



**HAL**  
open science

# Comparaison de différentes techniques d'échantillonnage afin d'appréhender la dynamique in situ de la contamination des pesticides : intérêt de l'échantillonnage passif et intégratif

S. Yark

## ► To cite this version:

S. Yark. Comparaison de différentes techniques d'échantillonnage afin d'appréhender la dynamique in situ de la contamination des pesticides : intérêt de l'échantillonnage passif et intégratif. Sciences de l'environnement. 2015. hal-02601428

**HAL Id: hal-02601428**

**<https://hal.inrae.fr/hal-02601428v1>**

Submitted on 16 May 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Comparaison de différentes techniques d'échantillonnage afin d'appréhender la dynamique *in situ* de la contamination des pesticides

*Intérêt de l'échantillonnage passif et intégratif*



***Rapport de stage Master II Ecotoxicologie et Chimie de l'Environnement (EXCE)***

***YARK Sirina***

***Laboratoire de Chimie des eaux, Equipe CARMA, Unité EABX, Irstea Bordeaux***

***Sous la direction de Nicolas MAZZELLA***

***Tuteur universitaire : Jérôme CACHOT***

# Résumé

---

La croissance de la population française a entraîné une augmentation de l'usage des pesticides organiques de synthèse, favorisée par le développement de la chimie pendant la guerre. Les molécules rejetées se retrouvent dans les différents compartiments de l'environnement. Dans les milieux aquatiques on les retrouve de l'ordre du  $\text{ng.L}^{-1}$  au  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

La Directive Cadre sur l'eau (DCE, Directive 2000/60/CE) a été mise en place dans les années 2000 afin de garantir le bon état chimique et écologique des masses d'eau d'ici 2015. Pour ce faire, des réseaux de surveillance sont mis en place par différents acteurs tels les Agences de l'eau.

Les méthodes d'échantillonnage des Agences de l'eau consiste à prélever et analyser annuellement une certaine quantité d'eau. La question de la représentativité de cette technique d'échantillonnage se pose alors, étant donné que la contamination des milieux peut être très variable au cours du temps. C'est dans ce sens que depuis les années 2000, des outils d'échantillonnage passif ont été mis au point afin d'avoir un suivi de la contamination intégré dans le temps et à moindre coût.

Des campagnes d'échantillonnage ont été réalisées sur le Trec (un affluent de la Garonne, situé près de Marmande) depuis 2012 dans le but de comparer les résultats obtenus via les échantillonnages ponctuels effectués par l'Agence de l'eau Adour-Garonne (AEAG) et les POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler). Il a été mis en évidence une courbe de contamination classique des cours d'eau, c'est-à-dire des pics de contaminations au printemps pouvant être expliquées par les traitements effectués par les agriculteurs sur le bassin versant de la rivière, mais également par des phénomènes de ruissellement. Il a été systématiquement retrouvé de l'atrazine (interdite depuis 2003) et ses produits de dégradation (Déséthylatrazine « DEA » et Déisopropylatrazine DIA), du métolachlore (molécule retrouvée en plus grande quantité, utilisée pour le désherbage du maïs). La campagne d'avril 2015 a permis de mettre également en évidence la flurtamone, utilisée pour le désherbage du blé et du tournesol.

L'échantillonnage moyenné (prélèvement automatique de  $2 \times 500$  mL d'eau par jour, pendant une semaine) a également été mis en place lors de la campagne d'avril 2015, afin de mettre en évidence l'aspect intégratif. Il a pu être remarqué une plus grande variabilité temporelle avec l'échantillonnage ponctuel, qu'avec les échantillonnages moyennés et les POCIS.

# Abstract

---

The growth of the French population since Second World War led to an increase in the use of organic synthetic pesticides, favored by the development of chemistry during the war. The molecules released are found in the various environmental compartments (air, soil and water). In aquatic environments, pesticides concentrations range  $\text{ng.L}^{-1}$  to  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

The Water Framework Directive (WFD, Directive 2000/60 / EC) was carry out in the 2000s to ensure the good chemical and ecological status of water bodies by 2015. To reach this objective, monitoring networks are set up by different actors such as the Water Agencies.

Sampling Methods of Water Agencies is to collect and analyze annually a four to twelve water samples. The question of the representativeness of this sampling technique arises, since environmental contamination can vary over time. It is in this sense that since the 2000s, the passive sampling tools were developed in order to have an integrated monitoring of contamination in time and low cost.

Sampling campaigns were carried out on the Trec (a tributary of the Garonne near Marmande) since 2012 in order to compare the results obtained through spot sampling carried out by the Water Agency Adour-Garonne (AEAG) and POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler). It was revealed a classic curve contamination of rivers. Indeed, the contamination peaks in the spring can be explained by the processing performed by farmers in the watershed of the river but also by runoff phenomena. It has been consistently found atrazine (banned since 2003) and its degradation products (desethylatrazin "DEA" and Déisopropylatrazine DIA), metolachlor (molecule found in greater quantities, used for weeding maize). The April 2015 campaign also helped to highlight flurtamone, used for wheat and sunflower weeding).

The averaged sampling (automatic sampling 2 \* 500 mL of water a day, for a week) was also set up during the April 2015 campaign to highlight the integrative appearance. It has been noticed greater temporal variability with spot sampling than with averaged and POCIS sampling.

# Remerciements

---

Je souhaite en premier lieu à remercier Nicolas Mazzella pour m'avoir permis d'effectuer ce stage au sein du laboratoire de chimie des eaux à l'Irstea. Je le remercie également pour sa disponibilité, son encadrement et ses conseils avisés. Je n'oublie pas mon tuteur universitaire Jérôme Cachot pour sa disponibilité, merci de vous être assuré du bon déroulement du stage

Je remercie l'Agence de l'Eau Adour-Garonne (AEAG) pour l'apport des financements nécessaires à la mise en place de ce stage.

Je remercie tout particulièrement Aurélie Moreira, Caroline Martin, Mélissa Eon et Kewin Gery pour leurs encadrements, leurs nombreux conseils et leurs suivis tout au long de ces cinq mois de stage. Merci pour votre bonne humeur, cela a été un plaisir de passer ces derniers mois en votre compagnie. Merci Melissa pour m'avoir supporté dans ton bureau dans les pires moments, merci pour les petites attentions et les encouragements qui m'ont été d'une grande aide ce dernier mois.

Je remercie également Jean-Claude Grégoire, Sylvia Moreira, Gwilherm Jan pour leurs disponibilités et leurs implications lors des campagnes sur le terrain.

Merci à Sebastien Boutry pour les chocolats surprises, ces attentions mes sont allées droit au cœur.

Merci à Lamis Yahia-Cherif et Marion Bernard avec qui j'ai non seulement partagé des fous rires, mais aussi des connaissances durant mon séjour au laboratoire. Merci pour les viennoiseries et les gâteaux.

Mes pensées vont également à tous les autres stagiaires de l'Irstea (Maen, Manon, Jade, Evane, Claire, Vanille et Hélène).

Merci à tous ceux qui ont de près ou de loin, contribué au bon déroulement de mon stage de fin d'études (je pense à Nina Dagens, Julie Gueguen et Nathalie Coquille). Ce stage a été très enrichissant aussi bien du point de vue personnel, humain que scientifique. J'ai pu mettre en pratique mes connaissances théoriques acquises au cours de ma formation, principalement en chimie analytique. J'ai également pu acquérir beaucoup de nouvelles compétences, que ce soit en termes de manipulation qu'en termes de connaissances théoriques.

Enfin, je tiens sincèrement à exprimer ma satisfaction d'avoir pu travailler dans de bonnes conditions matérielles et un environnement agréable.

Merci à tous.

# Sommaire

---

Résumé.....	2
Abstract .....	3
Remerciements.....	4
Sommaire .....	5
Présentation du laboratoire.....	7
Liste des figures .....	9
Liste des tableaux.....	10
Liste des abréviations.....	11
I. Introduction.....	1
II. Analyse bibliographique .....	3
1. Généralités sur les pesticides .....	3
a. Définition et différentes familles de pesticides .....	3
b. De leurs fabrications et usages... ..	6
c. ... à leur devenir dans l'environnement are .....	7
d. Cas des pesticides dans les milieux aquatiques .....	8
2. Les échantillonneurs passifs.....	11
a. Généralités sur les échantillonneurs passifs .....	11
b. Cas du Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) .....	12
III. Matériels & méthodes .....	15
1. Présentation du site d'échantillonnage.....	15
2. Planification de la campagne d'avril 2015.....	17
3. Traitement des échantillons .....	18
a. Solid Phase Extraction (SPE).....	18
b. Les POCIS .....	18

c. Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (HPLC-ESI-MS/MS).....	18
IV. Résultats de stage .....	20
1. Comparaison échantillonnage ponctuel/échantillonnage passif .....	20
2. Test de stabilité des composés étudiés dans les flacons en Polypropylène (PP) .....	23
3. Résultats de la campagne .....	26
a. Paramètres physico-chimiques .....	26
b. Résultats des échantillonnages ponctuels et moyennés des eaux du Trec .....	28
c. Résultats obtenus avec les POCIS .....	29
d. Synthèse des résultats eaux et POCIS pour le métolachlore, l'atrazine et la flurtamone	32
Hygiène & sécurité.....	36
Références bibliographiques .....	37
Annexes.....	39
1. Paramètres physico-chimiques de l'étang de Gazinet.....	39
2. Préparation des échantillonneurs passifs.....	39
a. Dopage de l'adsorbant.....	39
b. Montage des POCIS .....	39
c. Démontage des POCIS et récupération de la phase Oasis HLB .....	40
d. Elution des POCIS .....	40
3. Protocole de la SPE (Solid Phase Extraction).....	40
a. Conditionnement des cartouches.....	40
b. Ajout des échantillons.....	41
c. Rinçage des cartouches .....	41
d. Elution des cartouches .....	41

# Présentation du laboratoire

---

L'Irstea (institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture) est un établissement public à caractère scientifique et technologique (EPST). Il a été créé en 1981 sous le nom de CEMAGREF, le changement de nom ayant été effectué en 2012. On y compte neuf centres de recherche répartis en France métropolitaine (Figure 1)



Figure 1 : Répartition des centres Irstea en France

Le centre de recherche de Bordeaux est localisé sur le site principal de Cestas – Gazinet. Ses activités de recherche portent sur 2 domaines principaux : la gestion de l'eau et du fonctionnement des milieux aquatiques et l'interface entre eau et gestion des territoires. Il est constitué de deux unités de recherche :

- ♣ ETBX : Environnement, Territoires et Infrastructures
- ♣ EABX : Ecosystèmes Aquatiques et Changement Globaux

Mon stage effectué à l'Irstea s'est déroulé dans l'unité de recherche EABX, plus particulièrement dans l'équipe **CARMA** (Contaminants Anthropiques et Réponses des Milieux Aquatiques). Cette dernière effectue des travaux de recherche visant à caractériser le fonctionnement et les réponses des communautés végétales aquatiques (phytobenthos, macrophytes et phytoplancton) sous l'influence de diverses catégories d'altérations anthropiques (Figure 2).



# ORGANIGRAMME UNITÉ DE RECHERCHE ÉCOSYSTÈMES AQUATIQUES ET CHANGEMENTS GLOBAUX

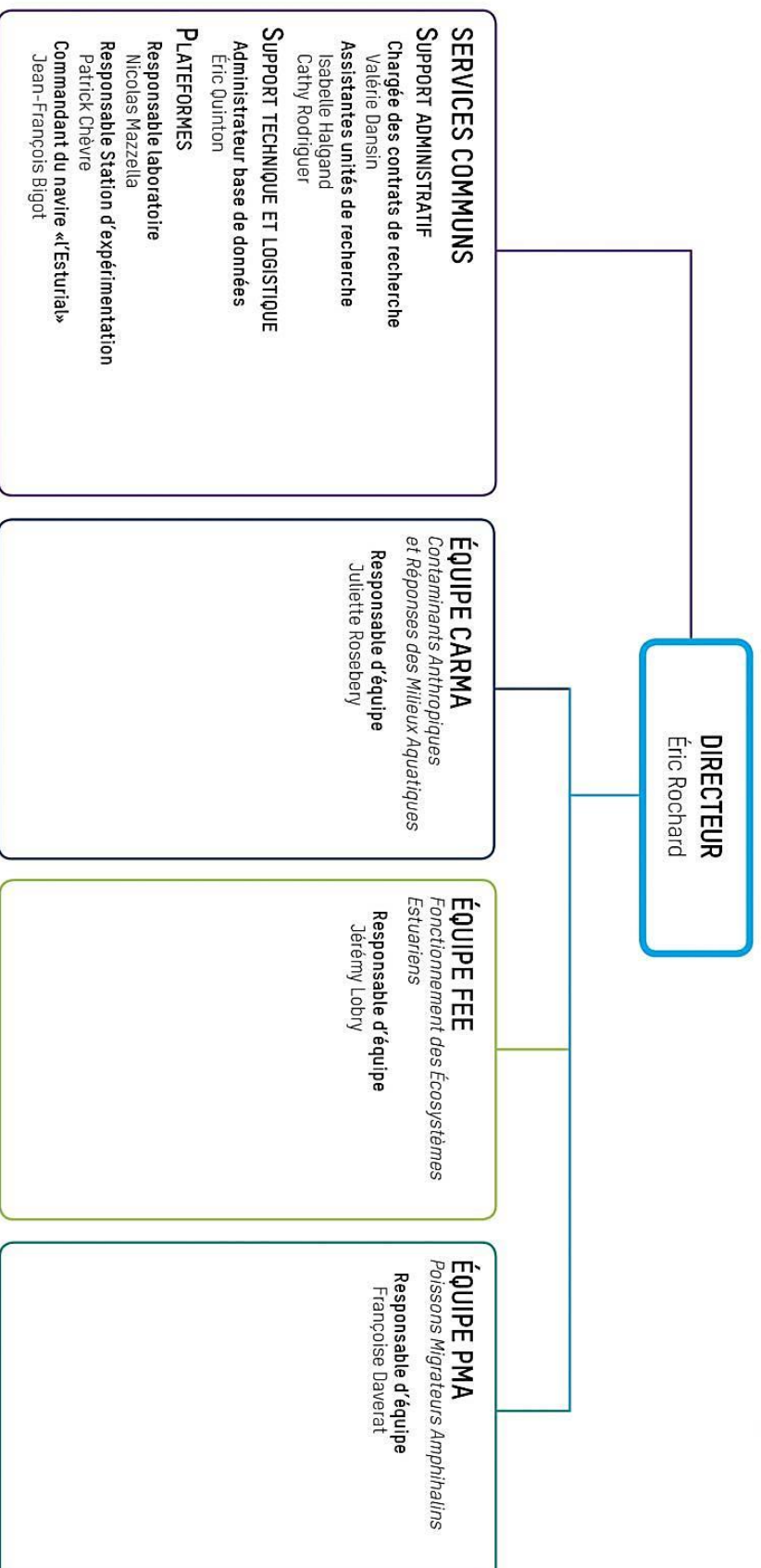


Figure 2 : Organigramme de l'unité de recherche EABX

# Liste des figures

---

Figure 1 : Répartition des centres Irstea en France .....	7
Figure 2 : Organigramme de l'unité de recherche EABX .....	8
Figure 3 : Les six grands bassins hydrographiques français .....	2
Figure 4 : Chronologie d'apparition des différentes familles de pesticides (en gris, substance active représentant la famille) [7] .....	6
Figure 5 : Tonnages de substances actives vendues en France entre 1998 et 2011 .....	7
Figure 6 : Devenir des pesticides dans l'environnement .....	8
Figure 7: Etat écologique et chimique des masses d'eau de surface en France en 2013.....	8
Figure 8 : Nombre de pesticides quantifiés dans les cours d'eau en 2012 .....	9
Figure 9 : Concentration totale en pesticides dans les cours d'eau en 2012.....	10
Figure 10 : Les pesticides les plus quantifiés dans les cours d'eau de métropole en 2012 .....	11
Figure 11 : Diffusion dans les différents compartiments d'un échantillonneur passif [19] .....	11
Figure 12 : Domaines d'application des échantillonneurs passifs pour les composés organiques [18] .....	12
Figure 13 : (a) Représentation d'un POCIS [20]; (b) Structure moléculaire de la phase Oasis HLB (www.waters.com) .....	13
Figure 14 : Cinétique théorique d'accumulation d'un composé organique polaire dissous au sein d'un POCIS .....	13
Figure 15 : Localisation du site d'échantillonnage.....	16
Figure 16 : Occupation des sols (Chambre d'agriculture du Lot-et-Garonne) .....	16
Figure 17 : Schéma de la mise en place des cagettes de POCIS sur le terrain .....	17
Figure 18 : Principe de la SPE .....	18
Figure 19 : Chromatographie liquide (gauche) et spectromètre de masse (droite).....	19
Figure 20 : Fonctionnement du spectromètre de masse en tandem .....	20
Figure 21 : Courbes de température et précipitations à Agen en Mai 2014 (Source : Infoclimat) ...	21
Figure 22 : Comparaison entre des données POCIS et Agence de l'eau pour le Trec (2014).....	22
Figure 23 : Courbes de température et précipitation du mois d'avril 2015 (Source : Infoclimat) ....	27
Figure 24 : Comparaison des différents types d'échantillonnage pour le métolachlore (valeurs moyennes avec $S_{total}$ ).....	30
Figure 25 : Comparaison des différents types d'échantillonnage pour l'atrazine, la DEA et la DIA .	31
Figure 26 : Comparaison des différents types d'échantillonnage pour le flurtamone.....	31
Figure 27 : Concentrations de métolachlore via les prélèvements ponctuels, intégrés et les POCIS	32
Figure 28 : Concentration d'atrazine via les prélèvements ponctuels, intégrés et les POCIS .....	33

Figure 29 : Concentrations de flurtamone via les prélèvements ponctuels, intégrés et les POCIS ...	33
Figure 30 : Bonnes pratiques à adopter contre les Troubles Musculo-Squelettique.....	36
Figure 31 : Liste et caractéristiques des pesticides .....	42

## Liste des tableaux

---

Tableau 1 : Planning de pose et de récupération des cagettes de POCIS .....	17
Tableau 2 : Caractéristiques de la chromatographie liquide .....	19
Tableau 3 : Concentrations des pesticides suite au test de stabilité pour le blanc étang .....	23
Tableau 4 : Concentrations des pesticides suite au test de stabilité pour l'étang dopé .....	24
Tableau 5 : Concentrations des pesticides suite au test de stabilité pour l'Evian dopé.....	25
Tableau 6 : Tableau récapitulatif du pH, conductivité et température.....	26
Tableau 7 : Matières en suspension (fractions organique et minérale).....	26
Tableau 8 : Carbone organique dissous .....	27
Tableau 9 : Vitesse du courant.....	27
Tableau 10 : Tableau récapitulatif des résultats des prélèvements ponctuels et intégrés .....	28
Tableau 11 : Tableau récapitulatif des moyennes mensuelles et écart-types selon les méthodes d'échantillonnage.....	29
Tableau 12 : Carbone organique dissous dans l'étang de Gazinet .....	39
Tableau 13 : pH, conductivité et MES de l'étang de Gazinet .....	39

# Liste des abréviations

---

AEAG : Agence de l'Eau Adour Garonne

AMPA: Acide aminométhylphosphonique

$C_W$  : Concentration en composé de l'eau ( $\text{g.L}^{-1}$ )

$C_S(t)$  : Concentration en composé accumulé par la phase en fonction du temps ( $\text{g.g}^{-1}$ )

$C_{\text{PRCF}}$  : Concentration du PRC dans l'échantillonneur en fin d'exposition

DCE : Directive Cadre sur l'Eau

DCPMU : 1-(3,4-dichlorophenyl)-3-methyl urea

DCPU: 3,4 Dichlorophényl-méthyl-urée

DEA: Déséthylatrazine

DET: Déséthylterbuthylazine

DIA: Déisoprpopylatrazine

HLB: Hydrophilic Lipophilic Balance

HPLC ESI-MS/MS: High Performance Liquid Chromatography / Electrospray Source Interface / Tandem Mass Spectrometry

IPPMU: 1-(4-isopropylphenyl)-3-methyl urée

IPPU: 1-(4-isopropyl phenyl) urea

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

UIPP : Union des Industriels de la Protection des Plantes

$k_{E \text{ IN SITU}}$  : Vitesse de désorption du PRC dans le milieu échantillonné

$k_{E \text{ CAL}}$  : Vitesse de désorption théorique du PRC

$K_U$  : Constante d'accumulation ( $\text{L.g}^{-1}.\text{j}^{-1}$ )

LQ: Limite de Quantification

MES : Matières en Suspension

$M_S(t)$  : Masse en composé accumulé par la phase en fonction du temps ( $\text{g.j}^{-1}$ )

NQE : Norme de Qualité Environnementale

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

NQE-MA : Norme de Qualité Environnementale – Moyenne Annuelle

PES: PolyEther Sulfone

POCIS: Polar Organic Chemical Integrative Sampler

PP: PolyPropylène

PRC: Composé de Performance et de Référence

PTFE: Polytetrafluoroéthylène

$R_s \text{ in situ}$  ou  $k_u \text{ in situ}$  : Taux d'échantillonnage *in situ*

SOeS: Service de l'Observatoire et des Statistiques

SPE: Solid Phase Extraction

SRM: Selective Reaction Monitoring

TWAC : Time Weighted Average Concentration

LOG  $K_{OW}$ : Coefficient de partage octanol-eau

t : Temps en jours (j)

# I. Introduction

Après la seconde guerre mondiale, la population française a connu un essor considérable [1]. Pour assurer l'autosuffisance alimentaire de cette population sans cesse croissante, la modernisation des pratiques agricoles s'avérait indispensable. Cette modernisation fut favorisée par le développement de la chimie organique de synthèse lors de la guerre, dans le but de mettre au point de nouvelles armes chimiques. C'est ainsi que pour augmenter les rendements de récolte, de nombreux produits phytosanitaires de synthèse ont fait leur apparition. Les pesticides organiques ont donc progressivement remplacé les pesticides minéraux tels que le cuivre et l'arsenic utilisés depuis l'antiquité pour lutter contre les ravageurs (ORP : Observatoire des Résidus de Pesticides). Peu à peu, l'agriculture intensive a pris place, au dépend de l'agriculture paysanne que connaissait la France.

