



**HAL**  
open science

## Intérêt des préleveurs passifs pour la caractérisation de la contamination par les pesticides sur le bassin de l'Orgeval et comparaison avec les méthodes directes d'échantillonnage

Helene Blanchoud, Ferreux Teo, Fabrice Alliot, Sira Traoré, Patrick Ansart, Arnaud Blanchouin, Romane Nespoulet

### ► To cite this version:

Helene Blanchoud, Ferreux Teo, Fabrice Alliot, Sira Traoré, Patrick Ansart, et al.. Intérêt des préleveurs passifs pour la caractérisation de la contamination par les pesticides sur le bassin de l'Orgeval et comparaison avec les méthodes directes d'échantillonnage. 2020. hal-04357625

**HAL Id: hal-04357625**

**<https://hal.inrae.fr/hal-04357625>**

Submitted on 21 Dec 2023

**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.

## **Intérêt des préleveurs passifs pour la caractérisation de la contamination par les pesticides sur le bassin de l'Orgeval et comparaison avec les méthodes directes d'échantillonnage**

Hélène Blanchoud<sup>1\*</sup>, Téo Ferreux<sup>2</sup>, Fabrice Alliot<sup>1</sup>, Sira Traoré<sup>1</sup>, Patrick Ansart<sup>3</sup>, Arnaud Blanchouin<sup>3</sup>, Romane Nespoulet<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> EPHE, PSL Research University, UMR METIS 7619 (SU/CNRS/EPHE), Paris

<sup>2</sup> Unilasalle, Ecole des Métiers de l'Environnement, Bruz

<sup>3</sup> INRAE, U.R. HYCAR, Antony

\* [helene.blanchoud@ephe.psl.eu](mailto:helene.blanchoud@ephe.psl.eu)

### **Résumé**

*De par leur toxicité et leur utilisation fréquente et à large échelle, les pesticides sont très souvent pointés du doigt comme étant parmi les principaux responsables du déclin de la biodiversité, voire d'effets sur la santé humaine. La contamination mensuelle par les pesticides est maintenant suivie en continu depuis 2008 à la station des Avenelles sur le bassin versant de l'Orgeval dans le cadre du PIREN-Seine. Les fluctuations mensuelles de teneurs en pesticides sont comprises entre 1 et 1 000 ng.L<sup>-1</sup>. C'est le cas pour le S-métolachlor pour lequel un maximum de contamination est observé en mai-juin. L'Orgeval constitue ainsi un site d'intérêt pour la validation de nouvelles approches de caractérisation de la contamination comme l'utilisation de préleveurs passifs de type POCIS et leur comparaison avec des mesures directes (échantillonnage ponctuel ou intégré). Ce travail sera complété par de nouvelles techniques de marqueurs d'effets sur les communautés piscicoles.*

### **Points clefs**

- ✓ *L'échantillonnage mensuel intégré par prélèvement continu reste la meilleure méthode de prélèvement pour appréhender la contamination des petits cours d'eau par les pesticides.*
- ✓ *L'échantillonnage par POCIS reste intéressant pour mesurer des traces de contaminants mais nécessite encore une calibration.*
- ✓ *Le travail sera complété par la détermination de marqueurs d'effets sur les poissons.*

### **Abstract**

Due to their toxicity and their large-scale uses, pesticides are often pointed out as being among the main causes of the decline in biodiversity, and even of effects on human health. Monthly contamination by pesticides has been monitored continuously since 2008 in the Orgeval watershed. Pesticide concentrations are between 1 and 1000 ng.L-1 according to application periods. This is the case for S-metolachlor for which maximum contamination is observed in May-June. The Orgeval is thus a site of interest for the validation of new approaches to characterize contamination such as the use of passive samplers and to compare them with direct measurements (grab or integrated sampling). This work will allow us to find new strategies to determine effect markers on fish communities.

### **Key points**

- ✓ Monthly integrated sampling remains the best method to understand the contamination of small rivers by pesticides.
- ✓ Passive sampling is interesting of trace measurements but still requires calibration.
- ✓ Next studies will be conducted to measure biomarkers on fish.

## **1. Introduction**

La stratégie actuelle de surveillance de la contamination par les pesticides des eaux superficielles est majoritairement basée sur des échantillonnages ponctuels. Un échantillon ponctuel est un échantillon d'eau prélevé en un point et à un temps donné. Ainsi, la représentativité d'un prélèvement dépend directement des conditions lors de sa réalisation. La fréquence des prélèvements a donc un rôle primordial, puisqu'elle permettra d'identifier les résultats aberrants et la concentration moyenne annuelle sera alors un paramètre d'autant plus pertinent que cette fréquence de prélèvement est élevée. Sur les petits cours d'eau, les concentrations en polluants sont susceptibles de varier rapidement en fonction des rejets sur quelques jours et/ou sur quelques kilomètres. Ils ne sont donc généralement pas suivis par les réseaux de surveillance. Les suivis de qualité de l'eau sont donc sensibles et fiables, mais ils coûtent cher et sont peu adaptés à un contrôle fréquent.

Afin de palier partiellement aux problèmes posés par l'échantillonnage ponctuel, des préleveurs automatiques ont été développés. Ces préleveurs sont asservis au débit ou au temps. Ainsi, dans le cas des préleveurs asservis au temps, les dispositifs prélèvent fréquemment de petites quantités d'eau à un pas de temps prédéfini. Dans le cas des préleveurs asservis au débit, la fréquence des prélèvements varie en fonction du débit du cours d'eau. Cependant, la mise en place de ces préleveurs automatiques est limitée par leur coût assez important, par la nécessité d'une installation sécurisée, d'une source d'énergie pour les alimenter ou encore par la logistique demandée pour récolter les échantillons et en assurer la conservation. Le coût de l'échantillonnage intégré (automatique) est lié au besoin de maintenance des équipements, à la quantité importante d'échantillons prélevés, et donc d'analyses à réaliser. Au vu du nombre de points de mesure en France, mettre en place des préleveurs automatiques sur l'ensemble du réseau de surveillance français paraît donc irréalisable en pratique.

