pendant toute la période du suivi). Nous avons ainsi noté des

concentrations initiales en Mn dissous de 3.79 μ g.L⁻¹ à Pougny et de 3.92 μ g.L⁻¹ à Seyssel alors que les concentrations ont atteint 10.5 et 88.0 μ g.L⁻¹ lors de l'évènement de chasse. Ce comportement commun à As, Mn mais également à Co et Ni reflète probablement l'influence de la remobilisation de ces éléments présents dans l'eau interstitielle des sédiments et/ou à leur relargage depuis la phase particulaire en lien avec la ré-oxygénation du sédiment anoxique. Ce comportement a déjà été reporté pour ces éléments (Frémion et al., 2016), qui sont sensibles aux changements de conditions redox, jouant ainsi fortement sur leur partition entre la phase dissoute et particulaire.

Figure 30 : Distribution des concentrations dissoutes ponctuelles et des concentrations-DGT lors de l'évènement de chasse hydro-sédimentaire aux sites de Pougny, Seyssel et Jons pour As et Mn.

Comparaison entre la concentration moyenne dissoute ponctuelle et la concentration intégrée dans le temps par l'outil DGT

Afin de comparer les concentrations intégrées dans le temps obtenues par l'outil DGT avec les concentrations ponctuelles dissoutes, nous avons calculé des concentrations ponctuelles dissoutes moyennes pondérées par le temps, et ce pour les 3 périodes d'exposition des DGT (Figure 29, Figure 30). Afin de comparer rigoureusement les deux approches, nous avons comparé ces moyennes en prenant en compte l'écart-type associé à cette mesure (Figure 31, Figure 32). Cet écart type reflète la variabilité obtenue pour les échantillons ponctuels au cours de chacune des 3 périodes, alors que l'écart type issu des données DGT reflète la variabilité liée à l'erreur sur chacun des triplicats. Lorsque l'erreur relative standard (RSD) était supérieure à 50% pour les DGT, nous avons fait le choix de ne pas reporter la donnée, considérant qu'elle n'était pas valide.

Pour le Cu, nous constatons que les données obtenues via l'outil DGT sont systématiquement inférieures aux données dissoutes ponctuelles (Figure 31). Ces différences sont souvent marquées par des écarts-types qui ne se recouvrent pas entre les deux approches. A titre d'exemple, lors de la période précédant la chasse, les concentrations en Cu obtenues par DGT sont très inférieures (20 à 33 fois moins) aux données ponctuelles sur les 3 sites. Ce résultat n'est pas surprenant puisque plusieurs études ont montré que les données obtenues par DGT pour le Cu ne reflétaient qu'une petite fraction de la fraction totale dissoute en Cu (Tusseau-Vuillemin et al., 2004). En effet, le Cu est un élément qui présente une forte affinité pour la matière organique dissoute (e.g. acides humiques et fulviques), formant alors des complexes ne traversant pas l'hydrogel de l'outil lors de la période d'échantillonnage. La mesure obtenue pour le Cu représente ainsi la fraction labile, à savoir préférentiellement les formes libres et les complexes inorganiques Cu. Pendant cet évènement, bien qu'aucune tendance temporelle n'ait été mise en avant par les prélèvements ponctuels, les mesures ponctuelles ont permis de reporter des concentrations en Cu comprise entre 0.47 et 2.25 µg.L⁻¹ alors que l'outil DGT a permis de reporter des concentrations bien inférieures et comprises entre 0.053 et 0.81 µg.L⁻¹. Pour Pb, bien que certains points DGT n'aient pas pu être reportés en raison de RSD supérieurs à 50%, nous notons que les concentrations obtenues sont généralement en adéquation avec celles obtenues par échantillonnage ponctuel. Quelques cas montrent des non recouvrement des écarts types entre les deux approches, mais l'ensemble des résultats montrent des concentrations qui varient à de faibles niveaux et sur une plage restreinte 0.011 et 0.173 µg.L⁻¹.