L'utilisation de nouvelles substances chimiques est à l'origine de rejets importants de contaminants dans les compartiments environnementaux (air, eau et sol). Les molécules rejetées ainsi que leurs produits de dégradation (pouvant présenter des propriétés physico-chimiques différentes de leur molécule mère) sont de natures très diverses (pesticides, hydrocarbures, composés pharmaceutiques...). Pour la plupart des contaminants, le compartiment aquatique constitue le réceptacle final de la plupart des contaminants.

Depuis les années 1970, l'Europe s'est montrée de plus en plus préoccupée par la qualité de l'eau. Une série de directives établissant des objectifs de qualité pour les rivières et les lacs destinés à la production d'eau potable et à la baignade, ainsi que des normes pour l'eau potable ont été mises au point. Au milieu des années 1990, l'Europe a constaté que, bien que des progrès aient été réalisés, la politique de l'eau était encore trop fragmentée, à la fois en termes d'objectifs et de moyens [2]. C'est dans cette optique que la directive cadre sur l'eau (DCE) a été mise en place le 23 octobre 2000 (Directive 2000/60/CE) dans le but d'attendre le bon état chimique et écologique des masses d'eau d'ici 2015, sauf dérogations le reportant en 2021 ou 2027.

En France, la loi sur l'eau et les milieux aquatiques (LEMA) du 30 décembre 2006 est en charge de l'application des objectifs de la DCE. Elle définit un cadre pour la gestion et la protection des eaux par grands bassins hydrographiques (Figure 3).

Pour assurer le suivi de l'atteinte des objectifs fixés par la DCE, un programme de surveillance a été mis en place, mettant en jeu différents acteurs tels que la DREAL (Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement), les comités de bassins et les agences de l'eau. Une liste de 45 substances prioritaires (dont 18 pesticides) a été établie par la DCE [3].

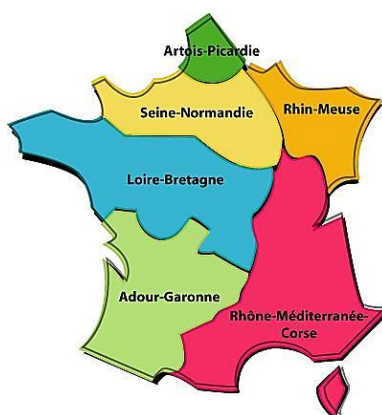


Figure 3 : Les six grands bassins hydrographiques français

(Source : [http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/france/01\\_politique\\_carte.htm](http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/france/01_politique_carte.htm))

Ces substances ainsi que leur produit de dégradation font l'objet d'une attention particulière dans le cadre du suivi. C'est ainsi que pour chaque substance, des NQE (Normes de Qualité Environnementale), c'est-à-dire des valeurs limite de concentration dans le milieu à ne pas dépasser, ont été définies. On différencie les NQE-MA (Moyenne Annuelle) des NQE-CMA (Concentration Maximale Admissible).

De nos jours, le réseau de surveillance mis en place par les Agences de l'eau consiste à prélever et analyser annuellement 4 à 12 échantillons d'eau. La question de la représentativité de cette technique d'échantillonnage peut se poser, étant donné que la contamination des milieux peut être très variable au cours du temps et sur de faibles distances [4]. De plus, il arrive que les NQE soient inférieures aux limites de détection analytique de routine, d'où la nécessité d'abaisser ces limites.

C'est dans ce sens que depuis les années 2000, des outils d'échantillonnages passifs ont été mis au point dans de nombreux domaines, permettant d'avoir un suivi de la contamination intégré dans le temps et à moindre coût. Ces nouvelles approches consistent à prélever l'échantillon en **continu et in-situ** sans apport d'énergie, fournissant ainsi une valeur moyenne de la contamination.

Dans le cadre de ce stage, des résultats acquis à l'aide de dispositifs de type Polar Organic Chemical Sampler (POCIS) ont été confrontés avec ceux obtenus lors de prélèvements ponctuels des réseaux de suivis institutionnels actuels (notamment celui de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne), l'objectif général étant de juger de l'apport de l'aspect intégratif, notamment par rapport à la dynamique temporelle de la contamination des eaux de surface par les pesticides.

Dans un premier chapitre bibliographique seront présentés des généralités sur les pesticides ainsi que les différentes méthodes d'échantillonnage de ces derniers. Dans un second chapitre seront présentés et discutés d'une part les résultats issues des campagnes précédentes (2012 à 2014), puis les résultats de la campagne menée en avril 2015.

## II. Analyse bibliographique

### 1. Généralités sur les pesticides

#### a. Définition et différentes familles de pesticides

Le terme « pesticide », dérivé du mot anglais pest (« ravageurs »), désigne toutes substances ou préparations utilisées pour la prévention, le contrôle ou l'élimination d'organismes jugés indésirables, qu'il s'agisse de plantes, d'animaux, de champignons ou de bactéries (US-EPA). Il est généralement associé à un usage agricole, domestique ou urbain (on parle alors de produits « phytopharmaceutiques ou phytosanitaires »). Mais il existe de nombreuses autres catégories d'usages tels que les désinfectants, les produits de protection (du bois, antipelliculaires, anti moisissures), les antiparasitaires (lutte contre les rongeurs, les mollusques...). Ces derniers composent la famille des « biocides ».

Les « pesticides » regroupent alors l'ensemble des produits phytosanitaires et des biocides, qu'ils soient d'origine naturelle ou de synthèse. Les formulations commerciales peuvent associer une ou plusieurs substances actives (responsables de l'effet létal ou protecteur du pesticide) à différents adjuvants (pour amélioration l'efficacité du produit).

Les produits phytosanitaires présentent une grande diversité de caractéristiques chimiques, structurales et fonctionnelles, ce qui rend leur classification assez complexe. On peut néanmoins les regrouper en fonction des organismes ciblés. On distingue alors trois catégories principales :

- ♣ **Les herbicides**, communément appelés « désherbants », destinés à limiter l'installation d'espèces végétales adventices.

- ♣ **Les fongicides** destinés à éliminer les champignons.

- ♣ **Les insecticides** destinés à tuer les insectes ou à empêcher le développement normal de leur cycle de vie.

Une autre nomenclature inspirée de l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) permet de les classer en fonction de leur groupement fonctionnel. Les plus courants sont :

- ♣ **Les organochlorés**

Ce sont les premiers pesticides synthétisés lors de la seconde guerre mondiale (Figure 4). Cette famille comprend un grand nombre de composés chimiques contenant du chlore et quelquefois d'autres éléments. Ils contrôlent les organismes nuisibles en perturbant la transmission des impulsions nerveuses par altération des canaux sodiques. Ce sont des insecticides. On y retrouve le DDT (DichloroDiphénylTrichloroéthane ; utilisé dans la lutte contre le paludisme), le lindane



(utilisé dans l'industrie du bois, la médecine humaine et vétérinaire), ou en encore la chlordécone (utilisé contre le charançon du bananier). Du fait de leur hydrophobicité, ils sont généralement très persistants dans les sols et se concentrent également dans les tissus biologiques. Des études ont également pu démontrer la bioamplification des organochlorés le long des chaînes trophiques [5]. La plupart de ces composés sont aujourd'hui interdits en raison de leur neurotoxicité et de leur persistance dans l'environnement, occasionnant des problèmes de santé publique [6].

### ♣ Les urées substituées

Les premiers brevets décrivant l'activité herbicide des urées substituées sont parus à la fin des années 40, mais c'est à partir de 1951 avec la création du monuron, que leur utilisation se généralise [7]. Ces substances sont bâties autour du motif urée ( $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$ ), substitué sur les atomes d'azote. Ce sont des herbicides utilisés aussi bien en agriculture que dans les secteurs non agricoles. Leur mode d'action consiste en l'inhibition de la photosynthèse. Le diuron, l'isoproturon ou le chlortoluron font partie de cette famille. Ils sont utilisés pour le désherbage de la vigne, des vergers et des primeurs. Ces composés sont relativement persistants dans les sols (leur demi-vie varie de un mois à un an) [8].

### ♣ Les carbamates

Ce sont des molécules dérivés de l'acide méthyl-ou diméthyl-carbamique et ayant des propriétés insecticides (carbofuran, pyrimicarbe), fongicides (carbendazime) ou herbicides (triallate). Depuis l'introduction du carbaryl en 1956 (Figure 4), plus de 50 substances actives appartenant au groupe des carbamates ont été synthétisées. Ils agissent sur le système nerveux des insectes ou nématodes cibles par une inhibition rapide de la cholinestérase. Ils sont relativement persistants dans l'environnement, le carbofuran peut par exemple persister dans les sols et dans les eaux jusqu'à un an [8].

### ♣ Les triazines

Ces molécules doivent leur nom à la présence de trois atomes d'azote dans un cycle aromatique. Ce sont des herbicides dont le mode d'action repose sur une inhibition de la photosynthèse par blocage du photosystème II. Ils peuvent être utilisés seuls ou combinés avec d'autres composés pour augmenter leur efficacité. Ils sont dits « sélectifs » car toutes les plantes n'ont pas la capacité de les métaboliser. L'atrazine est le représentant le plus connu, mais on peut également citer la simazine et la terbutylazine. Ces molécules ont été largement utilisées pour le traitement des cultures de maïs (mais aussi en viticulture), entraînant une contamination généralisée des sols et des cours d'eau. Ils sont aujourd'hui tous interdits, mais leurs produits de dégradation sont encore

déTECTÉS dans les milieux du fait de leur persistance [8]. C'est le cas du déséthyl-atrazine (DEA) ou deisopropyl-atrazine (DIA), tous deux produits de dégradation de l'atrazine.

### ♣ Les organophosphorés

Le développement des organophosphorés date du début des années 1970 (Figure 4), favorisé par l'interdiction d'utilisation des composés organochlorés. La plupart de ces molécules sont des insecticides. Ils agissent en bloquant irréversiblement l'acétylcholinestérase, essentielle aux transferts nerveux chez les insectes, les humains, ainsi que chez la plupart des animaux. Les plus courants sont le parathion, le malathion, le diméthoate, le chlorpyrifos, le diazinon, le dichlorvos et le phosmet. Les composés organophosphorés sont rapidement dégradés par le rayonnement solaire, dans l'air, et dans les sols [9]. Le fait qu'ils se dégradent facilement fait de cette famille une alternative intéressante aux pesticides organochlorés persistants, mais étant plus toxiques, ils représentent un risque pour les utilisateurs de ces composés.

### ♣ Les chloro-acétanilides

Ce sont des inhibiteurs de croissance des plantules, utilisés principalement pour lutter contre les mauvaises herbes dans les cultures de maïs et de betteraves à sucre [10]. Ils se développent vers 1975 (Figure 4), avec la commercialisation de l'alachlore, puis du métolachlore.

### ♣ Les sulfonilurées

Le premier herbicide sulfonilurée commercialisé fut le chlorsulfuron en 1981 (Figure 4). Actuellement, la famille comporte une vingtaine de molécules. Ce sont principalement des herbicides, caractérisés par une activité remarquable à des doses très réduites (10-100 fois moins que les herbicides plus anciens comme les triazines) [11]. Ce sont des herbicides de contact. Ils agissent en inhibant l'acétolactate synthétase, enzyme spécifique aux végétaux et responsable de la synthèse des acides aminés essentiels. Ce mode d'action explique la faible toxicité des sulfonilurées pour le règne animal.

### ♣ Les néonicotinoïdes

Ce sont des insecticides neurotoxiques introduits dans les cultures européennes dans les années 1990 (Figure 4). La substance active se lie aux récepteurs nicotiniques de l'acétylcholine de certains neurones du système nerveux central de l'insecte, aboutissant à une paralysie totale puis à la mort. De par leur activité systémique, les néonicotinoïdes offrent une protection prolongée, du stade de semence au stade adulte de la plante, car ils peuvent être utilisés à la fois pour le traitement du sol, l'enrobage des semences, ou la protection des parties aériennes [7]. Les plus connus sont l'imidaclopride (molécule active du Gaucho), la clothianidine (molécule active du Poncho-Mais) et le thiaméthoxam (molécule active du Cruiser). Ils ont été récemment suspectés par l'EFSA (Autorité Européenne de Sécurité des Aliments) d'être à l'origine du déclin des populations d'abeilles en

milieu agricole. Une loi a donc été votée en mars 2015 dans le but d'interdire l'utilisation de cette famille d'insecticide à partir de janvier 2016. Leur persistance dans les sols augmente leurs impacts toxiques en augmentant la durée d'exposition des organismes non ciblés [12].

### ♣ Les strobilurines

Ce sont des fongicides dérivés des strobilurines naturelles produites par certains champignons lignicoles pour se défendre contre d'autres champignons colonisateurs. La première strobilurine de synthèse fut l'azoxystrobine, commercialisée en 2000 (Figure 4) et utilisée sur les plantes de chicorée pour lutter contre le mildiou. Leur mode d'action consiste en une inhibition de l'activité des mitochondries (et donc de la respiration) et confère à la plante une protection systémique et préventive contre les champignons. Le kresoxim-méthyl fait également partie de cette famille. Leur efficacité à faible dose, associée à leur large spectre d'activité, a très vite suscité un intérêt considérable. Aujourd'hui, ces molécules doivent être utilisées en association avec d'autres molécules car des problèmes de résistances ont été soulevés [13].

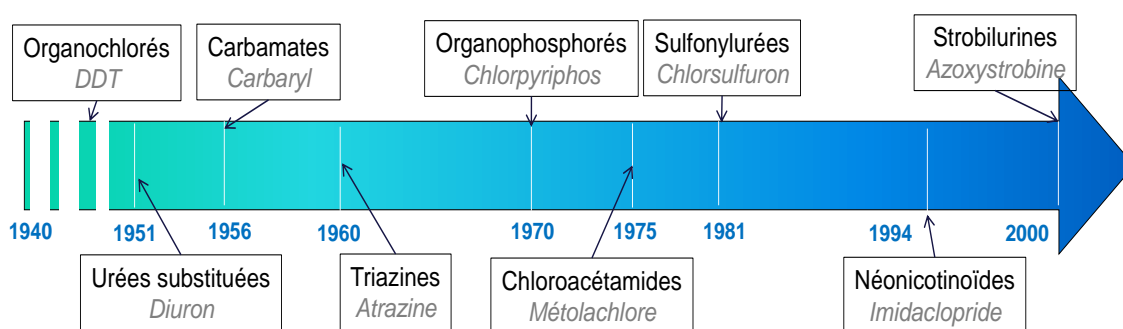


Figure 4 : Chronologie d'apparition des différentes familles de pesticides (en gris, substance active représentant la famille) [7]

### b. De leurs fabrications et usages...

Au niveau réglementaire, les pesticides sont définis selon quatre réglementations européennes distinctes : les produits phytopharmaceutiques, les biocides, les médicaments et produits à usage humain, et ceux à usage vétérinaire. La mise sur le marché des phytopharmaceutiques dépend du règlement CE 1107/2009 du parlement européen et du conseil du 21 octobre 2009 [14], tandis que celle des biocides est régie par le règlement RPB EU 528/2012 du 22 Mai 2012 [15]. L'Autorisation de Mise sur le Marché (A.M.M.) est réalisée à deux niveaux : au niveau européen pour la substance active et au niveau français pour la spécialité commerciale. A chaque spécialité commerciale correspond un numéro d'A.M.M qui figure sur l'étiquette d'emballage. L'application des produits phytosanitaires est limitée aux seuls usages pour lesquels ils ont été autorisés.

Les pesticides sont aujourd'hui utilisés partout dans le monde. La France est le premier consommateur de pesticides en Europe. On observe sur la Figure 5 une diminution des tonnages de

substances actives vendus en France de 1998 à 2011 (de **108 700** tonnes à **62 700** tonnes), la majorité de ces substances étant des produits de synthèse.

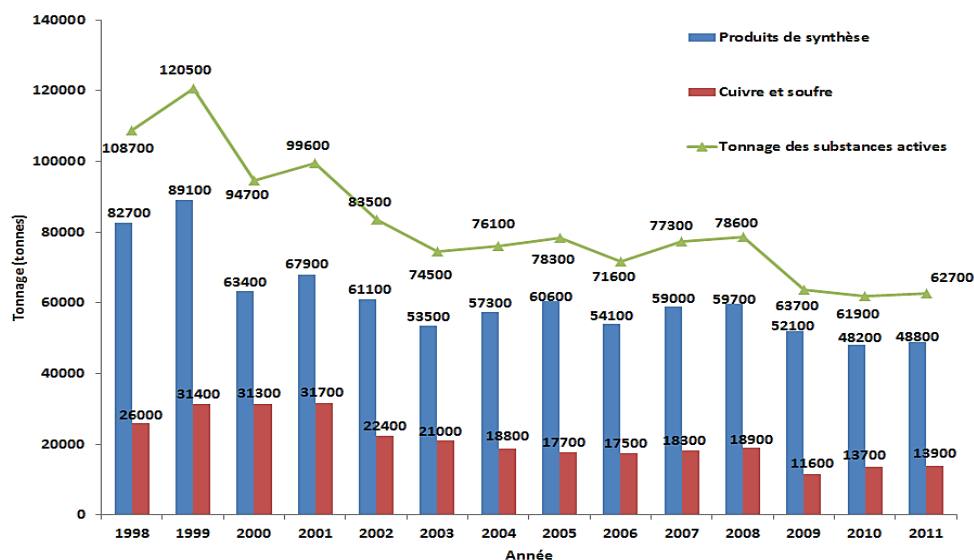


Figure 5 : Tonnages de substances actives vendues en France entre 1998 et 2011

La réduction de l'usage des pesticides est essentielle pour la durabilité des pratiques agricoles. En 2007, lors du Grenelle de l'Environnement, un engagement dans ce sens a été pris entre le gouvernement, les professionnels et les représentants de la société civile, concrétisé par les lois Grenelle 1 et 2. C'est ainsi que le plan d'action **Ecophyto 2018** a vu le jour le 10 septembre 2008. Ce plan comporte deux volets :

- ♣ la suppression progressive des 53 molécules les plus dangereuses, dont 30 d'ici fin 2008.
- ♣ la réduction de 50 % de l'usage des pesticides dans la mesure du possible dans un délai inférieur à 10 ans.