Depuis quelques années, une méthode d'échantillonnage alternative se développe pour le suivi des contaminants, y compris les résidus de pesticides, dans les eaux : l'échantillonnage passif (Mazella 2007, Imtiaz 2013, Wund 2013, Poulier 2014, Morin 2018). Cette technique présente les avantages d'être moins

coûteuse, elle ne nécessite pas de maintenance et sa mise en place est simple et rapide. De plus, elle permet de détecter la présence de polluants à des concentrations extrêmement faibles par la capacité d'accumulation des échantillonneurs (Criquet et al, 2017). Les caractéristiques des échantillonneurs passifs semblent donc être particulièrement adaptées pour l'échantillonnage des micropolluants qui sont susceptibles de ne pas être détectés et quantifiés par les techniques d'échantillonnage classique.

La norme NF EN ISO 5667-23 définit l'échantillonnage passif comme une « *technique d'échantillonnage basée sur la mise en place dans un milieu et pendant une période donnée d'un dispositif en général basé sur la diffusion d'un analyte du milieu échantillonné vers la phase réceptrice du dispositif. Cette diffusion est provoquée par la différence entre les potentiels chimiques de l'analyte dans les deux milieux* ». Ainsi, pour un tel dispositif, il est possible d'estimer la concentration d'un analyte moyennée sur la période d'échantillonnage. Selon les types d'échantillonneurs et les analytes recherchés, les périodes d'échantillonnage (c'est-à-dire la période où l'échantillonneur est immergé) varient de quelques heures à plus d'un mois (Ghestem et al., 2014). Généralement, un échantillonneur passif est composé d'une phase réceptrice spécifique ayant une affinité pour les analytes recherchés protégée par une membrane permettant de réguler l'accumulation des composés. La réglementation sur la mise en œuvre de l'échantillonnage passif n'est toujours pas actée pour la surveillance des eaux du fait des interrogations qui subsistent encore sur la capacité des échantillonneurs à accumuler certaines substances et sur leur caractère quantitatif.

L'objectif de notre étude est d'utiliser le suivi en continu des pesticides mis en place sur le bassin versant de l'Orgeval depuis 10 ans pour comparer les 3 modes d'échantillonnage : ponctuel vs intégré vs passif. Les concentrations pouvant être très variables dans le temps, cette étude permettra également de tester les limites de l'échantillonnage passif.

## 2. L'échantillonnage passif par POCIS

Bien que les échantillonneurs passifs reposent sur des principes de fonctionnement similaires, ils sont différenciés par leur sélectivité, qui est dépendante de leurs constituants. En effet, la membrane va pouvoir sélectionner les analytes selon le diamètre de ses pores, et, par sa composition, elle va avoir une affinité plus importante avec certains composés (Poulier, 2014). Les POCIS (*Polar Organic Chemical Integrative Sampler*) possèdent une membrane dont le diamètre des pores est de 0,1  $\mu\text{m}$  et n'échantillonnent que les molécules dont la taille est inférieure à cette dimension. Ainsi, les échantillonneurs passifs n'échantillonnent pas la fraction colloïdale de l'eau, où les polluants peuvent être liés aux particules solides. La capacité des échantillonneurs passifs à rendre compte des concentrations en composés d'intérêt dans la fraction dissoute de l'eau est une spécificité intéressante. En effet, au sein de cette fraction, les polluants sont biodisponibles pour les organismes aquatiques, l'échantillonnage passif pourrait ainsi permettre d'évaluer l'exposition des organismes aquatiques à la pollution et d'évaluer le risque associé (Huckins et al 1990, Mayer et al 2003).

On considère que la cinétique d'accumulation des analytes sur la phase réceptrice suit une cinétique d'ordre 1, en considérant les échanges qui s'y déroulent comme isotropes (indépendants de la direction). Il est ainsi possible d'obtenir la première équation (équation 1) :

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

avec :

$C_s$  : concentration en analyte dans la phase adsorbante ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

$C_w$  : concentration en analyte dans le milieu échantillonné (l'eau ici) ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$k_u$  : constante cinétique d'accumulation ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ ) et  $k_e$  : constante cinétique d'élimination ( $\text{j}^{-1}$ ),  $t$  : temps (j).

La solution de cette équation est (équation 2) :

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

Lors de l'accumulation d'un composé, deux régimes sont à considérer. Le premier est intégratif ( $t < t_{1/2}$  (durée de demi-vie)), avec une cinétique d'accumulation dite « pseudo-linéaire », et le second régime correspond à un équilibre thermodynamique ( $t > t_{1/2}$ ), avec une cinétique d'accumulation curvilinéaire puis stationnaire (Figure 1).

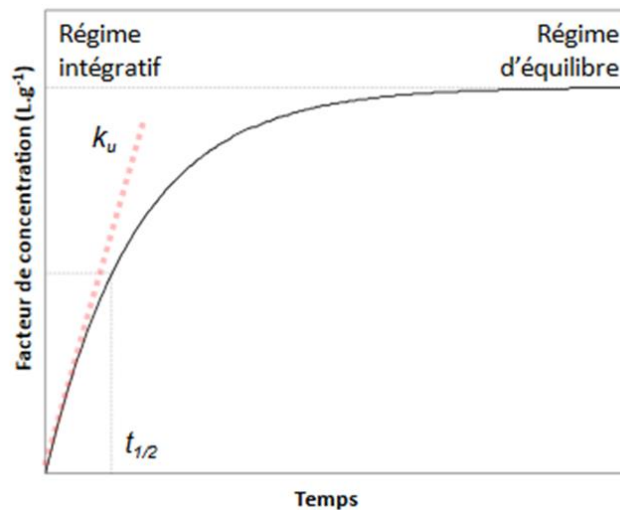


Figure 1. Cinétique d'accumulation des analytes au sein d'un échantillonneur passif de type POCIS (D'après Vrana et al., 2005)

Si le temps d'échantillonnage se limite au régime intégratif, alors seule la cinétique d'accumulation est prise en compte pour le calcul des concentrations moyennes de chaque composé dans le cours d'eau (équation 3).

$$C_s = \frac{C_w R_s t}{M_s} \quad (\text{Equation 3})$$

avec  $R_s$  le taux d'échantillonnage (en  $L \cdot j^{-1}$ ) dépendant de  $k_u$  et  $M_s$  la masse de phase adsorbante (en g).