Figure 31 : Comparaison entre la moyenne des concentrations dissoutes ponctuelles pondérées par le temps et les concentrations obtenues par les DGT, pour les 3 périodes de déploiement et sur les sites de Pougny (bleu), Seyssel (rouge) et Jons (vert) pour Cu et Pb.

Pour As et Mn, 2 éléments qui ont montré une tendance à l'augmentation pendant la chasse, nous notons que la tendance temporelle est également reflétée par l'outil DGT (Figure 32). De plus, les concentrations moyennes sont proches avec des écarts-type qui se retrouvent systématiquement entre les deux approches. Nous notons toutefois une différence pour As lors de la chasse au site de Jons avec une valeur ponctuelle plus de 3 fois supérieure à celle obtenue par l'outil DGT, ainsi qu'une valeur DGT 5 fois supérieure à celle obtenu par prélèvement ponctuel pour Mn sur le site de Jons après la chasse.

Figure 32 : Comparaison entre la moyenne des concentrations dissoutes ponctuelles pondérées par le temps et les concentrations obtenues par les DGT, pour les 3 périodes de déploiement et sur les sites de Pougny (bleu), Seyssel (rouge) et Jons (vert) pour As et Mn.

4. <u>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</u>

Des POCIS-HLB et MIP ont été exposés dans la Jalle de Blanquefort durant 6 campagnes de 2 semaines chacune, correspondant à la fréquence d'échantillonnage réalisée dans le cadre du RCO de l'AEAG. La comparaison entre les données issues des POCIS HLB et MIP a mis en évidence la fréquence accrue de détection de pesticides, par rapport à des prélèvements ponctuels, notamment lorsque ceux-ci sont réalisés 1 seule fois par campagne, soulignant ainsi l'apport de l'intégration temporelle et l'abaissement des limites quantification opérés par ces dispositifs. Par ailleurs, dans le cas de l'imidaclopride, nous avons pu observer une dispersion d'environ 50 %, autour de la concentration annuelle estimée, quelle que soit la technique d'échantillonnage considérée. Dans le cas des prélèvements ponctuels, il a été montré que cette dispersion proviendrait majoritairement de l'étape de prélèvement, les incertitudes liées à l'étape d'analyse apparaissant comme secondaires. Pour ce qui est du POCIS-HLB, la dispersion des données serait davantage liée au biais généralement constaté d'un facteur 2 du taux d'échantillonnage, induit par les conditions rencontrées in situ, notamment la vitesse du courant. Il conviendrait donc par la suite de réduire l'impact de ce paramètre avec des approches basées sur l'ajout d'un compartiment diffusif supplémentaire (par ex. hydrogel utilisé dans les DGT, à l'instar de l'échantillonnage 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).

D'autre part, les outils du type tiges silicone et tiges silicone polaire ont été déployés lors d'un épisode de crue de 4 jours sur le bassin versant viticole de l'Ardières en avril 2016. Les fréquences de quantification des pesticides sont apparues également plus élevées avec les échantillonneurs passifs qu'avec les prélèvements d'eau, en particulier pour les fongicides. Les concentrations moyennes en pesticides déterminées par ces outils ont été comparées à celles obtenues par des techniques de prélèvements actifs d'eau (ponctuels, composites moyennés ou fractionnés) pendant la même période. Les échantillonneurs passifs permettent d'obtenir des niveaux de concentrations moyens reflétant bien les niveaux de contamination lors des épisodes de crue, et ce de manière simplifiée par rapport aux préleveurs automatiques.

Cette étude a par ailleurs permis de comparer les données issues des POCIS-HLB et le TSP pour ce qui est de l'échantillonnage de quelques pesticides polaires (diuron et tébuconazole) dans les eaux de la Jalle de Blanquefort. Il apparaitrait une réactivité/sensibilité plus élevée, d'un facteur 2 environ, de la TSP par rapport au POCIS-HLB. Toutefois, d'autres travaux seraient à réaliser afin de déterminer notamment la durée de la période intégrative pour chacun de ces 2 outils, lors de co-déploiements *in situ*, avec différents pesticides plus ou moins polaires et contextes hydrodynamiques.