Aujourd'hui, ce plan est en révision car les objectifs sont difficilement atteignables. Le délai va donc être reporté jusqu'en 2025

### c. ... à leur devenir dans l'environnement

Les pesticides sont généralement appliqués sous forme liquide sur les cultures et les sols. Lors de l'épandage, une grande partie du produit n'atteint pas l'organisme cible. Par exemple, sur une surface inclinée, le **ruissellement** des eaux de pluies peut entraîner le pesticide loin de sa cible, ce qui peut alors entraîner la contamination des cours d'eaux environnants. Des phénomènes de **volatilisation** sont également possible lors de l'application du produit. Les composés volatilisé

peuvent alors subir une **dégradation photochimique**, ou encore être entraîné dans des processus de chimie atmosphérique (Figure 6).

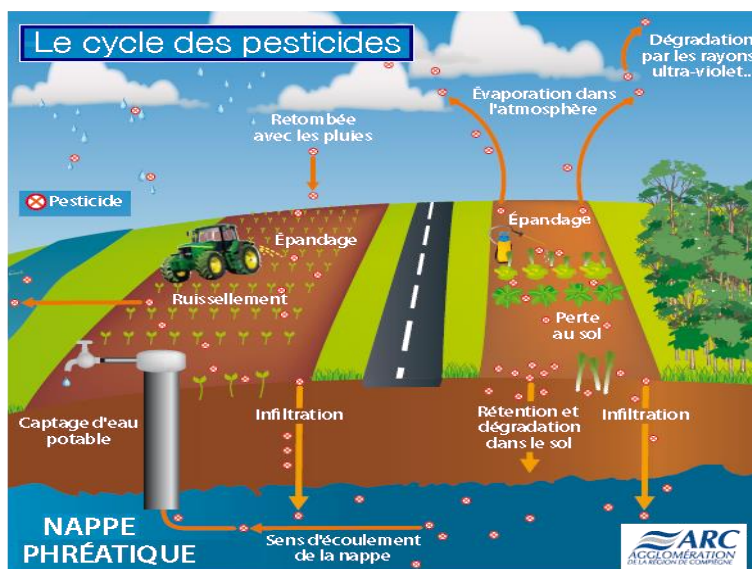


Figure 6 : Devenir des pesticides dans l'environnement

(Source : <http://pesticides.igepac.over-blog.com/article-les-pesticides-dans-nos-assiettes-les-enfants-d-abord-62310968.html>)

Dès que les pesticides ont atteint le sol ou la plante, ils commencent à disparaître : ils sont **dégradés** ou sont **dispersés**. Les matières actives peuvent s'**infiltrer** dans les sols (où elles peuvent être **retenues** ou **dégradées chimiquement** ou par les **microorganismes**) et atteindre les eaux souterraines [16].

#### d. Cas des pesticides dans les milieux aquatiques

En 2013, 43,7 % des masses d'eau de surface étaient considérés comme en bon état écologique selon les critères de la DCE, contre 55 % en mauvais/médiocre/moyen état.

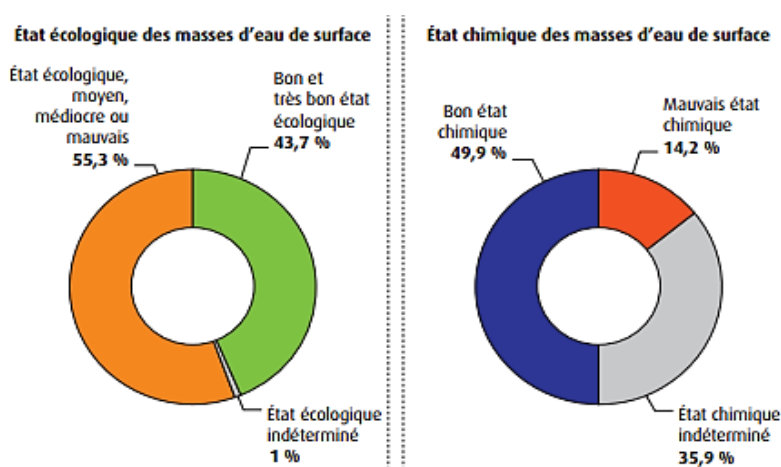


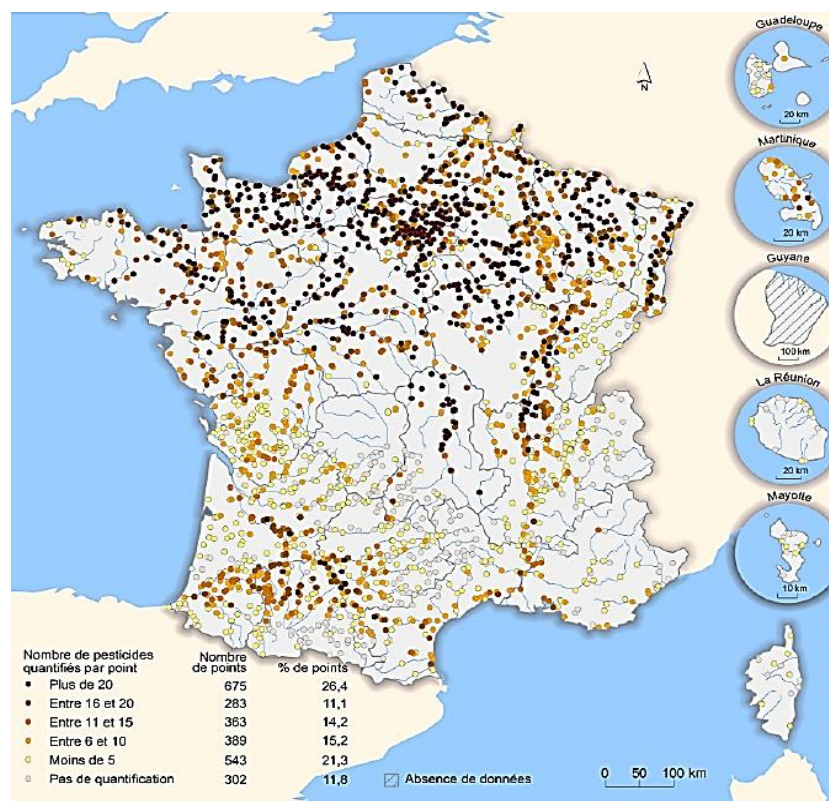
Figure 7: Etat écologique et chimique des masses d'eau de surface en France en 2013

(Source : Agences et offices de l'eau, Onema, 2014. Traitement : SOeS, 2014)



Environ 50 % des masses d'eau étaient en bon état chimique, néanmoins près de 36 % des masses d'eau avaient un état chimique indéterminé (contre seulement 1 % pour l'état écologique). Les masses d'eau ayant un mauvais état chimique ne représentaient que 14 % (Figure 7).

En 2012, 594 pesticides ont été recherchés en métropole sur les 2 706 points de mesure utilisés pour la surveillance de la qualité des cours d'eau. Ces points de mesure, sous la responsabilité des agences et offices de l'eau, font majoritairement partie des programmes de surveillance mis en place avec la directive-cadre sur l'eau. Des pesticides ont été décelés sur 89 % des points de mesure. Plus de 20 pesticides différents ont été retrouvés sur plus de 26 % des points de mesure. Ces zones sont localisées dans un large tiers nord de la France, en amont du Rhône et plus ponctuellement en Pays de la Loire (Figure 8).



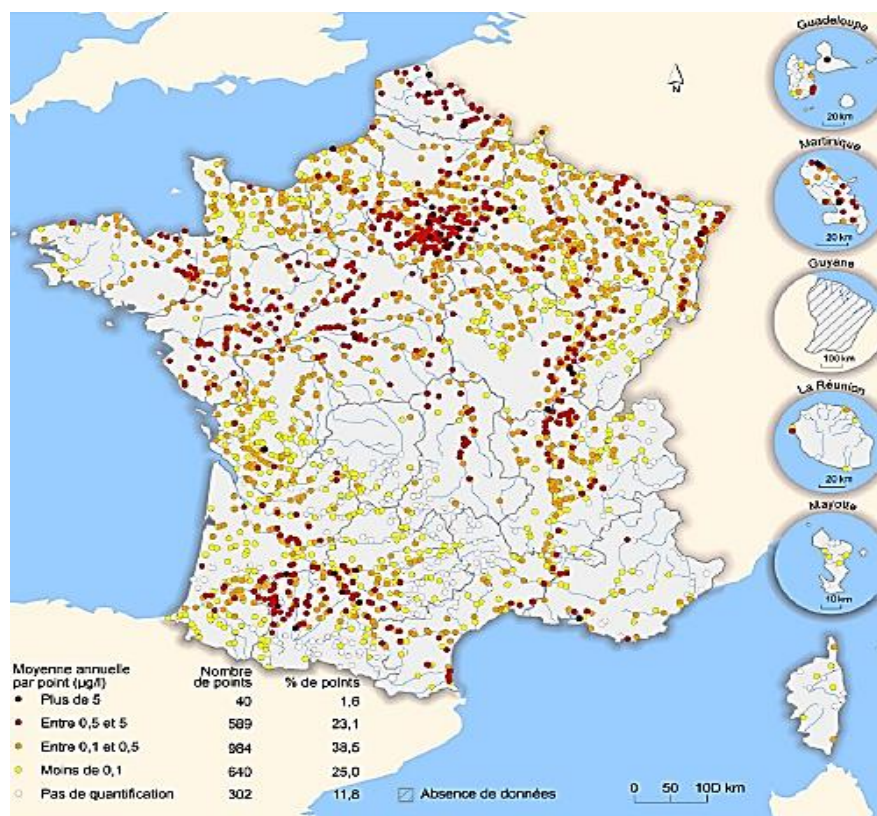
**Figure 8 : Nombre de pesticides quantifiés dans les cours d'eau en 2012**  
(Source : Agences et offices de l'eau, 2014. Traitement : SOeS, 2014)

Pour les pesticides, des limites de qualité sont fixées dans les eaux brutes et dans l'eau au robinet du consommateur

- ♣ 2  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour chaque pesticide et 5  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour le total des substances mesurées (eaux brutes)

- ♣ 0,10  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour chaque pesticide (à l'exception de l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore et de l'heptachloroépoxyde : 0,03  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) et 0,50  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour le total des substances mesurées (eaux destinées à la consommation)

Sur plus de 38 % des points échantillonnés en 2012, la concentration des pesticides était comprise entre 0,1 et 0,5  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Sur 25 % des points, la concentration en pesticides était inférieure à 0,1  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (Figure 9). Les zones de plus fortes concentrations sont équivalentes à celles où l'on a quantifié le plus de pesticides, à savoir au nord de la France, dans le sud-ouest, en amont du Rhône et en Pays de la Loire.



**Figure 9 : Concentration totale en pesticides dans les cours d'eau en 2012**  
(Source : Agences et offices de l'eau, 2014. Traitement : SOeS, 2014)

Le glyphosate (molécule active du round up) et son produit de dégradation l'AMPA (Acide AminoMéthylPhosphonique) ont été détectés dans la plupart des analyses effectuées. On y retrouve également l'atrazine interdite depuis 2003 en France et ses produits de dégradation (Atrazine déséthyl et 2-hydroxy atrazine), du métolachlore, du diuron et de l'isoproturon (Figure 10).

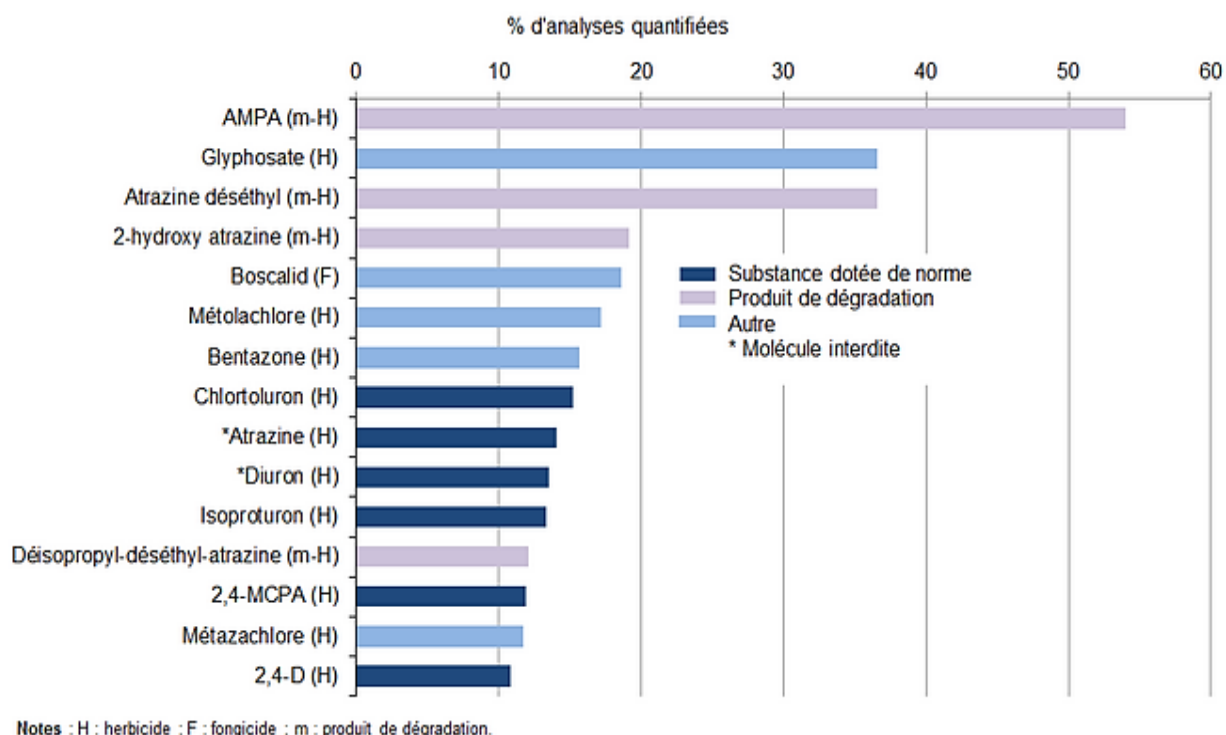


Figure 10 : Les pesticides les plus quantifiés dans les cours d'eau de métropole en 2012  
(Source : Agences et offices de l'eau, 2014. Traitement : SOeS, 2014)

## 2. Les échantillonneurs passifs

### a. Généralités sur les échantillonneurs passifs

L'échantillonneur passif est un dispositif composé d'une phase réceptrice (solide ou liquide emprisonné dans une membrane) présentant une affinité plus ou moins forte pour les molécules d'intérêt présentes dans la colonne d'eau. L'existence d'un gradient de concentration entre le milieu échantillonné et les différents compartiments de l'échantillonneur (couche limite d'eau, membrane, phase réceptrice) induit le transfert des molécules par simple diffusion, sans apport d'énergie (Figure 11).

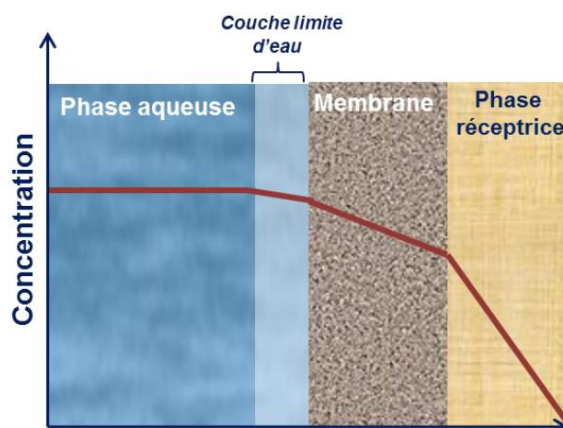


Figure 11 : Diffusion dans les différents compartiments d'un échantillonneur passif [19]



Il existe une multitude d'échantillonneurs passifs. On peut citer par exemple les SPMDs (*Semi-Permeable Membrane Device*) et la SBSE (*Stir Bar Sorptive Extraction*) pour les composés organiques hydrophobes (Figure 12); les DGTs (*Diffusive Gradient in Thin Films*) pour les composés métalliques. Les POCIS (*Polar Organic Chemical Integrative Sampler*) et les Chemcatchers, permettent quant à eux d'échantillonner de larges familles de composés organiques tels que les pesticides, les produits pharmaceutiques et vétérinaires et autres polluants émergents (retardateurs de flamme, alkylphénols ...) [17].

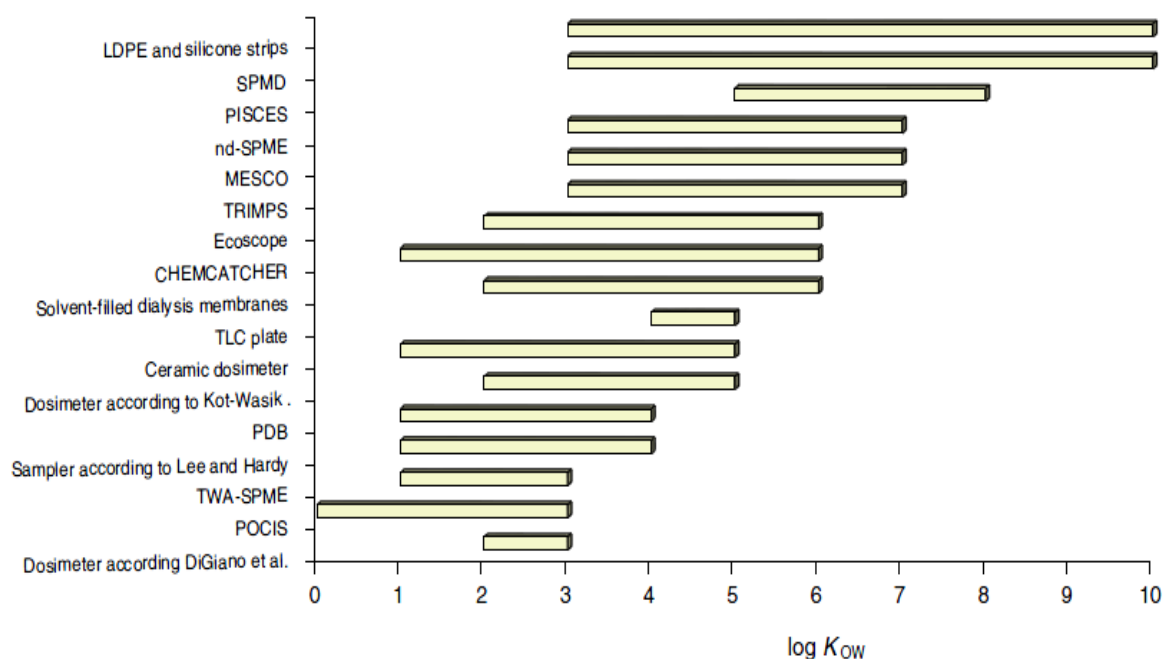


Figure 12 : Domaines d'application des échantillonneurs passifs pour les composés organiques [18]

## ***b. Cas du Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)***

### ***i. Présentation***

Dans le cadre de cette étude, le POCIS a été utilisé pour l'échantillonnage des pesticides. Il s'agit d'un dispositif abiotique qui accumule les contaminants de la phase aqueuse. On en déduit des concentrations TWAC (Time Weighted Average Concentration ; concentrations moyennes dans le temps) dans l'eau [19].