Plusieurs études ont donc été réalisées concernant l'utilisation de POCIS pour l'échantillonnage des pesticides et des micropolluants dans le milieu aquatique. Il a été démontré que la calibration des POCIS reste l'étape la plus importante pour l'obtention de résultats fiables (Poulier, 2014). Cependant, la mise en place d'une calibration *in situ* à grande échelle demeure trop difficile et les taux d'échantillonnage déterminés en laboratoire présentent des différences importantes avec ceux déterminés dans le milieu naturel. Ainsi, les concentrations estimées via échantillonnage par des POCIS peuvent être éloignées des concentrations mesurées ponctuellement lorsque le taux d'échantillonnage utilisé pour l'estimation n'est pas fiable. Plusieurs travaux (Imtiaz 2013 ; Desgranges, 2015 ; Bernard, 2018) ont aussi mis en lumière le fait que l'hydrodynamique et notamment le débit jouait un rôle important sur la fiabilité des taux d'échantillonnage. L'approche PRC ne fait pas l'objet de conclusions unanimes, puisqu'elle fonctionne dans le cas de certaines études où des couples PRC/pesticides sont déterminés et n'est pas probante dans d'autre cas (Desgranges, 2015). Enfin, il semble acquis que les composés dont le log  $K_{ow}$  est proche de 4 présentent des difficultés à être échantillonnés, avec des retards observés sur les cinétiques d'accumulation (Imtiaz 2013 ; Desgranges, 2015 ; Wund 2013 ; Bernard, 2018). L'intégration des pics de pollution par les POCIS est une question qui reste peu abordée. L'ensemble de ces études a permis de montrer que les points sur lesquels les résultats et avis divergent restent la méthode de détermination des taux d'échantillonnage ainsi que l'utilisation éventuelle d'un ou plusieurs PRC.

### 3. Intérêt de la calibration des échantillonneurs passifs sur le bassin de l'Orgeval

Depuis 2008, un suivi continu a été mis en place pour évaluer la contamination des eaux de surface sur une partie du bassin de l'Orgeval. Ce bassin fait partie du GIS Oracle qui concentre les données hydrologiques et physico-chimiques (Oracle, 2019). Les prélèvements en continu sont réalisés à haute fréquence et moyennés mensuellement. Au-delà de la compréhension des processus de transfert, ce mode

d'échantillonnage est adapté pour la comparaison des données de contamination avec les résultats de modélisation (flux, concentrations, Queyrel, 2014).

Actuellement, 22 pesticides sont suivis. Ces composés sont recherchés en fonction des pratiques des agriculteurs, qui sont elles-mêmes directement liées aux types de cultures présentes en Seine-et-Marne (Schott et al., 2015). Les résultats de ce suivi montrent que la pression phytosanitaire exercée sur le bassin versant reste élevée. Les dernières années montrent en effet que l'atrazine (herbicide pourtant interdit depuis 2003) et son produit de dégradation, la DEA (déséthylatrazine), ont un taux de quantification proche de 100%, de même que le S-métolachlor, l'isoproturon et le chlortoluron. De manière générale, une légère saisonnalité est mise en évidence sur l'atrazine et la DEA puisqu'on observe des concentrations légèrement plus élevées en été lors des apports de nappe et lorsque le débit du cours d'eau est plus faible. Concernant le S-métolachlor, on remarque des fluctuations saisonnières très marquées (de quelques  $\text{ng.L}^{-1}$  à plus de  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) liées aux usages printaniers alors que l'isoproturon et le chlortoluron sont majoritairement présents en hiver (Blanchoud *et al.*, 2018). Les différences de comportement entre les pesticides permettront donc d'interpréter des écarts entre les résultats obtenus avec les POCIS et les prélèvements directs. D'autres pesticides sont susceptibles d'être présents mais les concentrations restent en deçà de la limite de détection. L'utilisation de préleveurs passifs dans ce contexte de l'Orgeval est donc intéressante pour comparer les différents modes d'échantillonnage et vérifier la présence de pesticides qui ne seraient pas détectés par les méthodes actuelles.

Tableau 1. Micropolluants recherchés dans l'eau de l'Orgeval au cours de l'étude

Composé	Famille	Usage (domestique/pro) / Domaine d'utilisation	Interdit (Date)
<b>Amoxiciline</b>	Aminopenicilline	Vétérinaire	Non
<b>Tétracycline</b>	Cyclines	Domestique	Non
<b>Triméthoprime</b>	Diaminopyrimidines	Domestique et Vétérinaire	Non
<b>Ciprofloxacine</b>	Fluoroquinolones	Domestique	Non
<b>Enoxacine</b>		Domestique	Non
<b>Enrofloxacin</b>		Vétérinaire	Non
<b>Flumequine</b>		Domestique et Vétérinaire	Non
<b>Norfloxacin</b>		Domestique et Vétérinaire	Non
<b>Ofloxacin</b>		Domestique	Non
<b>Acide oxolinique</b>		Quinolones	Domestique et Vétérinaire
<b>Erythromycine</b>	Macrolide	Domestique et Vétérinaire	Non
<b>Sulfaméthoxazole</b>	Sulfamides	Domestique et Vétérinaire	Non
<b>Irgarol</b>	Algicide (Triazines)	Peintures	Non
<b>Carbendazime</b>	Fongicide (Benzimidazoles)	Agriculture	Oui (2009)
<b>Propanil</b>	Herbicide (Anilines)	Agriculture	Oui
<b>Diflufenican</b>	Herbicide (Carboxamide)	Agriculture	Non
<b>Metolachlore</b>	Herbicide (Chloroacétamides)	Agriculture	Oui (2003)
<b>Metazachlor</b>	Herbicide (Chloroacétaniline)	Agriculture	Non
<b>Pendiméthaline</b>	Herbicide (Dinitroanilines)	Agriculture	Non
<b>Oxadiazon</b>	Herbicide (Oxadiazole)	Agriculture	Oui
<b>Nicosulfuron</b>	Herbicide (Sulfonylurée)	Agriculture	Non
<b>Prosulfuron</b>	Herbicide (Sulfonylurée)	Agriculture	Non
<b>Atrazine</b>	Herbicide (Triazines)	Agriculture	Oui (2003)
<b>Simazine</b>	Herbicide (Triazine)	Agriculture	Oui (2003)
<b>Terbuthylazine</b>	Herbicide (Triazine)	Agriculture	Oui (depuis 2018)
<b>Tebuconazole</b>	Fongicide (Triazole)	Agriculture	Non
<b>Bentazone</b>	Herbicide (Thiadiazinone)	Agriculture	Non
<b>Penoxsulam</b>	Herbicide (Triazolopyrimidine)	Agriculture	Non
<b>Chlortoluron</b>	Herbicide (Urée substituée)	Agriculture	Non
<b>Isoproturon</b>	Herbicide (Urée substituée)	Agriculture	Non
<b>Imidaclopride</b>	Insecticide (Néonicotinoides)	Agriculture	En plein champ
<b>Tebufenozide</b>	Insecticide (Benzohydrazyde)	Agriculture	Non
<b>DEA</b>	Produit de dégradation		
<b>DIA</b>	Produit de dégradation		
<b>Hydroxyatrazine</b>	Produit de dégradation		
<b>Imidaclopride olefin</b>	Produit de dégradation		
<b>Imidaclopride urea</b>	Produit de dégradation		
<b>Metolachlor OXA</b>	Produit de dégradation		
<b>Terbutylazine desethyl</b>	Produit de dégradation		