5. <u>RÉFÉRENCES</u>

Allan, I.J., Mills, G.A., Vrana, B., Knutsson, J., Holmberg, A., Guigues, N., Laschi, S., Fouillac, A.-M., Greenwood, R., 2006. Strategic monitoring for the European Water Framework Directive. Trends in Analytical Chemistry, 25, 704-715.

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, 1-7.

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 & Technology 51, 2536-2537.

Frémion, F., Courtin-Nomade, A., Bordas, F., Lenain, J.F., Jugé, P., Kestens, T., Mourier, B., 2016. Impact of sediments resuspension on metal solubilization and water quality during recurrent reservoir sluicing management. Sci. Total Environ. 562, 201-215.

Harman, C., Allan, I.J., Vermeirssen, E.L.M., 2012. Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler—a critical review. Environmental Toxicology and Chemistry 31, 2724-2738.

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, 2461-2469.

Lissalde, S., Mazzella, N., Fauvelle, V., Delmas, F., Mazellier, P., Legube, B., 2011. Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches. J. Chromatogr. A 1218, 1492-1502.

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

Martin, A., 2016. Développement de matériaux innovants à base d'élastomère de silicone pour l'échantillonnage passif de pesticides dans les eaux de surface et de subsurface. THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON, p. 334.

Martin, A., Jolivet, A., Margoum, C., 2015. Calibration et application d'un échantillonneur passif à base d'élastomère de silicone pour les pesticides dans les milieux aquatiques. Rapport Aquaref - Irstea, p. 77.

Martin, A., Margoum, C., Coquery, M., Randon, J., 2016a. Combination of sorption properties of polydimethylsiloxane and solid-phase extraction sorbents in a single composite material for the passive sampling of polar and apolar pesticides in water. J. Sep. Sci. 39, 3990-3997.

Martin, A., Margoum, C., Randon, J., Coquery, M., 2016b. Silicone rubber selection for passive sampling of pesticides in water. Talanta 160, 306-313.

Mazzella, N., Assoumani, A., Byers, H., Le Dréau, M., Martin, C., Margoum, C., 2016. Evaluation expérimentale de la robustesse des étalonnages d'échantillonneurs passifs POCIS et passive SBSE pour les pesticides, Aquaref- Irstea. p. 56.

Mazzella, N., Coquery, M., Miège, C., Berho, C., Ghestem, J.-P., Togola, A., Gonzalez, J.-L., Tixier, C., Lardy-Fontan, S., 2011. Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. Rapport Aquaref. p. 80.

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

Mazzella, N., Poulier, G., Lissalde, S., Charriau, A., Buzier, R., Delmas, F., Guibaud, G., 2015. Etude de la contamination en pesticides et en éléments traces métalliques des bassins versants du Trec et de l'Auvézère : application de l'échantillonnage intégratif passif. Rapport final (synthèse campagnes 2012-2014). p. 136.

Miège, C., Mazzella, N., Schiavone, S., Dabrin, A., Berho, C., Ghestem, J.-P., Gonzalez, C., Gonzalez, J.-L., Lalere, B., Lardy-Fontan, S., Lepot, B., Munaron, D., Tixier, C., Togola, A., Coquery, M., 2012. An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters. TrAC Trends in Analytical Chemistry 36, 128-143.

Morin, N., Miège, C., Coquery, M., Randon, J., 2012. Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments. TrAC Trends in Analytical Chemistry 36, 144-175.

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.

Novic, A.J., O'Brien, D.S., 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 & Technology.

Ort, C., Lawrence, M.G., Reungoat, J., Mueller, J.F., 2010a. Sampling for PPCPs in Wastewater Systems: Comparison of Different Sampling Modes and Optimization Strategies. Environmental Science & Technology 44, 6289-6296.