Le POCIS est constitué d'un support solide de séquestration enfermé dans deux membranes microporeuses pour permettre l'échantillonnage des composés organiques hydrophiles.

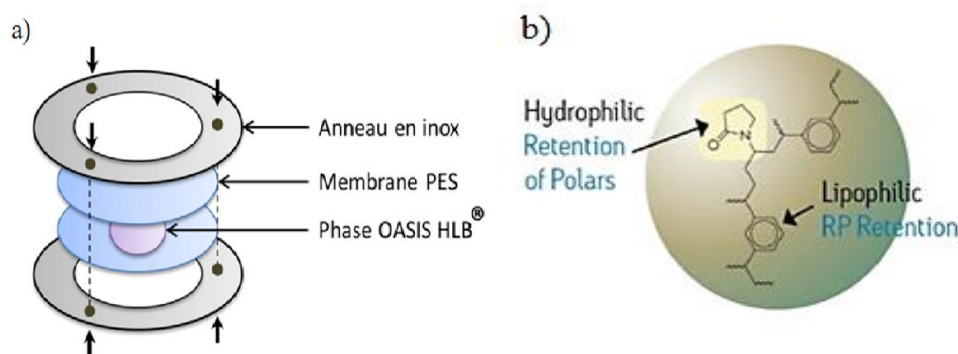


Figure 13 : (a) Représentation d'un POCIS [20]; (b) Structure moléculaire de la phase Oasis HLB ([www.waters.com](http://www.waters.com))

Le dispositif est constitué de deux disques en acier inoxydable, deux membranes en PES (Poly Ether Sulfone) possédant un seuil de coupure de 0,1  $\mu\text{m}$  et de 0,2 g de phase OASIS HLB (Poly [divinylbenzène]-co-N-vinylpyrrolidone) comme phase réceptrice (Figure 13a). La présence de deux types de groupements fonctionnels permet de retenir des composés ayant une large gamme de propriétés physico-chimiques ( $\log K_{ow}$  compris entre 1 et 4). Les groupements N-vinylpyrrolidone permettent de retenir les composés relativement polaires, alors que les groupements divinylbenzène ont une forte affinité pour les composés organiques apolaires (Figure 13b).

### ii. Cinétique d'absorption

La loi d'accumulation des composés dans un POCIS est en relation avec le temps d'immersion du dispositif dans le milieu aquatique.

Elle peut être décomposée en deux grandes parties : (Figure 14)

- ♣ Une accumulation linéaire par rapport au temps d'échantillonnage.
- ♣ Une mise en place progressive d'un équilibre entre les composés adsorbés et désorbés dans le POCIS.

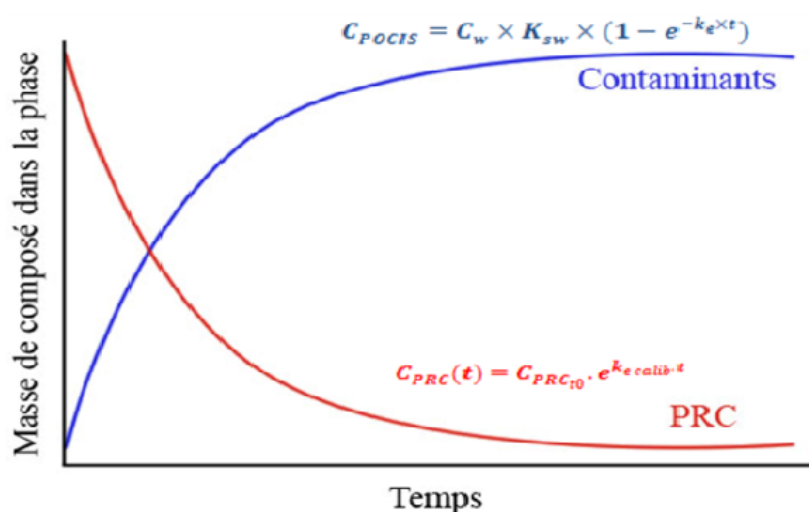


Figure 14 : Cinétique théorique d'accumulation d'un composé organique polaire dissous au sein d'un POCIS

Pour pouvoir relier les concentrations des composés dans la phase et leurs concentrations dans l'eau (Équation 1), et donc faire de la quantification, il est nécessaire de travailler dans la zone de linéarité. Il faut néanmoins que la constante d'accumulation du composé ( $k_u$ ) soit connue.

$$C_s(t) = C_w \cdot k_u \cdot t$$

Équation 1

$C_w$  : Concentration en composé de l'eau ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )

$C_s(t)$  : Concentration en composé accumulé par la phase en fonction du temps ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )

$k_u$  : Constante d'accumulation ( $\text{L.g}^{-1}.\text{j}^{-1}$ )       $t$  : Temps en jours (j)

L'Équation 2 quant à elle permet d'aboutir à la quantité de composé accumulé dans la phase, exprimée en fonction du temps, de la concentration dans l'eau et du taux d'échantillonnage ( $R_s$ ). Elle dérive de l'Équation 1 dans laquelle la constante d'accumulation  $k_u$  a été remplacée par  $R_s/M_s$  ( $M_s$  étant la masse d'adsorbant). Elle est plus fréquemment utilisée car le  $R_s$  est normalisé (pour 0,2 g de phase réceptrice).

$$N_s(t) = C_w \cdot R_s \cdot t$$

Équation 2

$C_w$  : Concentration en composé de l'eau ( $\text{g.L}^{-1}$ ).

$R_s$  : Taux d'échantillonnage ( $\text{L.j}^{-1}$ )

$N_s(t)$  : Quantité de composé accumulé par la phase en fonction du temps ( $\mu\text{g.j}^{-1}$ )

Le taux d'échantillonnage représente la quantité d'eau échantillonnée par le POCIS en fonction du temps. Il est spécifique pour chaque composé et est influencé par différents paramètres environnementaux tels que le pH, la température, la salinité, l'hydrodynamisme et l'apparition de biofilm sur le dispositif [20]. La capacité du POCIS à accumuler les contaminants organiques dissous est donc fonction des conditions environnementales. Pour s'affranchir de ces contraintes il existe une démarche dite « PRC ».

### *iii. Approche « PRC : Performance Reference Compound »*

Cette démarche consiste à doper en quantité connue ( $C_{\text{PRC0}}$ ) la phase du POCIS avec un composé (DIA d5 : DéIsopropylAtrazine d5) avant de les immerger [21] [22] [23]. Ce composé une fois dans le milieu aquatique va désorber au fur et à mesure que les contaminants vont s'adsorber sur la phase (Figure 14).

La cinétique d'élimination d'un PRC d'un échantillonneur passif est basée sur le modèle cinétique décrivant l'échantillonnage passif (Équation 3).

$$C_{\text{PRC}}(t) = C_{\text{PRC}0} \cdot e^{-k_e t}$$

Équation 3

En mesurant la concentration du PRC dans l'échantillonneur en fin d'exposition ( $C_{\text{PRC}t}$ ), on peut déduire sa vitesse de désorption ( $k_e$  *in situ*), la vitesse de désorption théorique ( $k_e$  *cal*) ayant été préalablement déterminée en laboratoire. La molécule choisie doit être absente du milieu échantillonné (les PRCs sont généralement des composés organiques marqués avec un isotope stable). L'Équation 3 peut donc être réarrangée comme suit.

$$k_e = \frac{\text{Ln}(C_{\text{PRC}0} / C_{\text{PRC}t})}{t}$$

Équation 4

Les échanges au sein de l'échantillonneur doivent être isotropes (l'élimination du PRC et l'accumulation des composés sont corrélées). Un  $R_s$  *in situ* (ou  $k_u$  *in situ*) peut alors être estimé pour chacune des molécules à partir de la désorption du PRC. Pour ce faire, on émet l'hypothèse que tous les composés sont affectés de la même manière par la couche limite ou la température, donc que le comportement du PRC est représentatif des échanges cinétiques pour l'ensemble de la gamme de composés corrigés (ce qui n'est que partiellement vérifié [24]). Le facteur de correction est déterminé grâce au ratio des  $k_e$  obtenus au laboratoire ( $k_e$  *cal*) et sur le terrain ( $k_e$  *in situ*) (Équation 5).

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

Équation 5

### III. Matériels & méthodes

#### 1. Présentation du site d'échantillonnage

L'échantillonnage a été effectué sur le Trec, une rivière du sud-ouest de la France, affluent droit de la Garonne (Figure 15). Son bassin versant se situe dans le Nord-Ouest du Lot-et-Garonne, avec une surface de 202 km<sup>2</sup> dont 120 km<sup>2</sup> utilisé pour l'agriculture. Les céréales de printemps et d'hiver (blé et colza) sont principalement cultivées, mais on y trouve aussi des prairies et de l'arboriculture (Figure 15 et 16). C'est donc une zone à forte pression agricole.

Le Trec fait l'objet d'un suivi dans le cadre de la DCE, car présente des teneurs en nitrates et phytosanitaires préoccupantes. Le choix de cette zone d'échantillonnage a donc permis de récolter des données provenant de l'AEAG, acteur local de la gestion des eaux.



Figure 15 : Localisation du site d'échantillonnage

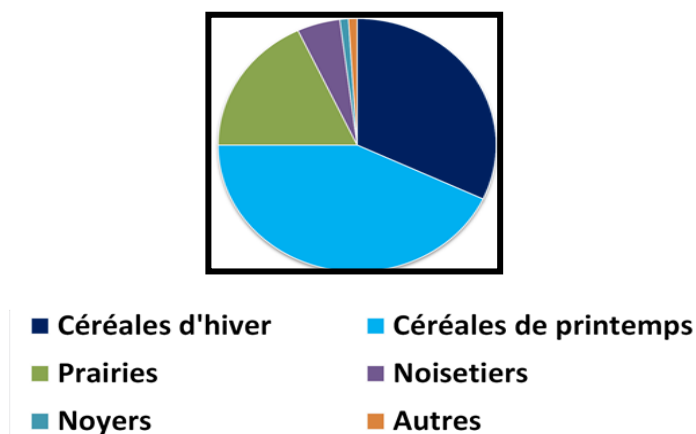


Figure 16 : Occupation des sols (Chambre d'agriculture du Lot-et-Garonne)



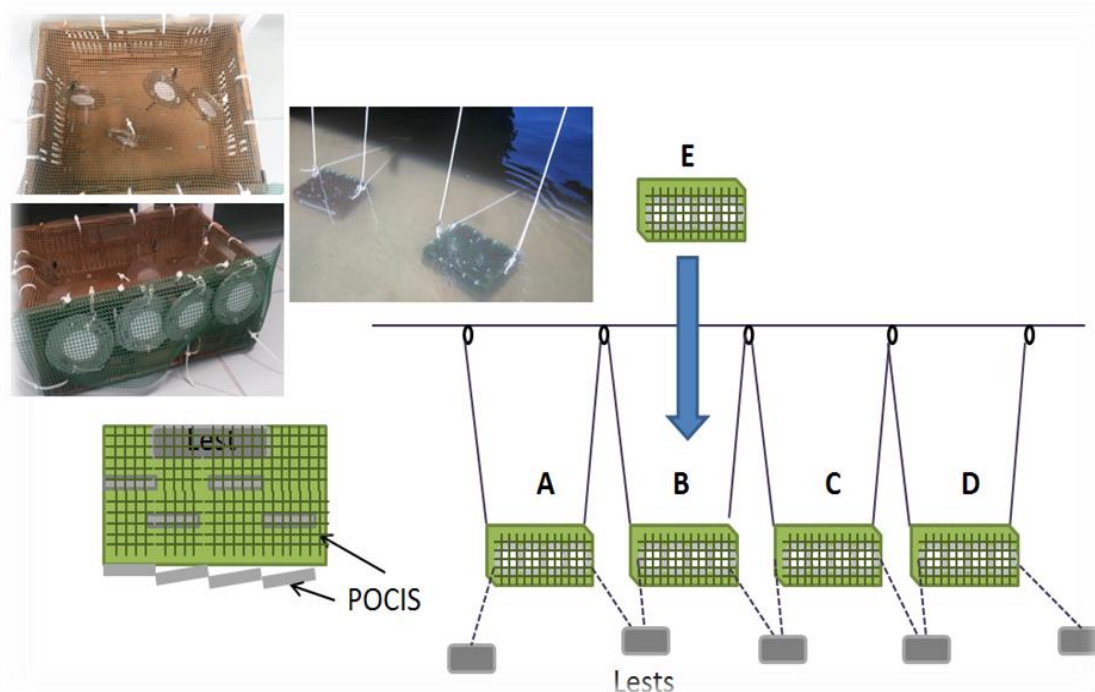
## 2. Planification de la campagne d'avril 2015

La campagne sur le Trec a eu lieu tout le mois d'avril. Un préleveur automatique (ISCO, modèle 3700) a été installé. Environ 1,2 L d'eau fut prélevé automatiquement chaque jour (échantillonnage de 50 mL toutes les heures dans un même flacon, puis changement de flacon toutes les 12 heures) et les eaux récupérées au bout d'une semaine (14 flacons). A chaque sortie sur le terrain, un prélèvement ponctuel a également été effectué.

Quatre cagettes de huit POCIS (quatre POCIS intérieurs et quatre extérieurs, [Figure 17](#)) ont été posées au début de la campagne, une cagette ayant été retirée chaque semaine. Une dernière cagette a aussi été posée deux semaines avant la fin de la campagne. Les dates d'installations et de retrait des cagettes figurent dans le [Tableau 1](#) ci-après.

**Tableau 1 : Planning de pose et de récupération des cagettes de POCIS**

Dates	Actions
08/04/2015	Pose des cagettes (A, B, C, D)
13/04/2015	Retrait de la cagette A
20/04/2015	Retrait de la cagette B et pose de la cagette E
27/04/2015	Retrait de la cagette C
04/5/2015	Retrait des cagettes D et E



**Figure 17 : Schéma de la mise en place des cagettes de POCIS sur le terrain**

La [Figure 17](#) ci-dessus résume les caractéristiques d'installation des cagettes sur le terrain. On peut y voir également la disposition des POCIS sur (et dans) les cagettes.

### 3. Traitement des échantillons

#### a. Solid Phase Extraction (SPE)

Les pesticides sont généralement présents dans le milieu aquatique à de faibles concentrations (de l'ordre du  $\text{ng.L}^{-1}$  au  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ). Il est donc essentiel de concentrer les analytes, en les solubilisant dans le plus petit volume de solvant possible afin de pouvoir les détecter lors des analyses. Par ailleurs, dans le milieu naturel les pesticides coexistent avec un grand nombre de molécules organiques présentant des caractéristiques proches (molécules médicamenteuses, résidus de produits cosmétiques, etc.), qui peuvent interférer au moment de l'analyse, et qu'il convient donc d'éliminer. C'est le but de la SPE (Solid Phase Extraction). On peut noter quatre étapes : le conditionnement de la cartouche, le passage de l'échantillon, le rinçage et enfin l'élution. L'ensemble du processus, est réalisé à l'aide d'un dispositif Visiprep 12-ports ou 24-ports (Supelco, Figure 18). Le détail des processus figurent en annexe.

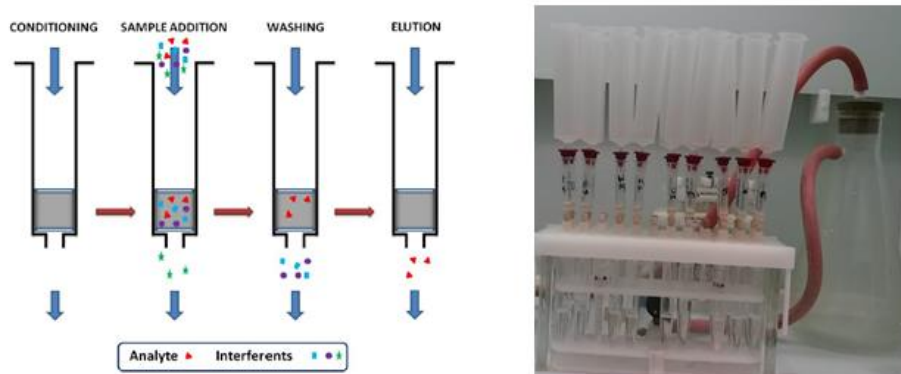


Figure 18 : Principe de la SPE

#### b. Les POCIS

La préparation des échantillonneurs passifs se fait en cinq phases : le dopage de l'adsorbant avec le PRC (ici le DIA d5), le montage des POCIS, le démontage et la récupération de la phase Oasis HLB (dans des cartouches de type SPE) après exposition, puis l'élution des cartouches. Le détail du protocole de préparation des échantillonneurs passifs figurent en annexes.

#### c. Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (HPLC-ESI-MS/MS)

Dans le cadre de cette étude, les échantillons ont été analysés par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC, qui va permettre de séparer les composés) couplée à un spectromètre de masse en tandem (MS/MS, qui va permettre de quantifier les composés).

La chromatographie liquide utilisée est un HPLC Ultimate 3000 de Dionex (**Figure 19, gauche**), muni d'une colonne apolaire Gemini-NX C18 3  $\mu\text{m}$ , 110 Å, 100 x 2 mm avec une colonne de garde Gemini-NX C18 4 x 2 mm (Phenomenex). Plusieurs critères sont indispensables pour une séparation optimale des composés tels que la température de la colonne chromatographique (45°C), la composition de la phase éluante, le gradient d'éluion, le volume d'injection (50  $\mu\text{L}$ ) et le débit (ces caractéristiques figurent dans le **Tableau 2** ci-dessous).

**Tableau 2 : Caractéristiques de la chromatographie liquide**

Temps (min)	Débit ( $\mu\text{l min}^{-1}$ )	% Acétonitrile	% de solution d'acétate d'ammonium
0	400	10	90
1	400	10	90
4	400	30	70
8	400	40	60
9.5	400	80	20
10.5	400	80	20
11	400	10	90
15	400	10	90

En ce qui concerne le spectromètre de masse en tandem, l'appareil utilisé est un API 2000 triple quadripôle d'« Applied Biosystems/MDS/SCIEX » (**Figure 19, droite**) en mode SRM (Selective Reaction Monitoring).



**Figure 19 : Chromatographie liquide (gauche) et spectromètre de masse (droite)**

Une fois les molécules ionisées positivement (ESI), l'ion parent étudié est sélectionné par un premier quadripôle selon son rapport masse sur charge ( $m/z$ ) et fragmenté dans la cellule de collision. Il génère un ion fils qui sera à son tour sélectionné par le second quadripôle. Ce mode de fonctionnement présente une double sélectivité, au niveau des sélections de l'ion parent et de l'ion fils (**Figure 20**). De ce fait, même si plusieurs composés possèdent le même temps de rétention chromatographique, il est possible de les détecter séparément puisque ces transitions sont spécifiques d'un élément chimique donné. Pour l'identification des molécules, il est nécessaire de tenir compte du mode d'ionisation (positif ou négatif), l'énergie de collision, la tension d'ionisation



optimale, qui va permettre de créer un ion parent majoritaire, la transition de l'ion parent (transition de quantification) et la transition vers l'ion fils (transition de confirmation), la température et le temps de rétention. Le pilotage de l'appareil et le traitement des données sont réalisés au moyen du logiciel Analyst 1.6.2.

