



**HAL**  
open science

# Echantillonnage passif des pesticides polaires : avancées, défis et perspectives pour l'évaluation de l'exposition et du risque écotoxique dans les cours d'eau

Nicolas Mazzella

► **To cite this version:**

Nicolas Mazzella. Echantillonnage passif des pesticides polaires : avancées, défis et perspectives pour l'évaluation de l'exposition et du risque écotoxique dans les cours d'eau. Sciences de l'environnement. HDR, ED Sciences chimiques, Université de Bordeaux, 2013. tel-02601017

**HAL Id: tel-02601017**

**<https://hal.inrae.fr/tel-02601017v1>**

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.



UNIVERSITÉ DE  
BORDEAUX



# MEMOIRE D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

**Echantillonnage passif des pesticides polaires :  
avancées, défis et perspectives pour l'évaluation de l'exposition et  
du risque écotoxique dans les cours d'eau**

École Doctorale des Sciences Chimiques (EDSC)  
de l'Université Bordeaux 1 (ED N°40)

**Nicolas Mazzella di Bosco**

Soutenance prévue le 29 novembre 2013 à Cestas devant le jury composé de :

**Cécile Cren**, *Chargée de Recherche HDR, SCA-ISA, Université Claude Bernard-Lyon 1 (rapporteur)*

**Damià Barceló**, *Professeur, IDAEA-CSIC, Barcelone (rapporteur)*

**Jean-Marie Mouchel**, *Professeur, UMR Sisyphe, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6 (rapporteur)*

**Marina Coquery**, *Directrice de Recherche, UR MALY, Irstea (examinatrice)*

**Pierre Doumenq**, *Professeur, LCE, Aix-Marseille Université (examinateur)*

**Gilles Guibaud**, *Professeur, GRESE, FST de Limoges (examinateur)*

**Hélène Budzinski**, *Directrice de Recherche, EPOC-LPTC, Université Bordeaux 1 (directrice des recherches)*







# Remerciements



## Sommaire

---

Sommaire .....	7
CURRICULUM VITAE résumé .....	9
Positionnement scientifique et contexte de la candidature à l’HDR .....	13
Synthèse de l’activité scientifique .....	17
Eléments de contexte .....	17
Développement, fonctionnement et limites des techniques d’échantillonnage passif pour les pesticides polaires .....	22
Historique et domaines d’application des principaux outils .....	22
Théorie et modèles actuels.....	24
L’influence des conditions environnementales sur la justesse de la mesure .....	28
Des incertitudes encore peu renseignées .....	32
Les balbutiements de l’échantillonnage passif des substances très hydrophiles.....	38
Représentativité de la fraction échantillonnée et intérêt afin d’approcher le potentiel toxique in situ des mélanges de pesticides.....	48
Quelle fraction échantillonnée par ces outils ? .....	48
Utilisation des échantillonneurs passifs pour apprécier le potentiel toxique de mélanges de contaminants.....	51
Applicabilité pour la surveillance réglementaire des milieux aquatiques.....	58
Perspectives .....	65
Poursuite des travaux de mise au point d’outils, de la compréhension de leur fonctionnement et pistes envisageables .....	65
Les rôles encore ignorés de l’adsorbant et de la membrane pour l’échantillonnage passif des composés polaires.....	65
S’affranchir de l’influence des conditions environnementales .....	68
Relation exposition-effets, quels sont les mécanismes intermédiaires ?.....	70
Quelles perspectives opérationnelles pour ces outils ? .....	73
Activités d’animation de la recherche, d’enseignement et d’expertise .....	75
Animation technique et scientifique de la recherche .....	75
Différents niveaux de collaboration.....	77
Diffusion de l’information et de la culture scientifique et technique .....	78
Participation à des instances, jurys, comité de lecture et d’expertise.....	79
Activités d’enseignement et de formation par la recherche .....	80
Co-encadrement de thèses .....	80
Participation à la formation initiale ou à la formation continue .....	80
Accueil et encadrement de stagiaires.....	81
Annexe 1 : Liste des travaux .....	82
Annexe 2 : Organigramme .....	90
Annexe 3 : Références bibliographiques.....	91





## CURRICULUM VITAE résumé

---

### Nicolas Mazzella di Bosco

Groupement Irstea de Bordeaux  
Unité de Recherche REBX  
Equipe CARMA  
50 Avenue de Verdun, Gazinet  
33 612 CESTAS CEDEX  
Tél : + 335 57 89 27 18  
[nicolas.mazzella@irstea.fr](mailto:nicolas.mazzella@irstea.fr)

15 avril 1976

### Ingénieur de Recherche – Chimie analytique de l'environnement

#### DIPLÔMES

---

- 2001            DEA de physico-chimie, analyse et spectrométrie moléculaire. Mention bien. Université de Provence, Aix-Marseille I.
- 2004            Doctorat en Sciences, spécialité chimie analytique. Bourse MRT. Mention très honorable avec les félicitations du Jury. Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III.