Les pesticides recherchés lors de notre étude sont donc des polluants fréquemment retrouvés lors du suivi en place, des composés récemment autorisés sur le marché et des substances actives de pesticides employés par les agriculteurs du territoire. C’est notamment le cas de certains pesticides qui peuvent être utilisés spécifiquement sur les types de cultures présentes en Seine-et-Marne tels que le nicosulfuron ou encore la bentazone et, plus récemment, la terbuthylazine, réautorisée en 2017. Dans notre étude, une liste de 12 antibiotiques a également été ajoutée pour permettre de valider le protocole analytique du laboratoire. Certaines molécules n’ont été mises sur le marché que récemment dans les secteurs pharmaceutiques ou de l’agriculture, ce qui rend leur étude pertinente pour être informé de l’évolution de leur présence dans l’environnement. De même, d’autres molécules plus anciennes ont été interdites, mais elles peuvent persister plusieurs années dans le milieu aquatique, ou bien être dégradées en des sous-produits qui peuvent parfois s’avérer plus persistants, comme c’est notamment le cas pour l’atrazine. Au total, 40 molécules sont recherchées, dont 12 appartenant au secteur pharmaceutique et 28 au secteur agricole (Tableau 1).

#### 4. Plan d’échantillonnage 2020

Afin de comparer les concentrations estimées par les POCIS avec les prélèvements directs, 3 mesures ponctuelles des concentrations sont généralement réalisées avant, pendant et après l’installation des préleveurs passifs. Ce protocole a été conservé et ajouté aux prélèvements intégrés mis en place depuis 10 ans sur ce bassin. Le prélèvement intégré a cependant été ajusté à la période d’imprégnation (14 jours) des POCIS (figures 2 et 3).

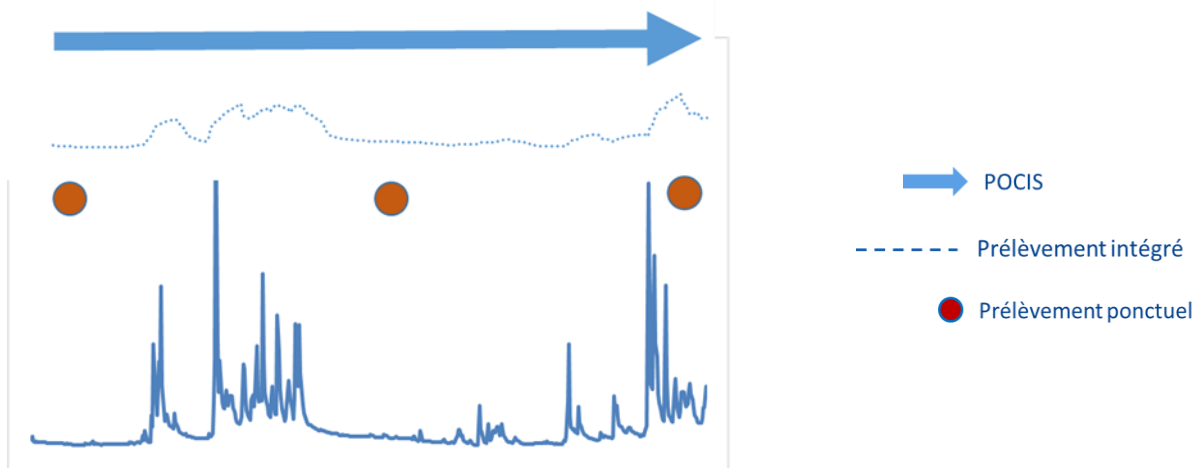


Figure 2. Schéma des types de prélèvements pour chaque campagne












Jour 0 ( $t_0$ )	Jour 7 ( $t_1$ )	Jour 14 ( $t_2$ )
  		  
 Réalisation prélèvement ponctuel  Pose triplicat de POCIS		 Début échantillonnage intégré  Récupération POCIS/Intégré

Figure 3. Plan d’échantillonnage pour chaque campagne de prélèvement (Ferreux, 2020)



#### 4.1. Contexte lié à la période d'étude

L'objectif initial était de réaliser des prélèvements sur 4 à 5 périodes différentes, dans l'optique de couvrir des conditions hydrologiques et agronomiques contrastées. Ainsi, les campagnes de terrain étaient prévues de mai à septembre 2020. Cela permettait également d'étudier l'impact du climat et des précipitations sur les flux de polluants. Cependant, du fait des conditions particulières de cette année et en particulier des restrictions de déplacements, seules 3 campagnes ont été réalisées, dont deux sont incomplètes (figure 4).

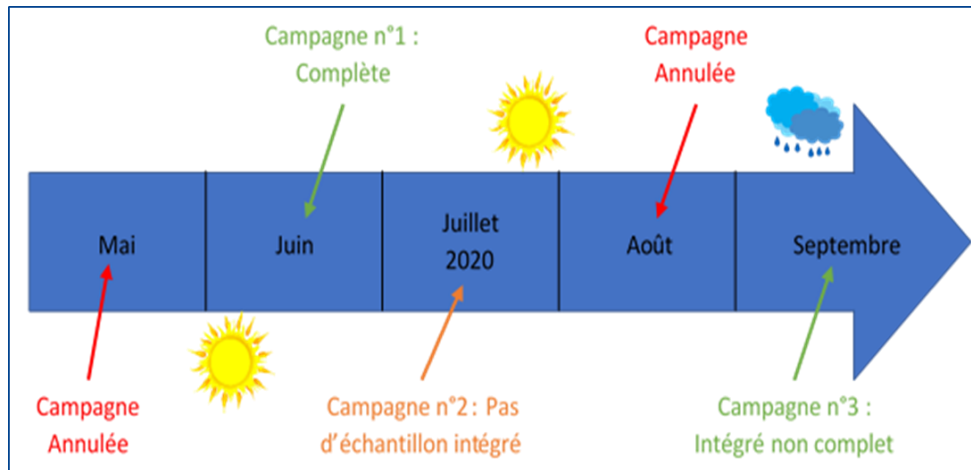


Figure 4. Chronologie des campagnes de terrain prévues et réalisées en 2020 (Ferreux, 2020)