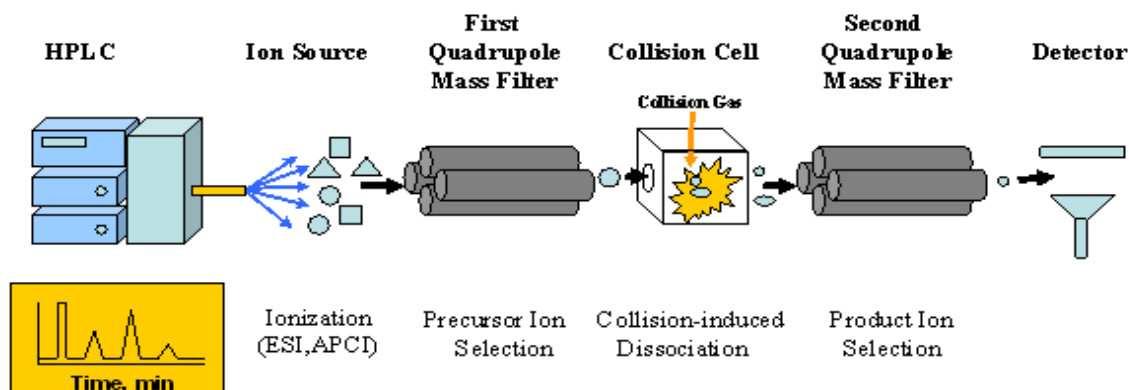


Figure 20 : Fonctionnement du spectromètre de masse en tandem

## IV. Résultats de stage

### 1. Comparaison échantillonnage ponctuel/échantillonnage passif

Des campagnes d'échantillonnage d'eaux et de déploiement de POCIS ont eu lieu sur le Trec, dans le but de comparer les résultats issus des POCIS à ceux obtenus par l'AEAG en prélèvements ponctuels [7]. Les pesticides analysés ont été choisis parmi ceux qui étaient fréquemment retrouvés lors des précédentes campagnes, en plus de ceux qui figuraient dans la méthode d'analyse du laboratoire. La Figure 22 ci-après représente les résultats issus des campagnes de 2012 à 2014 (les dates de prélèvements en abscisse, puis la somme des concentrations des pesticides en  $\mu\text{g.L}^{-1}$  en ordonnée).

Les concentrations obtenues via les prélèvements ponctuels (AEAG) et les POCIS suivent globalement les mêmes tendances, hormis quelques dates de prélèvements où l'on observe des écarts non négligeables (21 mai 2012 ; 17 décembre 2012 et 02 juin 2014). Les données obtenues en 2012 ont été interprétées dans le cadre de la thèse de Gaëlle POULIER [7]. Il a été mis en évidence un pic de contamination le 21 mai 2012 correspondant à une période de traitement herbicide sur le maïs et le tournesol. Le pic du 17 décembre 2012 a pu être expliqué par une crue d'intensité modérée qui a débuté le 5 décembre sur le Trec. On peut remarquer que les années 2012, 2013 et 2014 suivent globalement les mêmes tendances (les concentrations les plus élevées se situant au printemps lors des périodes de traitement des cultures, entre les mois de mai et août). Cependant, le

mois de juin 2014 présente un fort pic de contamination quel que soit la méthode d'échantillonnage (la concentration fournie par l'AEAG étant de  $18.77 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Ce pic pourrait être expliqué par de fortes précipitations survenues à partir du 30 mai 2014 (Figure 21). Le niveau de contamination en pesticides des cours d'eau est donc influencé non seulement par les pratiques des agriculteurs situés sur le bassin versant (en tenant compte du nombre de traitement et des surfaces traitées), mais aussi par la pluviométrie (transfert par ruissellement, lessivage des sols).

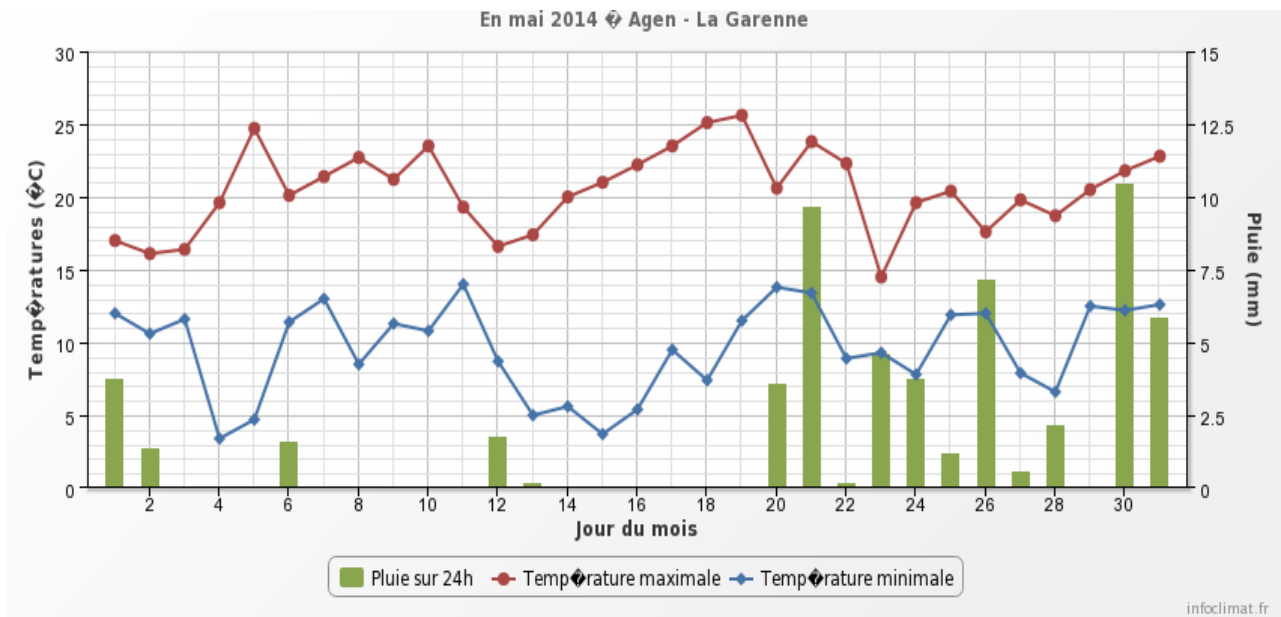


Figure 21 : Courbes de température et précipitations à Agen en Mai 2014 (Source : Infoclimat)

Cependant, l'écart entre les concentrations obtenues via les prélèvements de l'AEAG et les POCIS (notamment celui de juin 2014) questionne sur la représentativité temporelle de l'échantillonnage ponctuel (concentration instantanée) par rapport au POCIS (concentration intégrée sur deux semaines). Ce sont ces interrogations qui justifient l'un des objectifs de la campagne d'avril 2015, c'est-à-dire évaluer l'apport de l'aspect intégratif par rapport à la dynamique temporelle de la contamination.

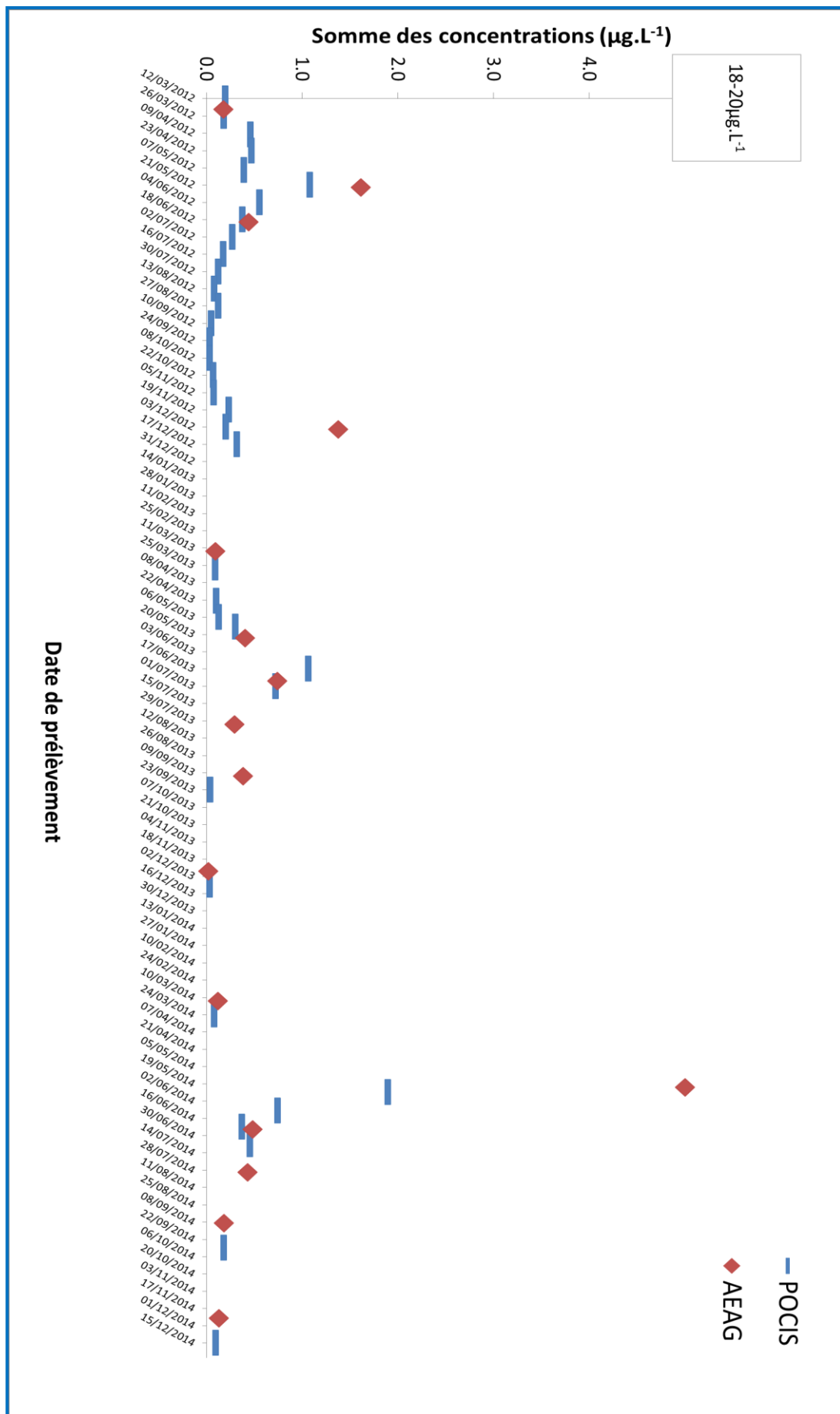


Figure 22 : Comparaison entre des données POCIS et Agence de l'eau pour le Trec (2014)

## 2. Test de stabilité des composés étudiés dans les flacons en Polypropylène (PP)

Les prélèvements d'eau sont généralement effectués dans des flacons en verre. Ces flacons n'étant pas disponibles pour les préleveurs automatiques, l'utilisation de flacons en PP s'imposait. Il était donc indispensable d'étudier la stabilité des pesticides dans ces flacons. Cette étude de stabilité s'est déroulée sur une semaine (des analyses SPE ont été effectuées chaque jour tout le long de la durée de l'étude).

De l'eau issue de l'étang de Gazinet, situé sur le site de l'Irstea a été utilisée comme échantillon. Le blanc étang (Tableau 3) représente l'eau de l'étang uniquement ; puis cette eau (1 L) a été dopée à  $500 \text{ ng.L}^{-1}$  (afin d'évaluer l'influence de la matière organique dissoute, Tableau 4), ainsi que de l'eau Evian (afin de mettre en évidence une possible biodégradation dans l'eau étang en comparant avec l'eau de l'Evian, Tableau 5), respectivement étang dopé et Evian dopé. Des surrogates (Monuron D6, Prometryn D6 et Simazine D5) sont rajoutés dans tous les échantillons dans le but d'avoir un aperçu du rendement de la manipulation.

Les paramètres physico-chimiques de l'étang de Gazinet sont joints en annexe. Les concentrations des pesticides obtenues figurent dans les tableaux ci-dessous (en  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ; les surrogates étant marqués par un astérisque). Les pesticides détectés initialement dans l'eau de l'étang figurent dans le Tableau 3. A part les surrogates, seul l'imidaclopride a pu être quantifié les trois premières dates. Des ratios  $[C(t_f)/C(t_0)*100]$  ont été calculés pour chaque pesticide, mais aussi pour la somme des concentrations des pesticides. En ne considérant que la somme des concentrations des pesticides, on peut remarquer que celle-ci reste relativement stable tout au long de l'étude, quel que soit l'échantillon (les ratios  $C_{t_{\text{final}}}/C_{t_0}$  étant proches de 100%).

**Tableau 3 : Concentrations des pesticides suite au test de stabilité pour le blanc étang**

Blanc étang	16/02/2015	17/02/2015	18/02/2015	19/02/2015	20/02/2015	23/02/2015	$(C_{t_f}/C_{t_0})*100$
Carbendazime	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
Carbofuran	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
Isoproturon	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
MonuronD6*	0.133	0.147	0.134	0.107	0.106	0.158	<b>118.80</b>
PrometrynD6*	0.420	0.364	0.359	0.294	0.256	0.384	<b>91.43</b>
SimazineD5*	0.087	0.094	0.094	0.073	0.064	0.116	<b>133.64</b>
Imidaclopride	0.032	0.025	0.025	< LQ	< LQ	< LQ	<b>25.67</b>
Spiroxamine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
Tebuconazole	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
Sommes des concentrations	<b>0.678</b>	<b>0.646</b>	<b>0.621</b>	<b>0.495</b>	<b>0.449</b>	<b>0.678</b>	<b>99.93</b>

Certaines molécules comme le dimétomorphe et l'azoxystrobine ont un pourcentage assez élevé, tandis que celui du kresoxim-méthyle est faible, quel que soit l'échantillon.

**Tableau 4 : Concentrations des pesticides suite au test de stabilité pour l'étang dopé**

Etang dopé	16/02/2015	17/02/2015	18/02/2015	19/02/2015	20/02/2015	23/02/2015	(Ct <sub>f</sub> /Ct <sub>0</sub> )*100
Acetochlore	0.5	0.4	0.3	0.4	0.4	0.6	109.7
Atrazine	0.5	0.5	0.2	0.4	0.5	0.5	106.6
Azoxystrobine	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	117.6
Carbaryl	0.4	0.4	0.2	0.3	0.4	0.3	84.8
Carbendazime	0.3	0.2	0.1	0.2	0.3	0.3	121.7
Carbofuran	0.5	0.5	0.1	0.4	0.4	0.5	105.5
DEA	0.4	0.4	0.1	0.4	0.4	0.5	111.1
DIA	0.2	0.2	0.0	0.2	0.2	0.3	108.4
Dimethoate	0.3	0.3	0.1	0.2	0.2	0.3	122.9
Dimetomorph	1.5	1.5	1.5	1.5	1.6	1.9	129.9
Hexazinone	0.4	0.3	0.4	0.3	0.4	0.4	112.2
Isoproturon	0.4	0.4	0.1	0.4	0.4	0.4	91.2
Methomyl	0.6	0.5	0.0	0.5	0.4	0.6	114.6
Pyrimicarb	0.4	0.4	0.3	0.4	0.5	0.5	113.2
Simazine	0.4	0.3	0.2	0.3	0.4	0.4	104.3
Terbutylazine	0.5	0.4	0.2	0.3	0.4	0.5	106.8
MonuronD6*	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	95.1
PrometrynD6*	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	108.9
SimazineD5*	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	104.7
Alachlore	0.5	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4	84.1
Chlortoluron	0.8	0.7	0.2	0.7	0.7	1.0	125.6
DCPMU	0.7	0.6	0.2	0.6	0.6	0.8	111.5
DCPU	0.8	0.9	0.2	0.8	0.9	0.9	113.4
DET	0.3	0.3	0.1	0.2	0.3	0.3	118.8
Diuron	0.7	0.6	0.3	0.7	0.6	0.8	123.8
IPPMU	0.7	0.6	0.2	0.6	0.6	0.8	116.7
IPPU	0.7	0.7	0.1	0.6	0.6	0.8	116.3
Linuron	0.9	0.7	0.5	0.7	0.8	0.9	103.9
Metazachlore	0.5	0.4	0.3	0.4	0.4	0.5	98.9
Metolachlore	0.5	0.4	0.3	0.4	0.5	0.5	90.3
Metoxuron	0.4	0.4	0.2	0.4	0.4	0.5	120.6
Irgarol	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	113.9
PRC	0.3	0.2	0.0	0.2	0.2	0.3	101.1
Kresoxim-méthyl	0.5	0.2	0.5	0.3	0.3	0.2	48.8
Epoxyconazole	0.6	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	97.2
Cyproconazole	0.6	0.5	0.3	0.5	0.6	0.6	93.8
Flusilazole	0.5	0.4	0.3	0.4	0.5	0.4	93.1
Norflurazon-desméthyl	0.7	0.6	0.1	0.6	0.6	0.9	126.0
Norflurazon	0.6	0.5	0.3	0.5	0.5	0.6	108.6
Dimethanamide	0.5	0.6	0.3	0.5	0.4	0.6	119.4
Imidaclopride	0.7	0.6	0.4	0.6	0.7	0.8	111.5
Spiroxamine	0.2	0.2	0.0	0.1	0.1	0.1	38.1
Dimetachlore	0.5	0.4	0.3	0.4	0.5	0.4	96.7
Flurtamone	0.3	0.3	0.1	0.2	0.3	0.3	111.1
Tebuconazole	0.7	0.6	0.4	0.5	0.7	0.6	84.9
Sommes des concentrations	22.7	20.3	11.7	19.4	21.0	24.4	107.4

Tableau 5 : Concentrations des pesticides suite au test de stabilité pour l'Evian dopé

Evian dopé	16/02/2015	17/02/2015	18/02/2015	19/02/2015	20/02/2015	23/02/2015	(C <sub>t</sub> /C <sub>t<sub>0</sub></sub> )* 100
Acetochlore	0.5	0.6	0.5	0.5	0.3	0.6	117.2
Atrazine	0.6	0.7	0.6	0.7	0.4	0.7	118.4
Azoxystrobine	0.5	0.7	0.5	0.6	0.3	0.7	122.5
Carbaryl	0.3	0.4	0.3	0.2	0.2	0.1	21.1
Carbendazime	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4	112.1
Carbofuran	0.4	0.5	0.3	0.2	0.2	0.4	109.7
DEA	0.5	0.6	0.5	0.5	0.3	0.6	106.1
DIA	0.3	0.4	0.4	0.3	0.2	0.4	108.7
Dimethoate	0.4	0.5	0.4	0.4	0.3	0.5	113.4
Dimetomorph	1.3	1.6	1.4	1.6	0.9	1.6	122.7
Hexazinone	0.6	0.7	0.5	0.7	0.4	0.7	119.3
Isoproturon	0.5	0.5	0.4	0.5	0.3	0.4	86.0
Methomyl	0.5	0.6	0.6	0.4	0.3	0.6	113.0
Pyrimicarb	0.5	0.6	0.5	0.5	0.3	0.5	100.4
Simazine	0.9	1.0	0.9	1.0	0.4	1.0	111.0
Terbuthylazine	0.5	0.6	0.5	0.5	0.3	0.6	120.5
MonuronD6*	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	74.1
PrometrynD6*	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	121.0
SimazineD5*	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	124.6
Alachlore	0.5	0.6	0.5	0.6	0.3	0.5	109.4
Chlortoluron	0.9	1.2	0.9	1.2	0.4	0.9	101.2
DCPMU	0.8	1.0	0.9	1.0	0.5	0.9	104.1
DCPU	0.9	1.0	1.0	0.9	0.6	0.9	98.2
DET	0.5	0.6	0.5	0.5	0.3	0.5	95.2
Diuron	0.7	0.9	0.7	1.0	0.4	0.6	90.6
IPPMU	1.0	1.1	0.9	1.0	0.5	0.9	97.8
IPPU	0.9	1.0	0.9	1.0	0.6	1.0	107.7
Linuron	0.9	0.8	0.8	1.0	0.5	0.7	79.2
Metazachlore	0.5	0.6	0.5	0.6	0.3	0.6	110.1
Metolachlore	0.5	0.6	0.5	0.5	0.3	0.5	110.7
Metoxuron	0.8	0.9	0.7	0.8	0.4	0.7	92.6
Irgarol	0.5	0.6	0.5	0.6	0.3	0.5	105.8
PRC	0.3	0.4	0.4	0.3	0.2	0.3	100.0
Kresoxim-méthyl	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.2	34.4
Epoxyconazole	0.5	0.7	0.6	0.6	0.3	0.6	106.7
Cyproconazole	0.6	0.7	0.6	0.6	0.4	0.6	94.8
Flusilazole	0.4	0.5	0.4	0.5	0.3	0.4	102.2
Norflurazon	0.8	1.0	0.8	0.9	0.4	0.8	94.4
Dimethanamide	0.5	0.6	0.5	0.5	0.4	0.6	113.7
Imidaclopride	0.6	0.6	0.6	0.6	0.4	0.6	103.8
Spiroxamine	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.0	35.7
Dimetachlore	0.5	0.6	0.5	0.6	0.3	0.6	111.8
Flurtamone	0.4	0.4	0.3	0.3	0.2	0.4	113.3
Tebuconazole	0.7	1.0	0.6	0.7	0.3	0.7	101.4
Somme des concentrations	24.8	29.3	24.4	26.2	14.9	25.4	102.4

Les résultats attendus (à savoir la stabilité des composés dans les flacons en PP) ayant été obtenus, la campagne a donc pu être planifiée.