#### STAGES, FORMATION PAR LA RECHERCHE ET EXPERIENCE PROFESSIONNELLE

---

- 2000            Stage de synthèse organique et de chimie analytique durant un semestre à l'université d'Uppsala (Suède) dans le cadre du programme d'échange ERASMUS.
- 2001            Stage de DEA dans le laboratoire de chimie analytique de l'environnement, UMR 6171. Sujet : Influence de la source de carbone sur la composition en acides gras phospholipidiques de la souche bactérienne *Corynebacterium* sp (8). Proposition d'une nouvelle approche de l'estimation de l'activité hydrocarbonoclaste bactérienne.
- 2001-2004      Thèse de doctorat en sciences, spécialité chimie analytique, réalisée au sein du laboratoire de chimie analytique de l'environnement, UMR 6171. Sujet : Etude de la composition phospholipidique de bactéries hydrocarbonoclastes marines cultivées sur différentes sources de carbone et application *in situ*. Direction : Pr Pierre Doumenq et Dr Josiane Molinet.
- 2005-2007      Post-doctorat au Cemagref, groupement de Bordeaux. Sujet : Intérêt de dispositifs d'échantillonnage passif utilisables *in situ* pour rendre compte de l'exposition des milieux aquatiques aux pesticides et à leurs métabolites.
- 2007            Recrutement au Cemagref, groupement de Bordeaux en tant qu'ingénieur de recherche.

## ENSEIGNEMENTS

---

- 2002-2004 Chargé d'enseignement vacataire à l'IUT de Marseille, département de chimie. Enseignements de travaux pratiques de chromatographie.
- 2012 Interventions dans le cadre du Master 2 Sciences, Technologies, Santé, mention STEE, spécialité Biodiversité et Ecosystèmes Continentaux, Bordeaux 1.

## ACTIVITES DE RECHERCHE, PRODUCTION SCIENTIFIQUE ET EXPERTISE

---

Activités de recherche : développements analytiques (chimie séparative et techniques couplées à la spectrométrie de masse) et de techniques d'échantillonnage passif (POCIS, Chemcatchers). Couplages exposition/impact des micropolluants sur les biofilms de cours d'eau.

Auteur ou co-auteur d'une soixantaine de communications dans des congrès nationaux et internationaux (dont 4 conférences invitées), de 30 articles publiés dans des journaux de rang A, 3 Articles de revues techniques ou d'expertise et de 11 mémoires ou rapports scientifiques. Porteur du projet de norme ISO/DIS 16308.

Participation à des programmes de recherche pluridisciplinaires : Région Aquitaine "ASCOBAR" (2008-2009), "OSQUAR" (2010-2012) et "OSQUAR 2" (2012-2015), LIFE "Concert'eau" (2006-2009), ANR ECODYN (2005-2008) et CES "RIPOST" (2010-2013), LabEx COTE "IMPACT" (2013-2016).

Participation à des actions financées par l'ONEMA (programmation Aquaref 2008-2012, puis 2013-2015).

Coordination du projet ANR CESA "PoToMAC" (2012-2015) et pilotage d'actions financées par l'Agence de l'eau Adour-Garonne (2007-2008 et 2012-2014).

## ENCADREMENTS ET ANIMATION D'EQUIPE

---

Encadrement de 1 stage PeiP, 10 stages de DEA, Master pro ou recherche, co-encadrement de 5 thèses (dont 2 en cours et 1 en démarrage) et encadrement d'un post-doc (2007-2009).

Formation, encadrement et animation d'équipe technique (2 techniciennes de recherche, 2 assistantes-ingénieurs).

## PARTICIPATION A DES INSTANCES

---

Membre de la société française de spectrométrie de masse (2005-2007), membre (suppléant) du CST Aquaref chimie depuis 2008, membre de la commission T91 M de l'Afnor depuis 2009.

Relectures d'articles de revues scientifiques (J Chromatogr A, Environ Pollut, Anal Bioanal Chem, ACA, Chemosphere) et de normes (ISO 5667-23:2011), expertise de projets de recherche (ANR CES 2010).