#### 4.2. Préparation des échantillonneurs

Après 2 semaines d'exposition des POCIS dans le cours d'eau, la phase adsorbante est récupérée dans un bécher avec de l'eau ultra-pure, puis transférée dans une cartouche de SPE (Extraction sur Phase Solide) dans laquelle un fritté est déposé. L'ensemble de ces étapes est réalisé sous vide partiel via une pompe reliée à un système Visiprep.



Figure 5. Photo de POCIS lors de leur démontage et cage à POCIS après 14 jours d'exposition dans l'Orgeval

Un second fritté est ensuite ajouté dans les cartouches, puis l'élution des polluants est réalisée en ajoutant 10 ml de solvant (méthanol), récupérés ensuite dans un flacon en verre ambré. La cartouche est ensuite séchée sous vide partiel et pesée, dans le but de déterminer la quantité de phase ayant été récupérée lors de la manipulation.

Les échantillons d'eau, qu'ils soient ponctuels ou intégrés, sont filtrés (sur des filtres de 0,7 µm de diamètre) et on y ajoute un mélange d'étalons internes (6 pharmaceutiques et 6 pesticides marqués au deutérium ou au <sup>13</sup>C) à 10 ng.µL<sup>-1</sup> préalablement à l'extraction des polluants. L'étape de filtration permet d'éliminer la fraction particulaire dans les échantillons d'eau et donc de ne garder que la fraction dissoute, à l'instar des POCIS. Une fois les échantillons préparés, l'extraction des polluants est réalisée par extraction sur phase solide (SPE) sur des cartouches contenant des phases Oasis HLB, de même composition que la phase contenue dans les POCIS. Les polluants sont donc également récupérés dans 10 ml de solvant (méthanol) dans des flacons ambrés. La phase de concentration des échantillons est la même pour les échantillons POCIS, ponctuels et intégrés ; le solvant ainsi que les éventuels résidus d'eau sont évaporés pour obtenir un volume final d'environ 400 µL.

L'analyse des échantillons est réalisée en chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem (LC/MS/MS) : SL serie 1200, triple quad 6410 B. La configuration en tandem permet une forte sélectivité et donc une sensibilité de l'ordre du ng.L<sup>-1</sup>.

## 5. Comparaison des résultats entre les modes d'échantillonnage

### 5.1. Les limites de quantification

L'intérêt principal des préleveurs passifs est que l'imprégnation de la phase adsorbante dans l'eau s'effectue sur 2 semaines. Ainsi, le taux d'échantillonnage  $R_s$  (en L.j<sup>-1</sup>) est bien plus conséquent qu'une extraction réalisée sur 500 mL d'eau. La conséquence directe est donc un abaissement des limites de quantification (LOQ) avec les prélèvements passifs (figure 6). Pour les prélèvements directs, qu'ils soient intégrés ou ponctuels, la LOQ dépend du volume d'extraction, de la matrice analysée et des interférents présents. Dans notre cas, l'analyse des pesticides en LC-MS/MS permet d'avoir très peu d'interférences, et les LOQ sont de l'ordre de 1 à 10 ng.L<sup>-1</sup>. Pour les prélèvements par POCIS, l'adsorption sur la phase solide correspond à une extraction directe d'un grand volume d'eau ; on obtient ainsi des LOQ comprises entre 0,03 et 0,8 ng.L<sup>-1</sup>.

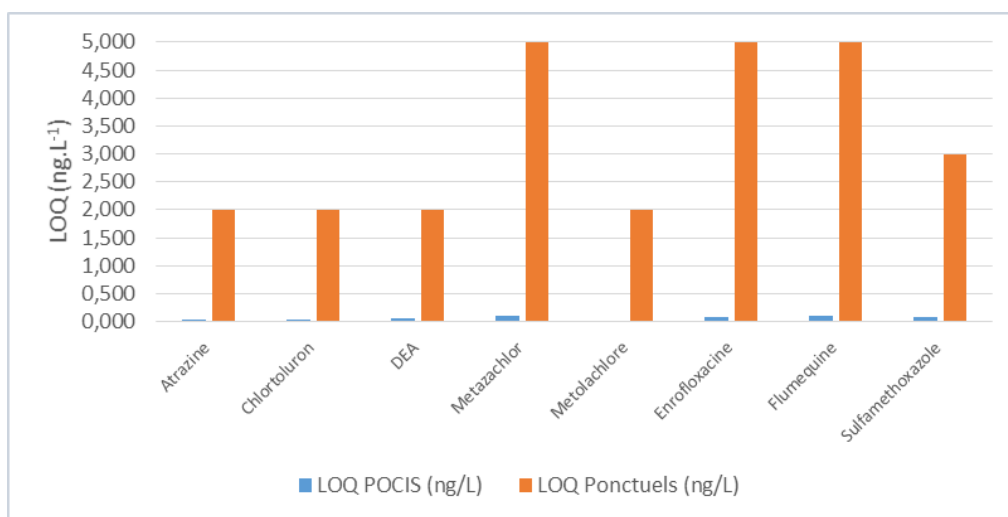


Figure 6. Limites de quantification (LOQ) de quelques substances en fonction de la méthode d'échantillonnage ponctuel et passif (POCIS)

Il en résulte logiquement une augmentation du nombre de molécules détectées dans les cours d'eau. Cela a été observé dans la Marne en avril 2019 : pour un total de 30 composés analysés (12 pharmaceutiques et 18 pesticides), seuls 6 ont pu être quantifiés avec un échantillonnage ponctuel, contre 24 avec un échantillonnage par POCIS (Froissard, 2019). Sur l'Orgeval, un nombre équivalent de molécules ont été

détectées tant sur les POCIS que les prélèvements directs (26 substances), montrant une absence de dilution de la contamination agricole dans les têtes de bassin. En revanche, la quantification de l'ensemble des composés détectés n'est possible qu'à partir de l'échantillonnage passif alors que seules 15 et 14 substances le sont pour l'échantillonnage ponctuel et intégré respectivement.