### 3. Résultats de la campagne

#### a. Paramètres physico-chimiques

Dans les Tableaux 6, 7, 8 et 9 ci-dessous sont présentés les paramètres physico-chimiques issus de la campagne.

Le pH et la conductivité sont restés constants durant toute la campagne de prélèvement. Entre la première et la dernière date de campagne, la température de l'eau a augmenté de huit degrés (Tableau 6).

**Tableau 6 : Tableau récapitulatif du pH, conductivité et température**

Dates de prélèvements	pH	Conductivité (µS/cm)	Température (°C)	Météo
08/04/2015	8.15	691	9.6	Soleil sans nuages
13/04/2015	8.06	727	12.7	Soleil sans nuages
20/04/2015	8.14	725	13.4	Soleil + nuages
27/04/2015	8.06	694	15	Nuageux pluvieux
04/05/2015	8.16	769	17.6	Nuageux pluvieux

Les deux premières dates, les teneurs en matières en suspension (MES) ont été assez constantes (6-7 mg.L<sup>-1</sup>, il est à noter que les MES ont été effectués sur des échantillons ponctuels). A partir du 20 avril, on remarque une augmentation significative des MES, avec un pic à 27 mg.L<sup>-1</sup> le 27 avril).

**Tableau 7 : Matières en suspension (fractions organique et minérale)**

Dates de prélèvements	Dénomination Analyse	Résultat	Unité
08/04/2015	MATIERES EN SUSPENSION	6,60	mg/l
	FRACTION MINERALE DES MES	77,27	%
	FRACTION ORGANIQUE DES MES	22,73	%
14/04/2015	MATIERES EN SUSPENSION	6,00	mg/l
	FRACTION MINERALE DES MES	71,67	%
	FRACTION ORGANIQUE DES MES	28,33	%
20/04/2015	MATIERES EN SUSPENSION	19,60	mg/l
	FRACTION MINERALE DES MES	79,38	%
	FRACTION ORGANIQUE DES MES	20,62	%
27/04/2015	MATIERES EN SUSPENSION	79,72	mg/l
	FRACTION MINERALE DES MES	88,75	%
	FRACTION ORGANIQUE DES MES	11,25	%
04/05/2015	MATIERES EN SUSPENSION	31,70	mg/l
	FRACTION MINERALE DES MES	85,49	%
	FRACTION ORGANIQUE DES MES	14,51	%

Ces augmentations sont probablement dues aux précipitations ayant eu lieu le 18 et le 26 avril (Figure 23), ce qui a provoqué des phénomènes de ruissellements.

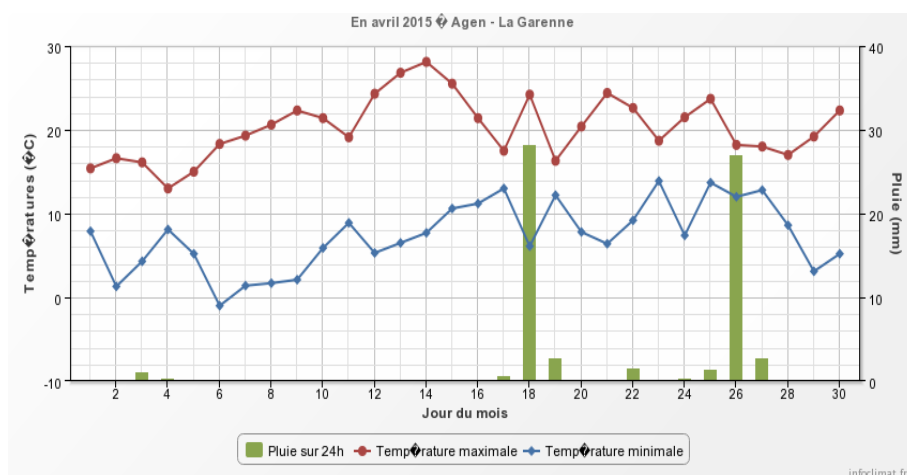


Figure 23 : Courbes de température et précipitation du mois d'avril 2015 (Source : Infoclimat)

Les concentrations en carbone organique total (dans les eaux brutes) sont restées constantes les deux premières dates de campagnes, puis ont augmenté de  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  les autres dates (Tableau 8 ci-dessous). Les analyses dans les eaux filtrées permettent quant à elle de connaître la fraction dissoute du carbone organique, cette fraction étant restée constante le long de la campagne (entre 5 et 6  $\text{mg.L}^{-1}$ ).

Tableau 8 : Carbone organique dissous

Dates de prélèvements	Types d'échantillons	Carbone Organique (en mg/L)
08/04/2015	Eau brute	4,61
	Eau filtrée	5,23
14/04/2015	Eau brute	4,92
	Eau filtrée	5,49
20/04/2015	Eau brute	6,43
	Eau filtrée	6,94
27/04/2015	Eau brute	5,30
	Eau filtrée	6,65
04/05/2015	Eau brute	6,00
	Eau filtrée	5,76

La vitesse du courant a été mesurée à l'intérieur et à l'extérieur des cagettes de POCIS. Dans la suite de cette étude seuls les POCIS intérieurs seront exploités (Tableau 9).

Tableau 9 : Vitesse du courant

	08/04/2015	13/04/2015	20/04/2015	27/04/2015	04/05/2015
	Vitesse intérieure (m/s)	Vitesse intérieure (m/s)	Vitesse intérieure (m/s)	Vitesse intérieure (m/s)	Vitesse intérieure (m/s)
Cagette A	0,003	0,02			
Cagette B	0,0115	0,11	0,013		
Cagette C	0,067	0,046	0,002	0,063	
Cagette D	0,026	0,11	0,006	0,02	0,032
Cagette E				0,015	0
Vitesse moyenne	0,027	0,072	0,007	0,033	0,016



### *b. Résultats des échantillonnages ponctuels et moyennés des eaux du Trec*

Les résultats obtenus suite aux échantillonnages ponctuels et moyennés figurent dans le **Tableau 10** ci-après (les molécules mises en exergue seront celles exploitées par la suite). Des molécules telles que le métolachlore, l'atrazine, la DEA (déséthylatrazine) et la DIA (déisopropylatrazine) ont été systématiquement retrouvées durant chaque campagne sur le Trec, depuis 2012 [7].

Les concentrations d'atrazine sont assez faibles et constantes quel que soit le mode de prélèvement ( $0,02 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). On retrouve également les deux produits de dégradation de l'atrazine (DEA et DIA). Les concentrations en DIA sont sensiblement égales à celles de l'atrazine quel que soit le mode d'échantillonnage, alors que les concentrations en DEA sont plus élevées (cette dernière étant le principal produit de dégradation de l'atrazine). La présence de l'atrazine malgré son interdiction depuis 2003 pourrait être expliquée par sa rémanence dans les sols, sédiments, voire dans les nappes phréatiques. Le rapport DEA/atrazine permet de mettre en évidence des apports récents de la molécule mère. Ce rapport supérieur à 1 dans le cas de cette étude permet de supposer qu'il n'y a pas eu de récents apports d'atrazine.

La molécule retrouvée à plus forte concentration est le métolachlore (ce fut le cas également dans les campagnes précédentes). Depuis le début de la campagne, il a été remarqué une augmentation des concentrations. Un pic de contamination a pu être mis en évidence le 27 avril pour l'échantillonnage ponctuel, et entre le 27 avril et le 04 mai en ce qui concerne l'échantillonnage intégré. Son utilisation pour le désherbage du maïs (cultivé sur le bassin versant) serait probablement la cause de fortes concentrations observées.

La flurtamone est un herbicide utilisé pour le désherbage du blé, du tournesol et de cultures protéagineuses. Elle a été systématiquement quantifiée dans les échantillons issus des prélèvements intégrés, mais uniquement dans les trois derniers échantillons des prélèvements ponctuels.

**Tableau 10 : Tableau récapitulatif des résultats des prélèvements ponctuels et intégrés**

Nom de l'échantillon	Atrazine	DEA	DIA	Epoxiconazole	Imidaclopride	Flurtamone	Métolachlore
EAUX PONCT 08/04/15	0.02	0.05	0.03	< LQ	0.02	< LQ	0.10
EAUX PONCT 13/04/15	0.03	0.05	0.02	< LQ	< LQ	< LQ	0.15
EAUX PONCT 20/04/15	0.03	0.04	0.02	0.02	0.01	0.18	2.05
EAUX PONCT 27/04/15	0.02	0.04	0.02	< LQ	< LQ	0.06	2.40
EAUX PONCT 04/05/15	0.02	0.04	< LQ	0.01	0.01	0.04	0.65
Moyenne EAUX INT du 8/04 au 13/04	0.02	0.04	0.02	0.03	0.02	0.05	0.10
Moyenne EAUX INT du 13/04 au 20/04	0.02	0.04	0.02	0.02	0.01	0.15	0.92
Moyenne EAUX INT du 20/04 au 27/04	0.02	0.04	0.02	0.02	0.01	0.06	0.88
Moyenne EAUX INT du 27/04 au 04/05	0.02	0.04	0.02	0.01	0.02	0.04	1.22

### c. Résultats obtenus avec les POCIS

Il a été mis en évidence plus de molécules via l'échantillonnage par les POCIS. Il a néanmoins été retrouvé les mêmes molécules que dans les autres modes d'échantillonnage (atrazine, DEA, DIA, métolachlore, flurtamone). L'imidaclopride n'a cependant pas été retrouvée dans les POCIS, probablement à cause de son  $\log K_{ow}$  faible (1,1) lui conférant une affinité faible avec la phase adsorbante. Des molécules comme le norflurazon, le dimétachlore, la spiroxamine, la simazine et le fluzilazole ont pu être quantifiés via les POCIS, même si elles sont retrouvées à des concentrations assez faibles (de l'ordre de 0,002 à 0,03  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Afin de pouvoir comparer les différentes méthodes d'échantillonnage entre elles, il était nécessaire de calculer le coefficient de variation total issu de l'échantillonnage moyenné. Nous nous sommes basés sur l'Équation 6 ci-dessous, tirée des travaux de Ort *et al.* [25]. Ce coefficient prend en compte les écart-types issus de l'échantillonnage et des analyses.

$$s_{\text{sampling}} = \sqrt{s_{\text{total}}^2 - s_{\text{chem.anal.}}^2}$$

**Équation 6**

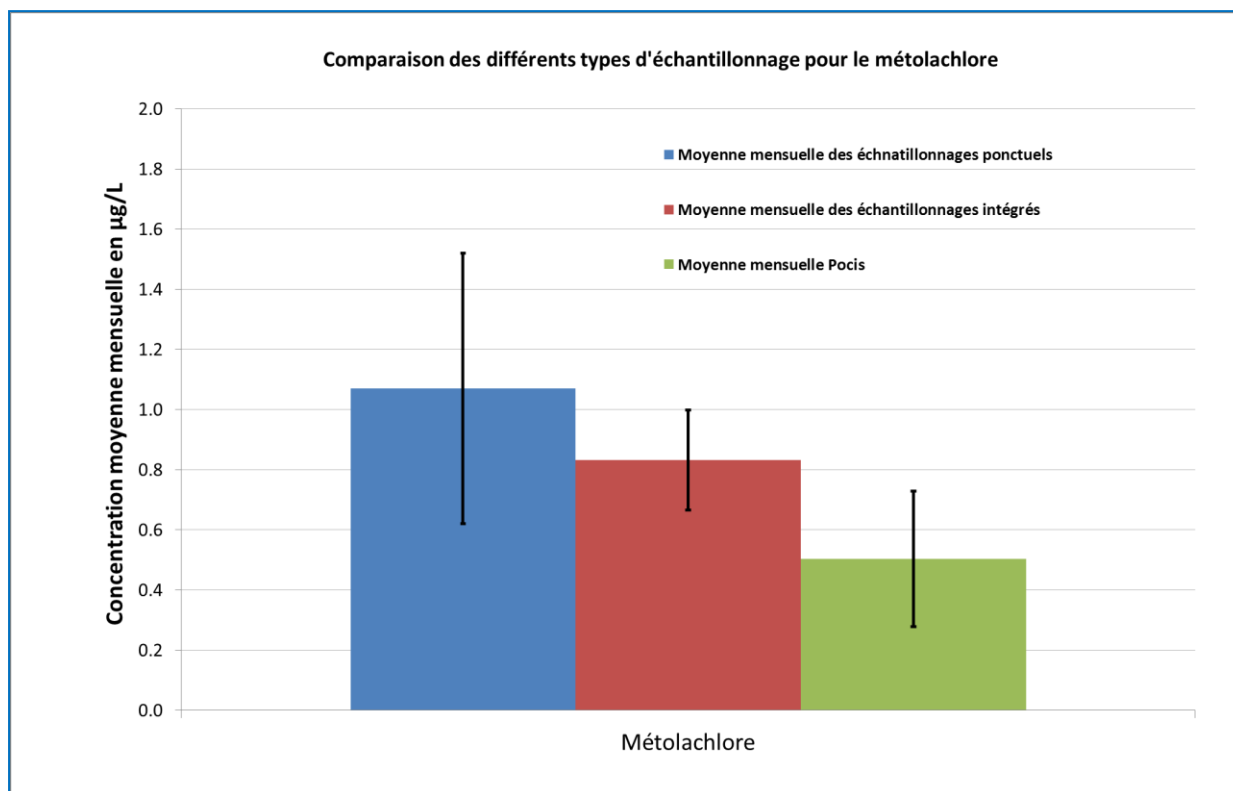
Les résultats obtenus figurent dans le **Tableau 11** ci-dessous.

**Tableau 11 : Tableau récapitulatif des moyennes mensuelles et écart-types selon les méthodes d'échantillonnage**

Moyenne mensuelle ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Atrazine	DEA	DIA	Flurtamone	Métolachlore
Echantillonnage ponctuel	0.026	0.046	0.017	0.056	1.070
Echantillonnage intégré mensuel	0.022	0.041	0.015	0.033	0.832
Echantillonnage par POCIS	0.012	0.016	0.006	0.018	0.504
<b>Coefficient de variation analytique (<math>s_{\text{chem.anal}}</math>) en %</b>					
	17	21	20	5	17
<b>Coefficient de variation total (<math>s_{\text{total}}</math>) en %</b>					
<b>Echantillonnage ponctuel</b>	9	7	36	91	42
<b>Echantillonnage intégré</b>	18	24	20	12	20
<b>Echantillonnage par POCIS</b>	26	19	36	27	45
<b>Coefficient de variation échantillonnage (<math>s_{\text{sampling}}</math>) en %</b>					
<b>Echantillonnage ponctuel</b>	x	x	30	91	38
<b>Echantillonnage intégré</b>	6	12	0	11	11
<b>Echantillonnage par POCIS</b>	20	x	30	27	42

On remarque que dans le cas du DIA, flurtamone et métolachlore, les incertitudes liées à l'échantillonnage sont supérieures aux incertitudes analytiques ( $S_{\text{sampling}} \gg S_{\text{chem.anal}}$ ).

Sur les **Figures 24, 25 et 26** ci-dessous sont représentées les concentrations moyennes et les coefficients de variation issus du **Tableau 11**. On peut remarquer que quel que soit la molécule, les concentrations moyennes décroissent des prélèvements ponctuels (en bleu) aux prélèvements par les POCIS (en vert). Il est à noter que les concentrations obtenues via les POCIS n'ont pas été corrigées par le PRC (les données PRC n'ayant pas été exploitées à ce stade).



**Figure 24 : Comparaison des différents types d'échantillonnage pour le métolachlore (valeurs moyennes avec  $S_{\text{total}}$ )**

Pour le métolachlore, l'écart-type issu du prélèvement ponctuel est équivalent à celui issu des POCIS. Ceci témoigne d'une plus grande variabilité temporelle liée à l'échantillonnage ponctuel ( $S_{\text{sampling}} \gg S_{\text{chem.anal}}$  ; **Tableau 11**).

Dans le cas de l'atrazine et de la DEA, les  $S_{\text{sampling}}$  n'ont pu être calculé car les coefficients de variation totaux sont inférieurs aux coefficients de variation analytiques (**Tableau 11**). Les écart-types les plus faibles sont obtenus avec l'échantillonnage par les POCIS, pour les trois molécules (**Figure 25**). Dans le cas de la DIA, l'écart-type issu de l'échantillonnage intégré est plus élevé.