Ort, C., Lawrence, M.G., Rieckermann, J., Joss, A., 2010b. Sampling for Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) and Illicit Drugs in Wastewater Systems: Are Your Conclusions Valid? A Critical Review. Environmental Science & Technology 44, 6024-6035.

Poulier, G., Lissalde, S., Charriau, A., Buzier, R., Delmas, F., Gery, K., Moreira, A., Guibaud, G., Mazzella, N., 2014. Can POCIS be used in Water Framework Directive (2000/60/EC) monitoring networks? A study focusing on pesticides in a French agricultural watershed. Sci Total Environ 497-498, 282-292.

Puzio, K., Claude, B., Amalric, L., Berho, C., Grellet, E., Bayoudh, S., Nehmé, R., Morin, P., 2014. Molecularly imprinted polymer dedicated to the extraction of glyphosate in natural waters. Journal of Chromatography A 1361, 1-8.

Rabiet, M., Margoum, C., Gouy, V., Carluer, N., Coquery, M., 2008. Transfert des pesticides et métaux dans un petit bassin versant viticole. Etude préliminaire de l'influence des conditions hydrologiques sur le transport de ces contaminants, Ingénieries EAT, numéro spécial Azote, phosphore et pesticides. Stratégies et perspectives de réduction des flux. Ingénieries - EAT, 65-75.

Togola, A., Berho, C., 2015. ntégration des pics de pollution par les échantillonneurs passifs -Rapport AQUAREF. p. 28.

Tusseau-Vuillemin, M.H., Gilbin, R., Bakkaus, E., Garric, J., 2004. Performance of diffusion gradient in thin films to evaluate the toxic fraction of copper to Daphnia magna. Environ. Toxicol. Chem. 23, 2154-2161.

6. ANNEXES

Tableau 9 : Les 23 pesticides recherchés sur le site de l'Ardières listés par famille et par log K_{ow} croissant.

Pesticides	Famille	Log Kow	Pesticides	Famille	Log Kow
Simazine	Herbicide	2,3	Boscalide	Fongicide	2,5
Norflurazon		2,4	Azoxystrobine		2,5
Diuron		2,5	Diméthomorphe		2,7
Chlortoluron		2,5	Procymidone		3,3
Isoproturon		2,5	Tébuconazole		3,7
Atrazine		2,7	Spiroxamine		5,5
Linuron		3,0	Fénitrothion	Insecticide	3,3
Métolachlore		3,4	Chlorfenvinphos		3,8
Acétochlore		4,1	Chlorpyriphos méthyl		4,0
Diflufénicanil		4,2	Chlorpyriphos éthyl		4,7
3-(3,4-dichlorophényl)-1 méthylurée	Herbicide métabolite				
3,4-dichloroaniline					
Norflurazon desméthyl					

Molécules	IQ (ng.POCIS ⁻¹)	R _s (L.j ⁻¹)	t (j)	LQ _{POCIS} (ng.L ⁻¹)
Acétochlore	0,5	333	14	1
Alachlore	0,5	345	14	1
Atrazine	0,5	283	14	1
Azoxystrobine	1	336	14	2
Carbaryl	0,5	169	14	2
Carbendazime	2	304	14	5
Carbofuran	0,5	425	14	1
Chlortoluron	0,5	341	14	1
Cyproconazole	1	316	14	2
DCPMU	2	356	14	4
DCPU	2	400	14	4
DEA	1	305	14	2
DET	1	290	14	2
DIA	2	149	14	10
Dimétachlore	0,5	292	14	1
Diméthomorphe	1	395	14	2
Diuron	2	234	14	6
Epoxiconazole	2	404	14	4
Flurtamone	0,5	360	14	1
Flusilazole	0,5	437	14	1
Hexazinone	1	288	14	2
Imidaclopride	1	290	14	2
IPPMU	1	349	14	2
IPPU	2	362	14	4
Isoproturon	1	316	14	2
Linuron	1	306	14	2
Metazachlore	0,5	289	14	1
Methomyl	1	300	14	2
Métolachlore	2	338	14	4
Metoxuron	1	274	14	3
Norflurazon	1	285	14	3
Norflurazon-desméthyl	1	284	14	3
Prometryn	1	260	14	3
Pirimicarb	0,5	285	14	1
Simazine	1	281	14	3
Tébuconazole	0,5	351	14	1
Terbuthylazine	1	488	14	1
Thiodicarb	0,5	168	14	2
Médiane		315,5		2
Moyenne		305,5		3