## 5.2. Concentrations observées dans le ru des Avenelles

Les comparaisons des 3 types de prélèvements ne seront possibles que pour la seule campagne complète de juin.

Les concentrations calculées varient selon les types d'échantillonnage. Par exemple, pour les herbicides appliqués au printemps tels que le métolachlore ou le nicosulfuron et qui sont donc présents à des concentrations élevées dans les eaux (plus de 100 ng.L<sup>-1</sup>), l'échantillonnage intégré permet de calculer des concentrations bien plus importantes que par l'échantillonnage ponctuel et les POCIS (Figure 7). Les concentrations calculées avec les POCIS sont bien plus faibles que celles calculées pour les prélèvements directs. Ainsi, la concentration en métolachlore mesurée dans l'échantillon intégré (750 ng.L<sup>-1</sup>) est environ 5 fois plus forte que celle calculée avec les POCIS (140 ng.L<sup>-1</sup>) et 1,8 fois que celle calculée avec les échantillons ponctuels (430 ng.L<sup>-1</sup>).

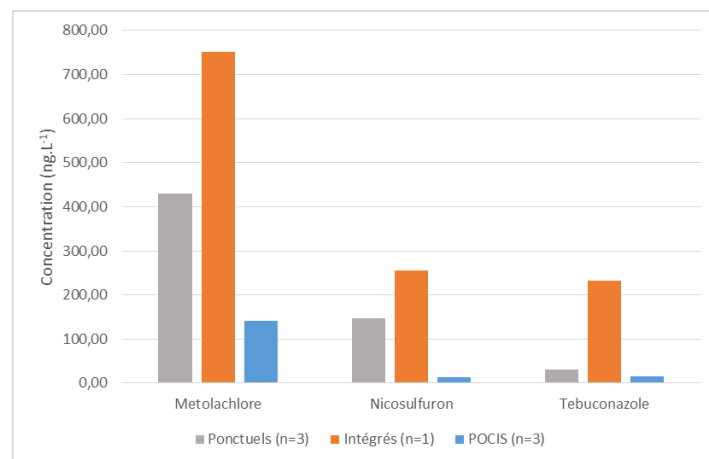


Figure 7 : Comparaison des concentrations calculées pour certains pesticides appliqués au printemps selon les types d'échantillonnage

Dans le cas des pesticides interdits de longue date comme l'atrazine ou encore la simazine, les concentrations sont plus stables et dépendent uniquement des variations d'apports de la nappe alluviale. Les concentrations varient généralement entre 2 et 50 ng.L<sup>-1</sup> pour l'atrazine et entre 20 et 200 ng.L<sup>-1</sup> pour la DEA. La formation de DEA à partir de la dégradation de l'atrazine dans les sols et sa persistance explique les concentrations plus élevées en DEA. Si, par temps sec, les concentrations évoluent peu en 2 semaines, il peut y avoir un effet de dilution par un épisode de pluie, ce qui s'est produit pendant la campagne de juin. Si les résultats sont similaires pour l'atrazine, ce n'est pas le cas pour la DEA qui montre des valeurs supérieures pour le POCIS par rapport aux prélèvements directs (figure 8). Il est possible que pour l'échantillonnage POCIS, le R<sub>s</sub> ne soit pas adéquat pour ce produit de dégradation de l'atrazine. La différence entre le prélèvement ponctuel et l'intégré est dans l'ordre d'incertitude tolérée de 20%. Le résultat le plus surprenant est celui obtenu pour la simazine, qui présente une concentration moyenne dans le prélèvement intégré 7 à 10 fois supérieur que pour la moyenne des 3 prélèvements ponctuels et des POCIS respectivement. La concentration de 140 ng.L<sup>-1</sup> n'a jamais été atteinte sur les dernières années.

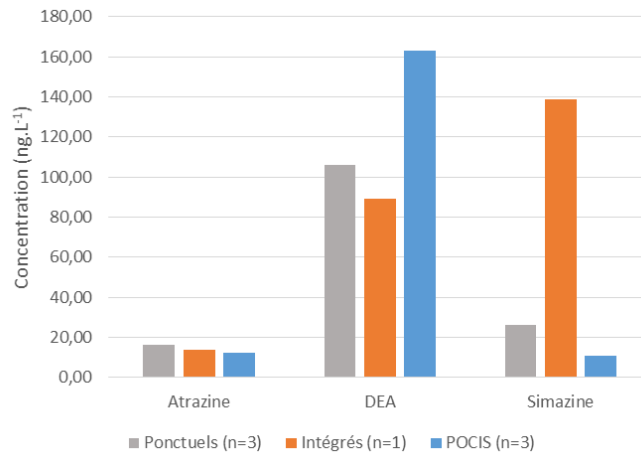


Figure 8 : Comparaison des concentrations calculées pour les pesticides interdits : l'atrazine et la simazine et un produit de dégradation (DEA) selon les 3 méthodes d'échantillonnage

Si l'on considère l'ensemble des composés quantifiés en juin, la tendance majoritaire est identique à celle observée pour la simazine, le metolachlore ou le nicosulfuron, avec une concentration dans le prélèvement intégré plus forte que dans les 2 autres prélèvements. Cette tendance similaire laisse supposer que l'estimation du  $R_s$  n'est pas le seul paramètre responsable des écarts entre les résultats. Notamment, la différence relative entre la moyenne des prélèvements ponctuels et l'intégré est d'autant plus grande que les concentrations sont élevées (pour le métolachlor notamment).

Afin de vérifier l'influence des conditions hydrologiques, les débits sont présentés en parallèle des résultats pour le métolachlor (Figure 9). Les prélèvements ponctuels sont donnés séparément.