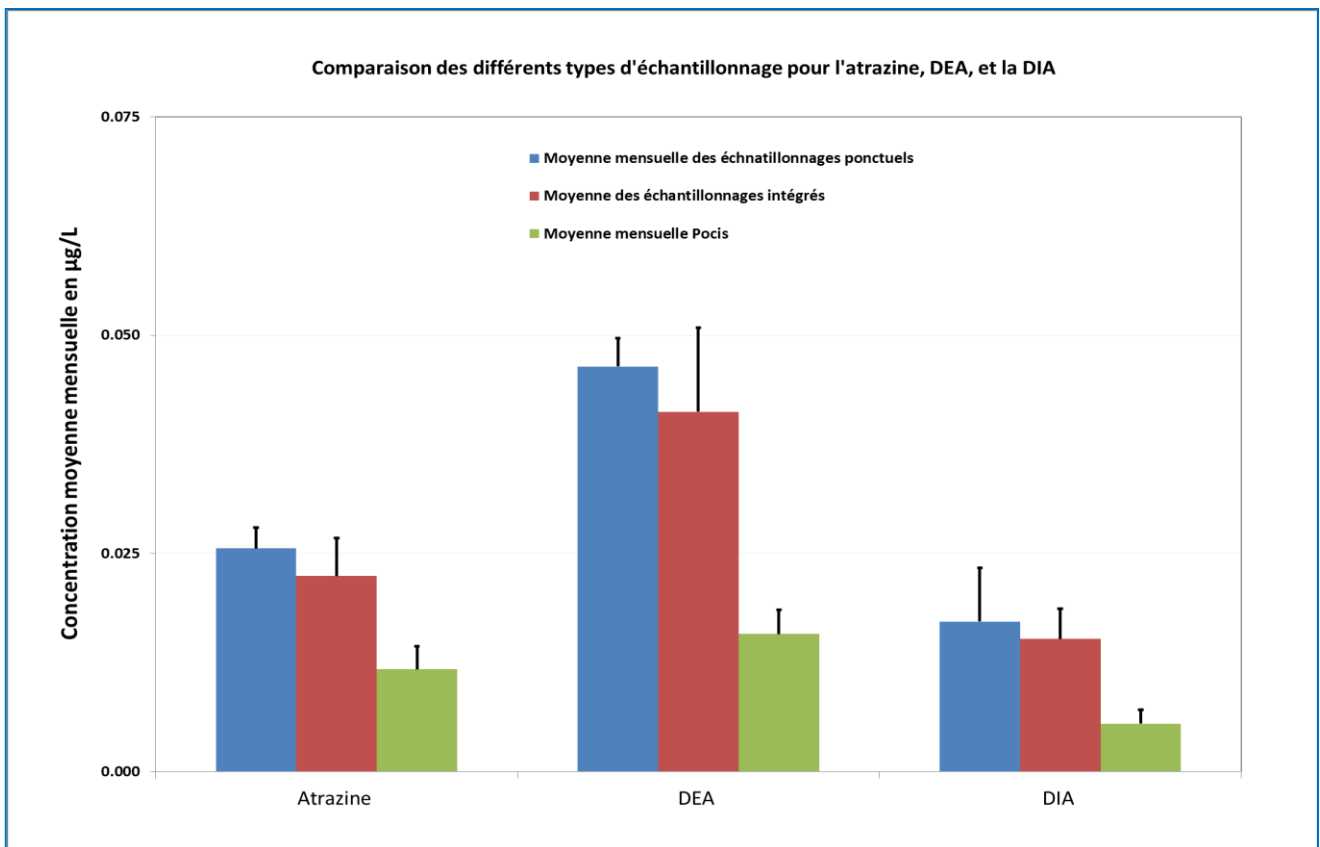


Figure 25 : Comparaison des différents types d'échantillonnage pour l'atrazine, la DEA et la DIA

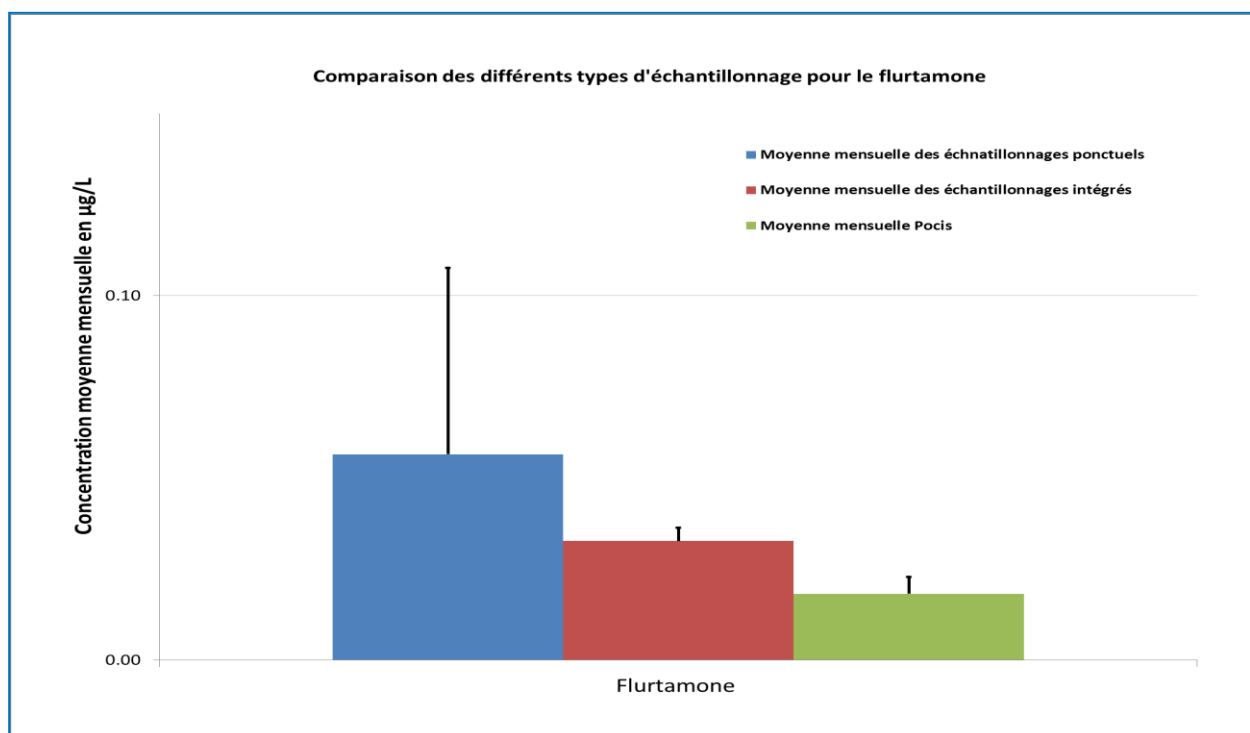


Figure 26 : Comparaison des différents types d'échantillonnage pour le flurtamone

La flurtamone présente une très grande dispersion en ce qui concerne le prélèvement ponctuel (Tableau 11). On peut donc en conclure que ce mode d'échantillonnage est moins adapté à cette molécule dans le cadre de notre étude.

#### d. Synthèse des résultats eaux et POCIS pour le métolachlore, l'atrazine et la flurtamone

Dans le but de comparer les différentes concentrations obtenues via les trois méthodes d'échantillonnage, trois molécules retrouvées simultanément dans les différentes méthodes (métolachlore, atrazine et flurtamone) seront décrites ci-après.

Sur les trois figures ci-dessous (Figure 27, 28 et 29) sont représentées en abscisse les différentes dates de prélèvement, sur le premier axe vertical (à gauche) les concentrations des pesticides dans l'eau en  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , puis sur le deuxième axe vertical (à droite) les concentrations des molécules dans les POCIS en  $\text{ng.g}^{-1}$  de phase.

Dans le cas du métolachlore (Figure 27) deux pics de contamination sont mis en évidence dans le cas des prélèvements moyennés (pics au environ du 19-20 avril puis du 27 au 30 avril). Ces pics de contaminations peuvent être expliqués par les épisodes pluvieux survenus les 18 et 26 avril (Figure 23). On remarque que les prélèvements ponctuels permettent également de mettre en avant ces pics. L'accumulation des POCIS est en accord avec l'allure de la courbe des prélèvements moyennés. En effet, on constate une légère accumulation la première semaine, puis une augmentation quasi linéaire jusqu'à la fin de l'exposition.

La ligne en pointillés rouge représente la moyenne mensuelle des concentrations des prélèvements ponctuels, et la ligne bleue celle des prélèvements moyennés quotidiens. Malgré que les prélèvements ponctuels se situent au niveau des pics de contamination, les concentrations obtenues via ceux-ci sont légèrement surestimées par rapport à ceux des prélèvements moyennés (la moyenne étant plus basse).

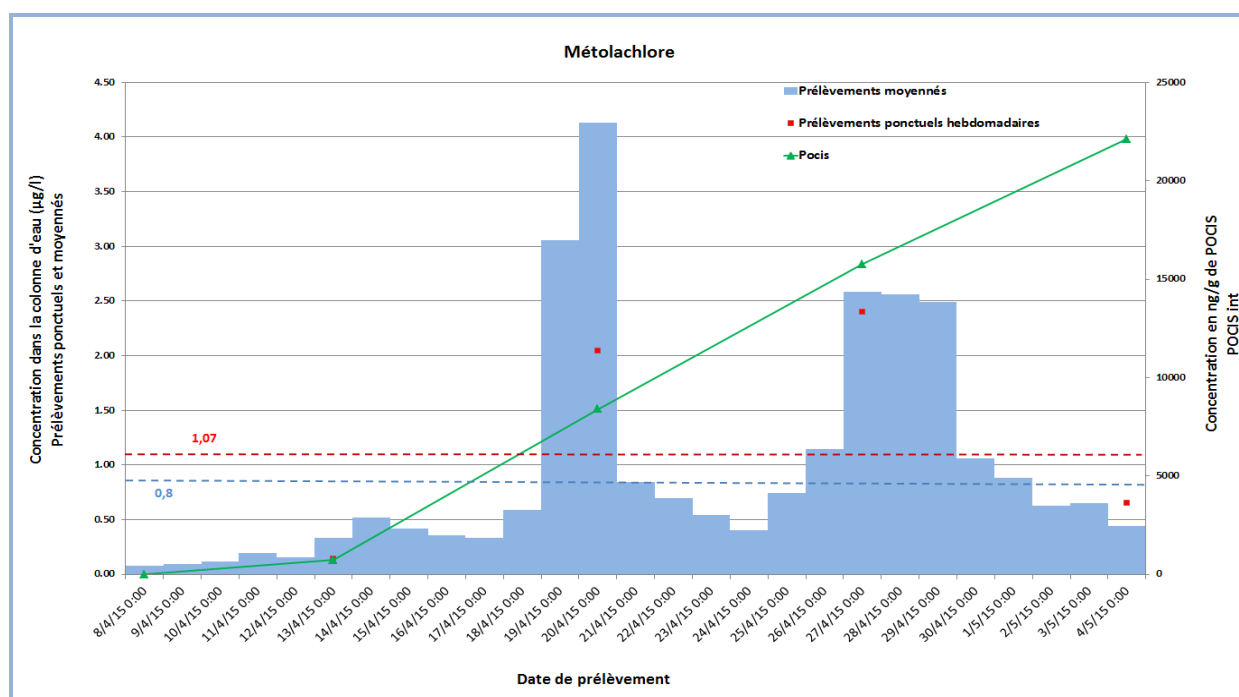


Figure 27 : Concentrations de métolachlore via les prélèvements ponctuels, intégrés et les POCIS

Les concentrations en atrazine (Figure 28) semblent assez stables sur toute la durée de la campagne, que ce soit pour les prélèvements ponctuels ou moyennés. Les prélèvements ponctuels effectués et les prélèvements moyennés sont globalement corrélés entre elles (les concentrations moyennes mensuelles étant équivalentes, Tableau 11), hormis lors du pic survenu entre le 10 et le 11 avril. L'accumulation de la molécule dans les POCIS se fait progressivement tout au long de la campagne, ce qui est en accord avec les résultats obtenus via les autres modes de prélèvement.

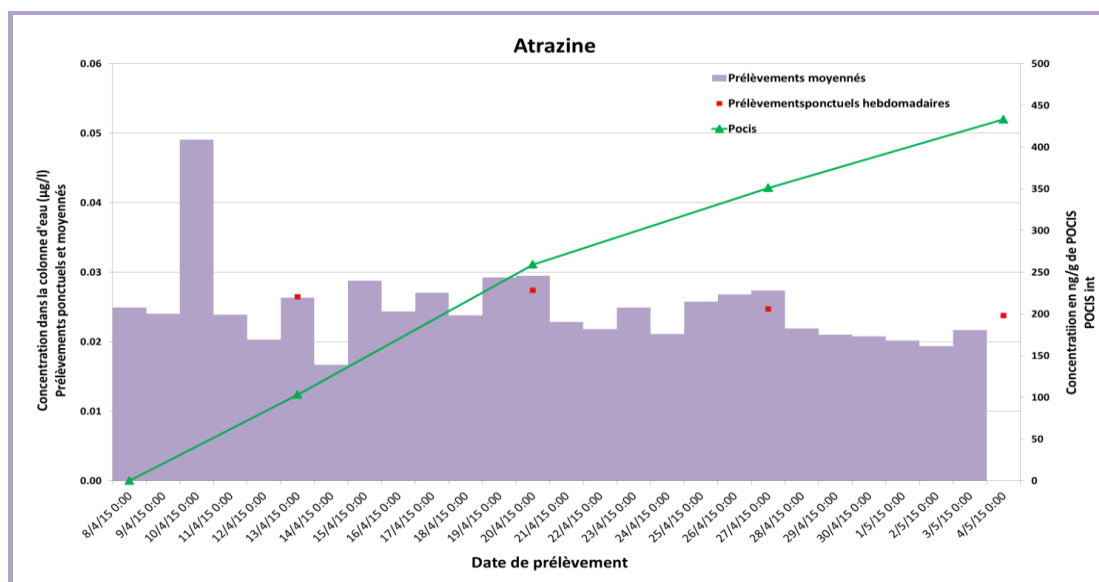


Figure 28 : Concentration d'atrazine via les prélèvements ponctuels, intégrés et les POCIS

La flurtamone présente une allure différente des deux molécules précédentes (Figure 29). En ce qui concerne les prélèvements moyennés, il n'a pu être quantifié que le 11 avril, puis à partir du 19 avril (on observe deux pics de contamination) jusqu'à la fin de la campagne. La molécule n'a pu être quantifiée ponctuellement qu'à compter du 19 avril (le pic du 11 avril, faible, n'ayant pas été mis en évidence). Une accumulation forte dans les POCIS a lieu à partir du 13 avril.

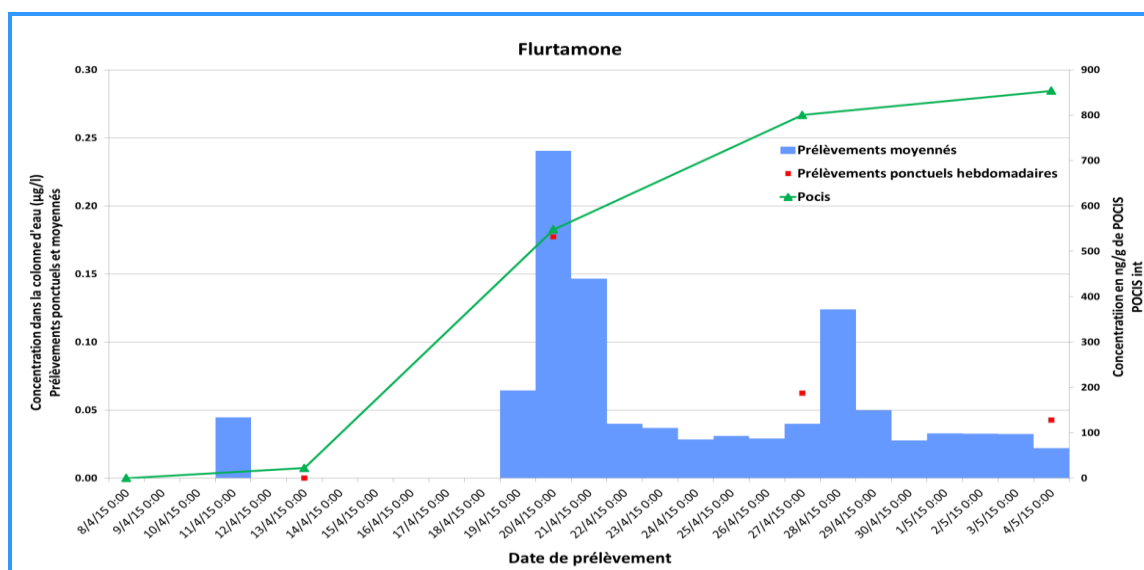


Figure 29 : Concentrations de flurtamone via les prélèvements ponctuels, intégrés et les POCIS

## V. Conclusion & Perspectives

L'objectif de ce stage était dans un premier temps d'exploiter des résultats obtenus lors des campagnes précédentes menées sur le Trec, un affluent du sud-ouest de la Garonne. On a pu observer une même dynamique de contamination sur toutes les campagnes. En effet les pics de contamination ont été observés aux printemps et en hiver. Cela a pu être expliqué par l'utilisation majoritaire du bassin versant pour la culture de céréales de printemps (maïs) et d'hiver (blé). Le pic de contamination observé au printemps 2014 (environ  $18 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour la somme des pesticides) a pu être expliqué par une importante pluie survenue à partir du 30 mai 2014. Les concentrations estimées au moyen des POCIS sur la même période montraient de fortes divergences (environ  $2 \mu\text{g.L}^{-1}$  en concentration intégrées) qui pouvaient s'expliquer par la forte variabilité temporelle des prélèvements ponctuels (échantillonnage d'un pic dans ce cas), ce qui peut aboutir à des concentrations moyennes annuelles très variables au regard des NQE.

La campagne menée en avril 2015 avait pour but la comparaison de trois méthodes d'échantillonnages (échantillonnage ponctuel, moyenné et via les POCIS). Il s'agissait plus précisément de juger de l'apport de l'aspect intégratif, notamment par rapport à la dynamique temporelle de la contamination des eaux de surface par les pesticides.

Il a pu être quantifié plus de molécules via les POCIS que les autres modes d'échantillonnage. Les molécules quantifiées l'ont été systématiquement depuis 2012.

En effet, l'atrazine, malgré son interdiction depuis 2003 a été retrouvé à une concentration relativement constante durant toute la campagne. Il a également été retrouvé ses produits de dégradation, DEA et DIA. La DEA retrouvée en concentration plus importante que sa molécule mère a permis négliger l'hypothèse d'apports récents de cette dernière (le rapport DEA/atrazine étant supérieur à 1).

Le métolachlore a également pu être quantifié. C'est une substance retrouvée systématiquement chaque année, et en concentration supérieure aux autres molécules. Ceci a pu être expliqué par son utilisation pour le désherbage du maïs et du tournesol tous deux cultivés sur le bassin versant du Trec.

La flurtamone, un herbicide utilisé pour le désherbage du tournesol et du blé a aussi été quantifié.

Afin de comparer les différentes méthodes d'échantillonnage entre elles, des coefficients de variation ont été calculés. On a pu remarquer que l'échantillonnage ponctuel présentait en général une plus grande dispersion que les autres types d'échantillonnage. La flurtamone présente une plus grande dispersion que les autres molécules, en ce qui concerne l'échantillonnage ponctuel, le coefficient de variation issu de l'échantillonnage y contribuant majoritairement.

La comparaison des trois méthodes d'échantillonnages nous a donc permis de mettre en évidence une plus grande variabilité temporelle lors des échantillonnages ponctuels hebdomadaires, par rapport aux échantillonnages intégrés. L'équivalence entre les coefficients de variation totaux des échantillonnages ponctuels et des POCIS semble cependant plus surprenant.

Les résultats POCIS présentés dans ce rapport n'ont pas été corrigés par le PRC (DIA-d5). Il en sera question dans les études à venir. Aussi, la comparaison entre les accumulations des POCIS intérieurs et extérieurs feront l'objet d'étude dans d'autres projets.



# Hygiène & sécurité

A mon arrivée au laboratoire de chimie, une fiche d'accueil Hygiène et Sécurité m'a été remise par votre responsable de stage, afin que je prenne connaissance de toutes les informations de sécurité générale. De plus, j'ai été sensibilisé aux différents risques auxquelles je pourrais être exposé et aux attitudes correctes à adopter dans le cadre de mon travail.

Au sein du laboratoire de chimie, le port d'une blouse, gants, lunettes de protection et chaussures fermées sont obligatoires lors de toutes manipulations. Des masques de protection sont aussi fournis dans la salle de préparation des échantillons. Sont aussi à disposition des douches de sécurité (purgées trimestriellement) et rince-œil (purgés de façon hebdomadaire), une armoire à pharmacie.

J'ai également eu à effectuer des déplacements sur le bassin versant Trec-Canaule (à proximité de Marmande) pour collecter de l'eau et des échantillonneurs passifs. Le centre Irstea dispose de ce fait de mesures d'hygiène et sécurité spécifique aux sorties sur le terrain.

Le port de chaussures ou de bottes/waders/cuissardes de sécurité est fonction de la nature des missions et est à l'appréciation du responsable scientifique, néanmoins il est obligatoire de se munir de chaussures de terrain fermées. Il est également indispensable d'emporter une trousse à pharmacie et un téléphone portable.

Enfin, pendant toute la durée du stage, j'ai effectué des travaux sur ordinateur (bibliographie, rédaction du rapport de stage...). Il était donc indispensable de prendre en compte les risques liés aux Troubles Musculo Squelettique ou TMS. La figure ci-dessous résume donc les bonnes pratiques à adopter.