## Positionnement scientifique et contexte de la candidature à l'HDR

---

Le laboratoire de chimie des eaux assure des analyses physico-chimiques en appui aux travaux de recherche des équipes de l'unité de recherche Réseaux, Epuration et Qualité des Eaux (UR REBX) s'intéressant d'une part à l'épuration des eaux usées, puis d'autre part à la phytoécologie, l'écotoxicologie et la bioindication des cours d'eau et des plans d'eau (équipe CARMA, Contaminants Anthropiques et Réponses des Milieux Aquatiques). Depuis mon recrutement en juin 2007 et dans le cadre de cet appui technique, une partie de mon activité consiste en **l'animation et l'encadrement du personnel technique** du laboratoire de chimie (4 techniciennes et assistantes-ingénieur) ainsi que la mise en place d'une démarche qualité (rédaction fiches de poste et de fonction, des procédures, traçabilité des échantillons, des analyses et des données, acquisition, gestion et métrologie des équipements analytiques, mise en place de la validation de méthodes selon le référentiel NF T 90-210 (2009), etc.). Un organigramme fonctionnel situant mon positionnement au sein de l'UR REBX ainsi que mes responsabilités est fourni dans l'annexe 2.

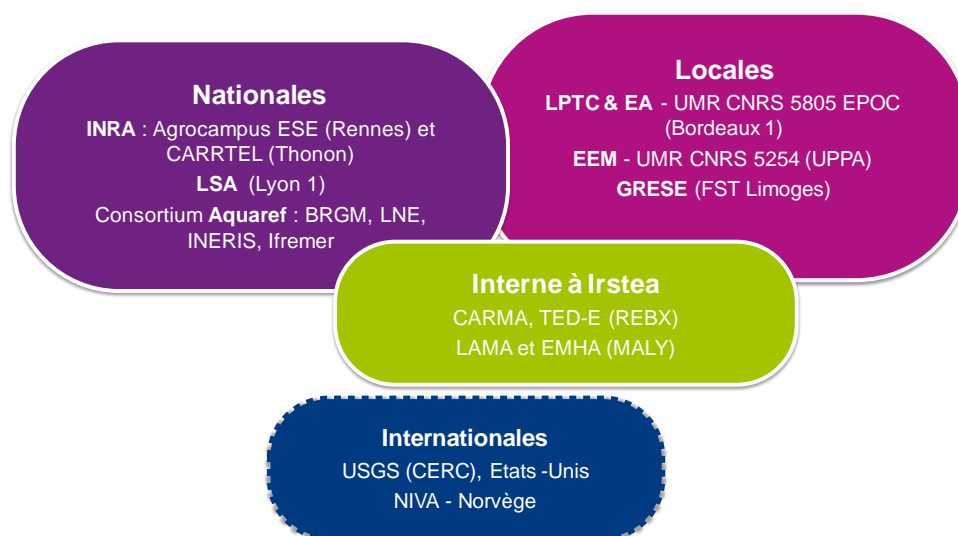


Figure 1. Réseau et principales collaborations.

Par ailleurs, il est mené au sein du laboratoire des **activités de recherche** et de développements méthodologiques relatifs à l'**analyse des micropolluants organiques** (plus particulièrement des pesticides) dans différentes matrices environnementales (eaux, sédiments et biofilms). Les méthodes mises au point au laboratoire (analyses multirésidus ou spécifiques comme le dosage du glyphosate et de l'acide aminométhylphosphonique, AMPA, dans les eaux) ont pour principal objectif la caractérisation de l'exposition des organismes aquatiques, plus particulièrement d'étudier la relation exposition-effet des pesticides sur les biofilms de rivière. Les collaborations (Figure 1) à ce niveau ayant lieu en interne, au sein de l'équipe CARMA ou avec l'équipe EMHA