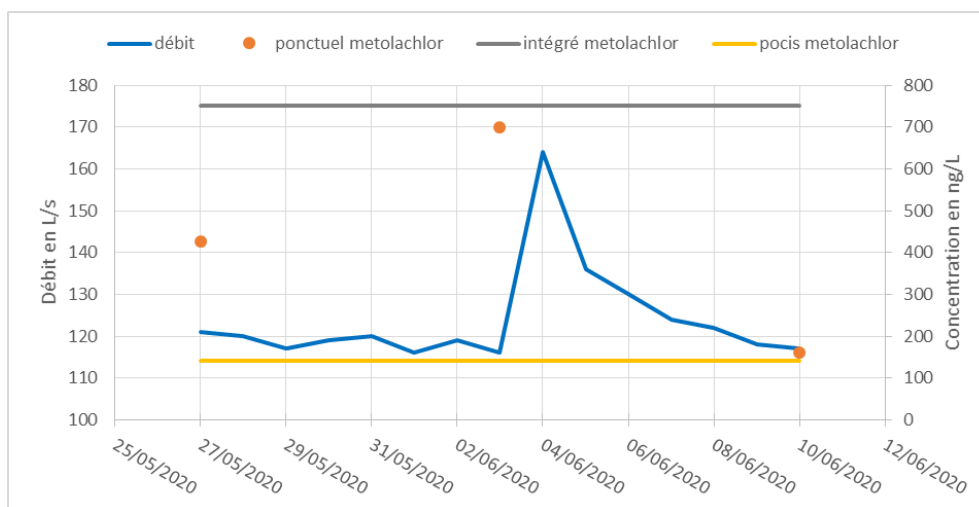


Figure 9 : Evolution des débits (en L/s) dans le ru des Avenelles (échelle de gauche) et variation des concentrations en Métolachlor (en ng/L) pour le prélèvement de juin selon les 3 modes d'échantillonnage (échelle de droite)

Il apparaît que le débit triple pendant la période d'échantillonnage. Le prélèvement ponctuel du 3 juin correspond à la concentration la plus élevée des 3 prélèvements alors que le débit commence tout juste à augmenter. Il est donc probable que les pluies de juin aient entraîné un lessivage des substances utilisées au printemps. Ce lessivage n'est pas mesurable par le POCIS.

## 6. Choix du protocole d'échantillonnage

Les herbicides sont généralement solubles et facilement mobilisables pour permettre la pénétration du produit dans le système racinaire des plantes sensibles. Dès qu'il se met à pleuvoir, ces produits sont lessivés depuis les sols agricoles vers les cours d'eau et la concentration augmente considérablement lors des premières pluies après épandage. Ici, pour le métolachlore, on observe une augmentation de la concentration dans l'échantillon ponctuel du 3 juin, passant ainsi de 425 à 700 ng.L<sup>-1</sup>. Ceci montre que le prélèvement ponctuel n'est pas représentatif de ce qui se passe dans un petit cours d'eau comme le ru des Avenelles. Aux vu de la concentration moyenne de l'échantillon intégré (750 ng.L<sup>-1</sup>), il semble que la concentration dans le cours d'eau a continué à augmenter après le 3 juin pendant le passage de l'épisode de crue avant de redescendre à 150 ng.L<sup>-1</sup> au 10 juin. En revanche, la faible concentration estimée dans le POCIS sur la même période peut être expliquée par hypothèses :

- Selon une première hypothèse, l'augmentation brutale de la concentration dans le cours d'eau n'a pas permis d'avoir une diffusion suffisamment rapide au travers de la membrane du POCIS. Ces fortes concentrations étant concomitantes avec une augmentation du débit et de la charge en matières en suspension (en lien avec le lessivage des terres agricoles) dans le cours d'eau, cette hypothèse corroborerait celle selon laquelle les matières en suspension gênent la diffusion des composés vers la phase adsorbante du POCIS.
- La deuxième hypothèse serait que le R<sub>s</sub> estimé pour le métolachlor ne refléterait pas le processus de sorption *in situ*. Dans ce cas, il y aurait une erreur systématique pour tous les échantillons.

L'augmentation des concentrations dans l'échantillon ponctuel du 3 juin est également observée pour d'autres herbicides de printemps comme la terbuthylazine et le nicosulfuron mais également pour le tébuconazole, fongicide soluble fréquemment détecté. En étudiant plus précisément le rapport de l'UE sur la terbuthylazine (Règlement d'exécution, 2011, Tableau 2), des impuretés sont relevées lors du procédé de fabrication de la terbuthylazine (atrazine : 1 g/Kg, propazine : 10 g/kg, simazine : 30 g/Kg). La terbuthylazine a à nouveau été autorisée en 2017 en France. Ceci pourrait expliquer le profil de contamination de la simazine similaire à la terbuthylazine malgré son interdiction en 2003.

Tableau 2. Extrait du journal de l'Union Européenne sur l'approbation de la Terbuthylazine

Nom commun, numéros d'identification	Dénomination de l'UICPA	Pureté (*)
Terbuthylazine N° CAS 5915-41-3 N° CIMAP 234	N2-tert-butyl-6-chloro-N4-éthyle-1,3,5-triazine-2,4-diamine	≥ 950 g/kg Impuretés: propazine: au maximum 10 g/kg atrazine: au maximum 1 g/kg simazine: au maximum 30 g/kg

Sur les 3 périodes pour lesquelles les POCIS ont été installés (juin, juillet et septembre), les concentrations moyennes ont pu être estimées. Si ce mode d'échantillonnage ne permet pas d'avoir un résultat fiable pour l'instant, les difficultés de suivi des prélèvements rencontrés cette année montrent que les POCIS sont une alternative facile à mettre en œuvre qui permet de pallier le manque de données (cf. figure 10). Dans ce cas, les résultats de septembre seraient à la limite de quantification pour quelques substances. Cette méthode serait donc une alternative de dosage hors des périodes d'application des pesticides.

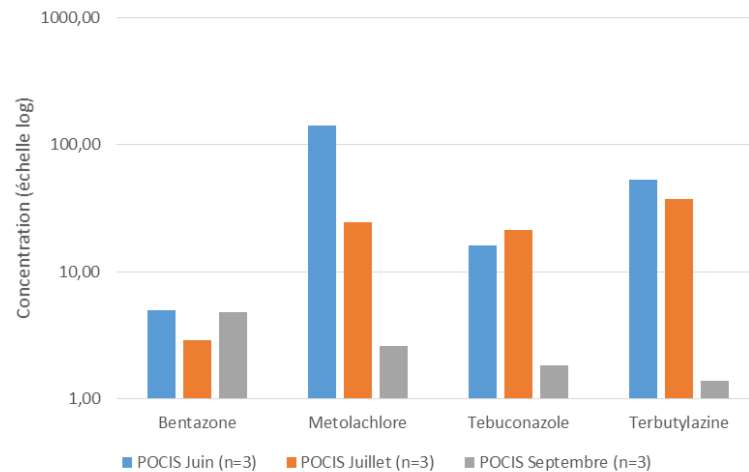


Figure 10. Variation temporelle des concentrations en pesticides (échelle log) par échantillonnage POCIS

## 7. Conclusion et perspectives

L'échantillonnage intégré reste le protocole d'échantillonnage le plus fiable pour évaluer le transfert des pesticides à l'échelle d'un petit bassin versant. La réactivité du transfert est telle que la concentration moyenne à partir des prélèvements ponctuels n'est pas un paramètre pertinent, même avec une fréquence élevée.