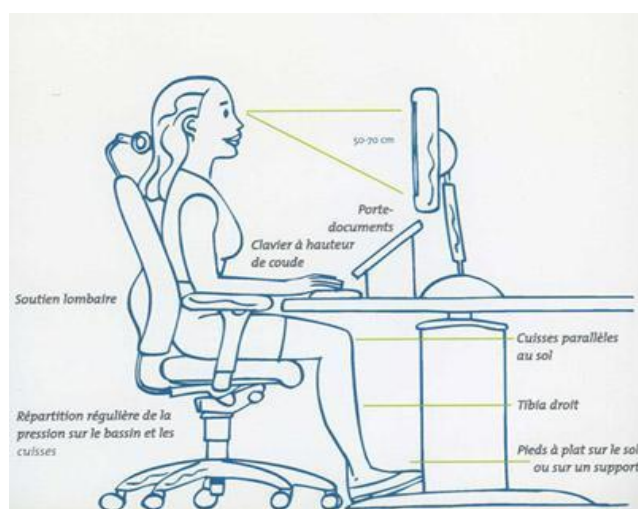


Figure 30 : Bonnes pratiques à adopter contre les Troubles Musculo-Squelettique

# Références bibliographiques

---

- [1] F. Daguet, “La population de la France, une croissance sans précédent depuis 1946,” *Source*, pp. 8–11, 1996.
- [2] C. Vandenberghe, “Mise en relation de l ’ évolution de l ’ agriculture et de la qualité de l ’ eau entre 1950 et 2000,” *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, vol. 14, no. S1, pp. 9–16, 2010.
- [3] Parlement européen et Conseil de l’Union Européenne, “Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l’eau,” *J. Off. des Communautés Eur. du 24.8.2013 (JO L 226/1)*., vol. 2013, p. 17 p., 2013.
- [4] A. BELLES, “Développement et applications environnementales des échantillonneurs passifs pour la surveillance des écosystèmes aquatiques,” Université Bordeaux 1, 2012.
- [5] K. Borgå, G. W. Gabrielsen, and J. U. Skaare, “Biomagnification of organochlorines along a Barents Sea food chain,” *Environ. Pollut.*, vol. 113, no. 2, pp. 187–198, 2001.
- [6] Agence de l’Eau Seine Normandie, “Organochlorés,” 2008, pp. 206–215.
- [7] G. Poulier, “Etude de l’échantillonnage intégratif passif pour l’évaluation réglementaire de la qualité des milieux aquatiques,” 2014.
- [8] Agence de l’Eau Seine Normandie, “Pesticides,” in *Guide pratique des substances toxiques dans les eaux douces et littorales du Bassin Seine-Normandie*, 2008, pp. 183–250.
- [9] D. Aligon, J. Bonneau, J. Garcia, D. Gomez, and D. Le Goff, “Projet d ’ estimation des risques Sanitaires Estimation des expositions de la population générale aux insecticides : les les Pyréthriinoïdes,” pp. 2009–2010, 2010.
- [10] INERIS, “Dimethanamide.”
- [11] N. Chafik, “Contribution à l’étude du comportement de l’herbicide triflusaluron : Préparation et étude de nouvelles formulations à libération contrôlée,” 2002.
- [12] J. Labbé, “Présentation de la proposition de résolution «relative à la préservation des insectes pollinisateurs, de l’environnement et de la santé».”
- [13] F. Rocher, “Lutte chimique contre les champignons pathogènes des plantes : évaluation de la systémie phloémienne de nouvelles molécules à effet fongicide et d’activateurs de réactions de défense,” 2004.
- [14] L. E. Parlement, “Règlement (CE) No 1107/2009 du parlement Européen et du conseil du 21 octobre 2009,” 2009.

- [15] Journal officiel de l'Union européenne, "Règlement (UE) No 528/2012 du parlement européen et du conseil du 22 mai 2012 concernant la mise à disposition sur le marché et l'utilisation des produits biocides," 2012.
- [16] H. M. G. Van Der Werf, "Assessing the impact of pesticides on the environment," *Agric. Ecosyst. Environ.*, vol. 60, no. 2–3, pp. 81–96, 1996.
- [17] N. Mazzella, M. Coquery, C. Miège, C. Berho, J.-P. Ghestem, A. Togola, C. Tixier, and S. Lardy-Fontan, "Applicabilite des échantillonneurs passifs dans le Cadre de la DCE," 2011.
- [18] B. Vrana, I. J. Allan, R. Greenwood, G. a. Mills, E. Dominiak, K. Svensson, J. Knutsson, and G. Morrison, "Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 24, no. 10, pp. 845–868, 2005.
- [19] D. Alvarez, J. D. Petty, J. N. Huckins, T. L. Jones-Lepp, D. T. Getting, J. P. Goddard, and S. E. Manahan, "Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments," *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 23, no. 7, pp. 1640–8, Jul. 2004.
- [20] W. Perrine, "Développements d'échantillonneurs passifs pour l'étude de la contamination des eaux par les micropolluants organiques," Université Bordeaux 1, 2013.
- [21] J. N. Huckins, J. D. Petty, J. a. Lebo, F. V. Almeida, K. Booij, D. a. Alvarez, W. L. Cranor, R. C. Clark, and B. B. Mogensen, "Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 1, pp. 85–91, 2002.
- [22] S. Lissalde, N. Mazzella, and P. Mazellier, "Polar organic chemical integrative samplers for pesticides monitoring: Impacts of field exposure conditions," *Sci. Total Environ.*, vol. 488–489, no. 1, pp. 188–196, 2014.
- [23] N. Mazzella, S. Lissalde, S. Moreira, F. Delmas, P. Mazellier, and J. N. Huckins, "Evaluation of the use of performance reference compounds in an oasis-HLB adsorbent based passive sampler for improving water concentration estimates of polar herbicides in freshwater," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 5, pp. 1713–1719, 2010.
- [24] C. Harman, M. Reid, and K. V. Thomas, "In situ calibration of a passive sampling device for selected illicit drugs and their metabolites in wastewater, and subsequent year-long assessment of community drug usage," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 13, pp. 5676–5682, 2011.
- [25] C. Ort, M. G. Lawrence, J. Reungoat, and J. F. Mueller, "Sampling for PPCPs in wastewater systems: comparison of different sampling modes and optimization strategies.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 16, pp. 6289–6296, 2010.

# Annexes

## 1. Paramètres physico-chimiques de l'étang de Gazinet

Les teneurs en carbone organique dissous dans l'eau de l'étang figurent dans le **Tableau 12** ci-dessous. On peut remarquer que ces teneurs restent constantes tout au long de l'étude de stabilité).

**Tableau 12 : Carbone organique dissous dans l'étang de Gazinet**

Dates de prélèvements	Types d'échantillons	Carbone Organique (en mg.L <sup>-1</sup> )
17/02/2015	Eau filtrée Blanc étang	7.6
23/02/2015	Eau filtrée Blanc étang	7.5

**Tableau 13 : pH, conductivité et MES de l'étang de Gazinet**

pH	Conductivité (μS.cm <sup>-1</sup> )	MES (mg.L <sup>-1</sup> )
7.4	340	4.6

## 2. Préparation des échantillonneurs passifs

### *a. Dopage de l'adsorbant*

La phase Oasis HLB est conditionnée dans une cartouche de 6 g. Elle est rincée avec 50 mL de méthanol (grade HPLC, Atlantic Labo Bruges, France) puis séchée sous flux d'azote pendant 30 min. Une fois sèche, 5 g sont transférés dans un ballon et dopés par ajout de 45 mL de méthanol contenant 200 μL de DIA-d5 à 100 ppm. Le mélange est placé 30 min aux ultrasons (Modèle B3210EDTH, 47 kHz, 335 watt, Branson, Connecticut, USA) afin de garantir un dopage homogène, puis le méthanol est évaporé lentement au rotavapor (Hei-VAP value 560-01100-00, Heidolph Instruments, Schwabach, Allemagne) à 50°C. L'adsorbant est enfin séché à l'étuve pendant 2 à 3h à 50°C et stocké au réfrigérateur. Afin de déterminer la quantité exacte de PRC ajoutée, des cartouches de référence sont préparées, éluées et analysées pour chaque lot de fabrication.

### *b. Montage des POCIS*

Les POCIS sont préparés au laboratoire quelques jours avant l'exposition, avec 200 mg de phase Oasis HLB dopée en DIA-d5, emprisonnée entre deux membranes en polyéthersulfone (0,1μm, PALL Holtzheim, France). Le tout est maintenu au moyen de deux anneaux plats en inox et de 3 boulons en inox (**Figure 13**). Ces dispositifs sont ensuite stockés au réfrigérateur et transportés sur

le terrain dans des glacières à 4°C. Un POCIS nommé « blanc terrain » est également monté et transporté sur le terrain à chaque sortie, dans le but de s'affranchir de toute contamination ayant eu lieu lors du transport des POCIS par exemple.

### *c. Démontage des POCIS et récupération de la phase Oasis HLB*

Une fois récupérés, les POCIS sont nettoyés à l'eau déminéralisée afin d'éliminer le biofilm qui aurait pu s'y fixer, puis séchés sur papier adsorbant pendant environ une nuit. La phase Oasis HLB est récupérée dans un bécher avec 20 mL d'eau ultrapure (18,2 MΩ, Système Synergy UV Millipore, Billerica, USA) puis transféré dans une cartouche SPE vide préalablement pesée. Le bécher est rincé avec 10 mL d'eau ultrapure, également transférée sur la cartouche SPE. L'ensemble de ces étapes est réalisé sous vide partiel (environ 53,33 kPa) à l'aide d'un visiprep (Supelco, France). La cartouche est séchée sous flux d'azote pendant environ 30 min, puis de nouveau pesée afin de s'assurer de la quantité de phase récupérée. Enfin, la cartouche est stockée au congélateur jusqu'à l'élution.

### *d. Elution des POCIS*

L'élution est réalisée avec 3 mL de méthanol, suivis de 3 mL d'un mélange méthanol/acétate d'éthyle (grade HPLC, Atlantic Labo Bruges, France) (75 :25 v/v). Le solvant est évaporé à l'aide d'un évaporateur automatisé (Speedvac concentrator SAVANT SPD121P, Thermo Scientific) jusqu'à ce qu'il n'en reste plus que quelques gouttes puis l'échantillon est repris dans 1 mL d'acétonitrile. Des travaux précédents ont mis en évidence l'existence d'effets de matrice, affectant l'analyse des extraits de POCIS par HPLC ESI-MS/MS. En plus de l'ajout d'étalons internes, la solution proposée consiste à diluer les échantillons de POCIS par un facteur 10 avant l'analyse, afin de limiter la présence des molécules interférentes. L'échantillon final est donc préparé avec 100 µL d'extrait de POCIS concentré, 1 mL d'un mélange eau ultrapure/acétonitrile (90/10 v/v), puis 10 µL d'une solution de huit étalons internes (atrazine d5, carbaryl d3, carbofuran d3, DEA d6, diuron d6, méthomyl d3, métolachlore d6, pyrimicarbe d6, Dr Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Allemagne) à 1 ppm.

## **3. Protocole de la SPE (Solid Phase Extraction)**

### *a. Conditionnement des cartouches*

Les cartouches utilisées pour les pesticides sont les cartouches Chromabond HR-X (MACHEREY-NAGEL), dont la phase est constituée de copolymère polystyrène-divinylbenzène hydrophobe. Elles sont conditionnées avec 5 mL de méthanol (MeOH) afin de



déployer les polymères de la phase pour qu'ils soient aptes à retenir les composés, puis de 5 mL d'eau ultrapure (EUP) afin de préparer la phase à recevoir de l'eau.

### *b. Ajout des échantillons*

Une fois prélevée sur le terrain, les échantillons d'eau doivent être le plus rapidement possible filtrés (filtres GF-F Whatman, 0,7  $\mu\text{m}$ ) et ajustés à  $\text{pH}=7$  avec  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0,1 N). Afin de vérifier le bon déroulement de l'extraction, 10  $\mu\text{L}$  d'un mélange de trois molécules deutérées (prometryn d6, simazine d5 et monuron d6) appelées « surrogates » sont ajoutés à 100 mL d'eau à analyser. L'eau est ensuite transférée sur la cartouche (Figure 18).

### *c. Rinçage des cartouches*

Une fois la totalité des échantillons passée sur la cartouche, cette dernière est rincée avec 5 mL d'un mélange EUP/MeOH (85/15, v/v) afin d'éliminer d'éventuels interférents (Figure 18). Les cartouches sont ensuite séchées pendant 30 minutes par un courant d'azote. Une fois sèches, elles sont conservées mettre au congélateur jusqu'à l'étape d'élution. Ces trois étapes (conditionnement, percolation de l'échantillon et rinçage) sont réalisées sous vide partiel (environ 53,33 kPa).

### *d. Elution des cartouches*

Les cartouches sont éluées avec 3 mL de MeOH puis 3 mL d'un mélange MeOH/Acétate d'éthyle (75/25, v/v). Les éluats sont ensuite évaporés au RapidVap pendant environ 1h30 à  $60^\circ\text{C}$ , après ajout de 10  $\mu\text{L}$  d'un mélange de 8 étalons internes (Atrazine d5, Pyrimicard d6, Carbofuran d3, Tebuconazole d6, DEA d6, Diuron d6, Methomyl d3, Métolachlore d6). Une fois le solvant évaporé, l'échantillon est repris dans 1 ml d'un mélange EUP/ACN (90/10, v/v).

La performance générale d'un protocole d'extraction peut être évaluée au moyen de l'étude des rendements. Pour cela, des échantillons d'eau sont dopés à  $0,04 \mu\text{g.L}^{-1}$  et  $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$  avec une solution à  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  contenant 41 pesticides polaires neutres (4  $\mu\text{L}$  et 20  $\mu\text{L}$  respectivement) et extraits selon le protocole décrit ci-dessus. Les concentrations attendues dans l'échantillon final sont de 20 et  $40 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Les concentrations initiales en pesticides (avant dopage) sont déterminées grâce à l'analyse de l'échantillon non dopé. Un rendement est considéré comme satisfaisant si le pourcentage de récupération de l'analyte est supérieur à 70 %.



Molécule	Famille	LogP <sup>a</sup>	Koc (L kg <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	DT50 (j) <sup>b</sup>	Hydrolyse <sup>b</sup>	Action <sup>b</sup>	Usage en France <sup>c</sup>	NOE-MA (µg L <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>	NOE-CMA (µg L <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>
1-(3,4-dichlorophenyl)-3-méthyl urea (DCPMU)	Métabolite	2,46	-	-	-	Métabolite	-	-	-
1-(4-isopropylphényl)-3-méthyl urea (IPPMU)	Métabolite	2,63	-	-	-	Métabolite	-	-	-
1-(4-isopropylphényl)-urea (PPU)	Métabolite	2,16	-	-	-	Métabolite	-	-	-
3,4-dichlorophenyl urea (DCPU)	Métabolite	2,01	-	-	-	Métabolite	-	-	-
Acétochlor	Chloroacétanilide	3,03	203	13	Stable	Herbicide	Interdit (2013)	0,3	0,7
Alachlor	Triazine	2,61	100	29	Tres stable	Herbicide	Interdit (2008)	0,6	2,0
Atrazine	Triazine	2,25	423	21	Tres stable	Herbicide	Interdit (2003)	-	-
Azoxystrobin	Carbanate	2,36	417	25,8	Instable	Insecticide	Ble, maïs	-	-
Carbaryl	Carbanate	1,52	223	18	Tres stable	Insecticide	Interdit (2008)	-	-
Carbendazime	Carbanate	2,32	22	20,8	Stable	Insecticide	Interdit (2008)	-	-
Carbofuran	Organophosphoré	3,8	680	30	Tres stable	Insecticide	Interdit (2007)	0,1	0,3
Chlorfenvinphos	Organophosphoré	4,7	8151	18,7	Tres stable	Insecticide	Mais, vergers	0,03	0,1
Chlorpyrifos	Uree substituee	2,41	208	34	Tres stable	Herbicide	Ble	-	-
Chlorzolone	Triazole	2,91	442	48,5	Tres stable	Fongicide	Ble	-	-
Cyproconazole	Métabolite	1,51	-	-	-	Métabolite	-	-	-
Desethylatrazine (DEA)	Métabolite	1,98	-	-	-	Métabolite	-	-	-
Desethylterbutylazine (DET)	Métabolite	1,15	-	-	-	Métabolite	-	-	-
Desisopropylatrazine (DIA)	Amide	4,9	3417	31,5	Stable	Herbicide	Ble, jardins publics	-	-
Diméthachlore	Chloroacétanilide	2,59	63	16,5	Tres stable	Herbicide	Colza	-	-
Diméthananamide	Chloroacétanilide	1,89	108	12	Stable	Herbicide	Colza, maïs	-	-
Diméthoate	Chloroacétanilide	0,78	34	7,2	Tres stable	Insecticide	Vergers	-	-
Diméthomorphole	Morpholine	2,68	408	42,1	Tres stable	Fongicide	Arbres, fleurs	0,2	1,8
Dituron	Uree substituee	4,7	920	78	Tres stable	Herbicide	Interdit (2008)	0,005	0,01
Endosulfan 1	Organochloré	3,83	11500	6-11 <sup>f</sup>	Stable	Insecticide	Interdit (2007)	0,005	0,01
Endosulfan 2	Organochloré	3,66	6761	19-36 <sup>f</sup>	Stable	Insecticide	Interdit (2007)	0,005	0,01
Endosulfan Sulfate	Organochloré	3,44	-	75-161 <sup>f</sup>	-	Métabolite	-	-	-
Epoxyconazole	Triazole	3,44	1073	117	Tres stable	Fongicide	Ble, maïs	-	-
Flutriafone	Furanone	3,2	329	55,5	Tres stable	Herbicide	Ble, tournesol	-	-
Flusilazole	Triazole	3,87	1663	94	Stable	Fongicide	Ble, vergers	-	-
Hexaconazole	Triazole	1,17	54	105	Stable	Herbicide	Interdit (2007)	-	-
Imidaclopride	Neonicotinoïde	1,1	225	174	Tres stable	Insecticide	Ble, vergers	-	-
Isoproturon	Uree substituee	2,5	122	22,5	Tres stable	Herbicide	Ble	0,3	1,0
Kresoxim-méthyl	Strobilurine	3,4	308	13,5	Stable	Fongicide	Ble, vergers	-	-
Lindane	Organochloré	3,7	1100	121	Tres stable	Insecticide	Ble	0,02	0,04
Linuron	Uree substituee	3,21	436	47,5	Tres stable	Herbicide	Interdit (1998)	-	-
Metazachlore	Chloroacétanilide	2,13	110	9,8	Instable	Herbicide	Herbes, P de terre	-	-
Méthomyl	Carbanate	2,38	25,2	7	Stable	Insecticide	Colza, tournesol	-	-
Métoxuron	Uree substituee	1,64	120	30	Instable	Herbicide	Interdit (2008)	-	-
Norflurazon	Pyridazine	2,31 <sup>e</sup>	2254	7004	-	Herbicide	Interdit (2007)	-	-
Norflurazon-desméthyl	Métabolite	2,41	-	-	-	Herbicide	Interdit (2004)	-	-
Oxadiazon	Oxadiazole	4,9	2339	105	Instable	Métabolite	Vergers, jardins publics	-	-
Pendiméthaline	Amine	5,2	15744	99,17	Stable	Herbicide	Ble, pois, jardins publics	-	-
Procyimolafone	Dicarbonyl	3,14	378	224	Instable	Fongicide	Interdit (2008)	-	-
Propiconazole	Thiocarbamate	4,65	1693	9,8	Tres stable	Herbicide	Ble, carotte	-	-
Pyrimicarb	Carbanate	2,83	290	65,8	Stable	Insecticide	Vergers, tournesol	-	-
Simazine	Triazine	2,18	130	90	Tres stable	Herbicide	Interdit (2003)	1,0	4,0
S-Métolachlore	Chloroacétanilide	3,24	200	21	Stable	Herbicide	Mais, tournesol	-	-
Spiroxamine	Spirocetalanne	2,89	1947	405	Tres stable	Fongicide	Ble	-	-
Tebuconazole	Triazole	3,7	1022	31	Stable	Fongicide	Ble, vergers	-	-
Terbutylazine	Triazole	3,21	220	46	Stable	Herbicide	Interdit (2003)	-	-
Trihalurane	Amine	5,27	8765	170	Tres stable	Herbicide	Interdit (2009)	0,03	-

a <http://www.ineris.fr/substances/#> b <http://www.ineris.fr/sirs-pesticides> c <http://e-phy.agriculture.gouv.fr> d Directive 2013/39/EC e <http://sistem.ineris.ac.uk/aerw/footer/index2.htm> f <http://www.fao.org>

Figure 31 : Liste et caractéristiques des pesticides