(Irstea de Lyon) (Morin et al., 2009; 2010; Roubex et al., 2012; Roubex et al., 2011), ou encore en région avec l'IPREM/EEM (UPPA) (Vercraene–Eairmal *et al.*, 2010). Une autre thématique de recherche, initiée dès 2005 dans le cadre de mon post-doctorat, aborde l'étape en amont de l'analyse chimique, à savoir l'échantillonnage des milieux aquatiques. Nous nous intéressons notamment, dans ce cadre d'étude, à la mise au point et en œuvre des **techniques d'échantillonnage passif**. L'accent a été mis dans un premier temps sur les aspects métrologiques afin de déterminer le domaine d'application (quelles familles de pesticides sont échantillonnées, notamment en lien avec la gamme de polarité et les propriétés physico-chimiques ?) des dispositifs du type "Polar Organic Chemical Integrative Sampler" (POCIS), ce qui a nécessité des phases d'étalonnage en laboratoire, puis des déploiements dans des cours d'eau afin d'en estimer les performances et les applications quantitatives, suivant des conditions réelles de terrain. Ces aspects métrologiques ont été abordés et menés au sein du laboratoire jusqu'en 2010, notamment dans le cadre de la thèse de Sophie Lissalde (Lissalde, 2010; Lissalde *et al.*, 2011) (Figure 2), en collaboration avec le LCME (U. de Poitiers) et avec le soutien de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne (Mazzella et al., 2008a; Mazzella et al., 2009) ainsi que l'action incitative Cemagref qui a financé le projet interne Pest-Expo (Figure 2). Les travaux relatifs au développement et à l'application des échantillonneurs passifs pour le suivi des pesticides a continué avec la conception d'outils adaptés aux composés très polaires et ionisables (aryloxyacides, tricétones, sulfonylurées,...). En effet, les premiers travaux avait montré l'inadéquation du POCIS pour l'échantillonnage de ce type de contaminants (Mazzella *et al.*, 2007). De plus, comme il n'existait aucun dispositif adapté, il a été entrepris, au cours de la thèse de Vincent Fauvelle (Fauvelle, 2012) (Figure 2) en collaboration avec le LPTC (UMR EPOC, Bordeaux 1) et au travers du projet régional OSQUAR et de l'ANR CES RIPOST (Figure 2), la modification de dispositifs préexistants tels que le POCIS et la "Diffusive Gradient in Thin-films" (DGT) (Fauvelle *et al.*, 2012). Parallèlement à cela, les travaux ont plus récemment porté sur la représentativité et la pertinence des fractions échantillonnées par de tels outils, notamment en termes d'exposition et d'effets des pesticides sur les organismes aquatiques, dont les biofilms de rivière. Ce volet s'inscrit dans le cadre de la thèse de Sandra Kim Tiam (Figure 2) et plus globalement dans la réalisation du projet ANR PoToMAC qui implique les travaux menés en collaboration au sein de l'équipe CARMA, en interne Irstea (équipes EMHA et LAMA, groupement de Lyon) ainsi qu'avec des partenaires tels que l'UMR EPOC (équipes LPTC et EA, Bordeaux 1), l'INRA (UMR CARRETEL, Thonon) et le LSA (équipe TECHSEP, Université Claude Bernard-Lyon 1) (Figure 1).