En période de traitement des pesticides, les POCIS ont tendance à sous-estimer les concentrations, ce qui peut être, au moins partiellement, expliqué par une mauvaise estimation du taux d'échantillonnage ( $R_s$ ). Une approche par ajout de DIA d5 (composé de référence pour l'estimation des taux d'échantillonnage *in situ*) a été testée, sans amélioration des résultats.

De nouveaux essais devront être réalisés avec des conditions hydrologiques contrastées et sur des périodes d'échantillonnage plus longues.

Ces approches restent primordiales pour l'estimation de l'exposition des espèces aquatiques aux pesticides. L'influence de la contamination sur les communautés piscicoles a été retardée cette année, le marquage des individus de chabot sur l'Orgeval étant prévu fin novembre 2020. L'association contamination – effet sur la perte d'espérance de vie des poissons pourra ainsi être étudiée.

## 8. Hommage

Le suivi des pesticides est réalisé depuis 2008 en continu sur le Ru des Avenelles. Chaque semaine, Patrick Ansart a effectué ce travail en récupérant les échantillons, en assurant la maintenance des équipements, en gardant le contact avec les agriculteurs. Il a toujours été disponible pour former les étudiants et leur transmettre sa bonne humeur et la passion de son travail. Le travail présenté jusqu'à présent au PIREN-Seine n'aurait pas été possible sans lui.





## Bibliographie

BLANCHOU Hélène, TALLEC Gaëlle, DESPORTES Annie, et al. (2018) Suivi à long terme des pesticides pour la compréhension de leurs processus de transfert à l'échelle du bassin versant. Rapport de recherche PIREN-Seine, 9p.

BERNARD Marion. (2018) Déploiement large échelle du POCIS pour l'évaluation de la contamination par les pesticides dans les eaux de surface : apports et complémentarité dans le cadre des réseaux de surveillance du bassin Adour-Garonne. Chimie Analytique. Bordeaux : Université de Bordeaux, 296 p.

CRICQUET Justine, DUMOULIN David, HOWSAM Michael, et al. (2017) Comparison of POCIS passive samplers vs composite water sampling : A case study. Science of the total environment, vol.609, pp.982-991.

DESGRANGES Nathalie. (2015) Développement d'échantillonneurs passifs de type POCIS pour l'évaluation de la contamination en pesticide des eaux des bassins versants languedociens. Chimie analytique. Bordeaux : Université de Bordeaux, 361 p.

FERREUX Téo (2020) Suivi temporel de la contamination par les pesticides : méthodes d'estimation des effets potentiels sur l'écosystème aquatique, Rapport de stage de fin d'étude, EME UniLaSalle, Bruz, 64p.

FROISSART Anne-Claire. (2019) Suivi de la qualité de la ressource en eau par échantillonnage passif. Rapport de stage de fin d'étude, Univ. de Picardie Jules Verne, 34 p.

GHESTEM JP, YARI A, LARDY FONTAN S, et al. (2014) Proposition de document normatif pour l'échantillonnage passif des métaux dans l'eau. Rapport de recherche AQUAREF, 25 p.

HUCKINS James, TUBERGEN Mark, MANUWEERA Gamini. (1990) Semipermeable membrane devices containing model lipid : A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. Chemosphere, vol.20, pp.533-552.

IMTIAZ Ibrahim. (2013) Etude de l'applicabilité des échantillonneurs passifs POCIS et Chemcatcher pour le suivi des pesticides en milieux aquatiques. Autre. Saint-Etienne : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 265 p.

MAYER Philipp, TOLLS Johannes, MACKAY Donald, et al. (2003) Equilibrium sampling devices. Environmental science and technology, vol.37, pp.184-191.

MAZZELLA Nicolas, DUBERNET J-F, DELMAS, F. (2007) Etude Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers : Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. Journal of chromatography, vol.1154, pp.42-51.

MORIN A.O Nicolas, MAZZELLA Nicolas, ARP H. Hans Peter, et al. (2018) Kinetic accumulation processes and models for 43 micropollutants in "pharmaceutical POCIS". Science of the total environment, 2018, vol.615, pp.197-207.

ORACLE (2019) <https://gisoracle.irstea.fr/donnees-doracle/>

POULIER, Gaëlle (2014) Etude de l'échantillonnage intégratif passif pour l'évaluation réglementaire de la qualité des milieux aquatiques : application à la contamination en pesticides et en éléments trace métalliques des bassins versants du Trec et de l'Auvézère. Thèse chimie environnementale. Limoges : Université de Limoges, 305 p.

QUEYREL Wilfried (2014), Modélisation du devenir des pesticides dans les sols à partir d'un modèle agronomique : évaluation sur le long terme, Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie, 233 p.

Règlement d'exécution (UE) n°820/2011 de la commission (2011). Journal Officiel de l'Union Européenne, vol.209, n°18, 6 p.:

SCHOTT Céline, BLANCHOUH Hélène, QUEYREL Wilfried, HABETS Florence, RIPOCHE Dominique, TALLEC Gaëlle, LAUNAY Marie (2015) La modélisation du devenir des pesticides : Recueil de données et utilisation du modèle agronomique STICS pour simuler les transferts sur le long terme. in "Quelle agriculture pour demain?" Rapport de synthèse 2011-2015 du programme PIREN Seine, 137-174.

<https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:209:0018:0023:FR:PDF>

VRANA, B., ALLAN, I.J., GREENWOOD, R., MILLS, G.A., et al. (2005). Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. Trends Anal. Chem. 24, 845-868.

WUND Perrine. (2013) Développement d'échantillonneurs passifs pour l'étude de la contamination des eaux par les micropolluants organiques. Chimie analytique. Bordeaux : Université de Bordeaux, 319 p.