Tableau 10 : Listes des pesticides polaires (hors glyphosate et AMPA) recherchés au niveau de la Jalle de Blanquefort, limites de quantification instrumentales et POCIS HLB en fonction du Rs de chaque composé et une exposition de 14 jours.

Paramètre	périodes	Valeurs min-max
Température de l'eau (°C)		17,6 - 22,1 (moy = 19,4)
Température de l'air (°C)		15,6 - 26,4 (moy = 18,9)
Vitesse du courant (cm/s)		1 - 4 (n = 3)
pH in situ	01/06 au 15/06/2016	6,64 - 7,61 (n = 3)
Conductivité in situ (µS/cm)		329 - 381 (n = 3)
COD (mg/L)		7,31 - 8,96 (n = 3)
MES (mg/L)		8,7 - 12,3 (n=3)

Tableau 11 : Données physico-chimiques de caractérisation du milieu d'exposition sur la Jalle de Blanquefort en fonction des campagnes

Paramètre	périodes	Valeurs min-max
Température de l'eau (°C)		20,2 - 23,3 (moy = 21,9)
Température de l'air (°C)		14,6 - 27,5 (moy = 20,5)
Vitesse du courant (cm/s)		1 - 5 (n = 3)
pH in situ	27/07 au 10/08/2016	7,26 - 7,53 (n = 3)
Conductivité in situ (µS/cm)	4	424 - 441 (n = 3)
COD (mg/L)		6,8 - 7,33 (n = 3)
MES (mg/L)		2,5 - 12,2 (n=3)

Paramètre	périodes	Valeurs min-max
Température de l'eau (°C)		17,6 - 24,0 (moy = 20,9)
Température de l'air (°C)		13,9 - 27,9 (moy = 20,1)
Vitesse du courant (cm/s)		0 - 9 (n = 3)
pH in situ	07/09 au 21/09/2016	7,21 - 7,71 (n = 3)
Conductivité in situ (μ S/cm)		464 - 564 (n = 3)
COD (mg/L)		6,04 - 6,84 (n = 3)
MES (mg/L)		2,0 - 3,8 (n=3)

Paramètre	périodes	Valeurs min-max	
Température de l'eau (°C)		13,5 - 14,5 (moy = 14,1)	
Température de l'air (°C)		5,9 - 23,9 (moy = 13,4)	
Vitesse du courant (cm/s)		0 (n = 3)	
pH in situ	10/10 au 24/10/2016	6,78 - 7,04 (n = 3)	
Conductivité in situ (μ S/cm)		507 - 548 (n = 3)	
COD (mg/L)		5,70 - 5,93 (n = 3)	
MES (mg/L)		1,5 - 5,6 (n=3)	

Paramètre	périodes	Valeurs min-max
Température de l'eau (°C)		8,0 - 11,2 (moy = 9,7)
Température de l'air (°C)		0,4 - 23,0 (moy = 8,3)
Vitesse du courant (cm/s)		0 - 10 (n = 3)
pH in situ	23/11 au 07/12/2016	6,96 - 7,44 (n = 3)
Conductivité in situ (μ S/cm)		458 - 508 (n = 3)
COD (mg/L)		5,95 - 7,01 (n = 3)
MES (mg/L)		2,9 - 95,6 (n=3)