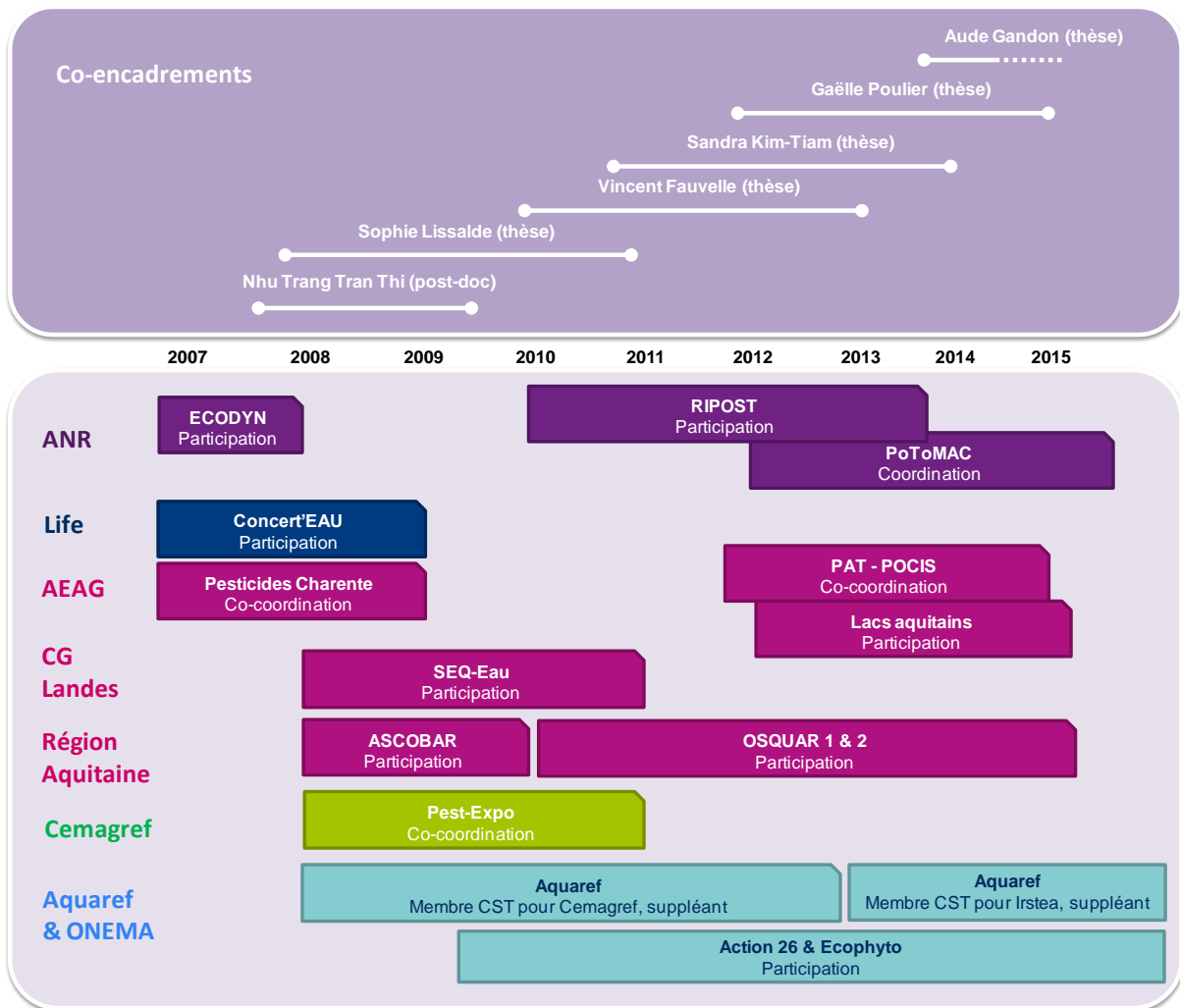


Figure 2. Chronologie des activités de co-encadrement (thèses et post-doc) et d'animation de la recherche depuis 2007.

Mon activité en cours comprend aussi une part dédiée à **l'expertise et au transfert opérationnel** vers les gestionnaires, décideurs ou opérateurs. Ce transfert porte en partie sur des techniques analytiques et d'échantillonnage développées au sein du laboratoire (par ex. rédaction de fiches méthodes diffusées via le site d'Aquaref\*), de leur portée à la normalisation (projet de norme ISO/DIS 16308). Il est également question de la mise en perspective et de l'application à terme des techniques d'échantillonnage passif en complément des réseaux institutionnels (contrôles de surveillance, opérationnel ou d'enquête), soit encore de leur applicabilité dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) (Mazzella *et al.*, 2011). Il est à souligner à ce niveau de fortes collaborations internes avec le LAMA (Irstea de Lyon) ainsi qu'avec les quatre autres établissements membres du consortium (BRGM, LNE, Ifremer et INERIS) (Figure 1). Toujours au niveau de mes activités de transfert opérationnel et notamment d'applicabilité à termes des techniques d'échantillonnage passif pour la surveillance DCE, il est question des travaux entrepris dans le cadre de la thèse de Gaëlle

\* [http://www.aquaref.fr/methodes\\_validees](http://www.aquaref.fr/methodes_validees)



Poulier (Figure 2). Ces travaux sont menés en collaboration avec le GRESE, Faculté des Sciences et Techniques (FST) de Limoges, et le soutien financier de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne (AEAG) via la mise en œuvre de Plans d'Actions Territoriaux (PAT) visant à réduire les apports en pesticides dans trois bassins versants de l'Aquitaine et du Limousin. Il s'agit notamment d'évaluer, au moyen de POCIS, DGT et Chemcatchers, l'efficacité des mesures correctives menées sur les trois PAT afin de réduire les apports en pesticides, leurs impacts sur la qualité et la vulnérabilité des ressources en eau (zones de captage d'eau potable pour l'Auvézère, par exemple).

A ce jour, l'état d'avancement de mes travaux de recherche menés dans le cadre des collaborations, d'une animation scientifique de projets et des co-encadrements de thèses précédemment cités me semble propice à la réalisation d'une synthèse, puis d'une mise en perspective des mes activités, en vue de l'obtention d'une Habilitation à Diriger des Recherches.

### **Éléments de contexte**

La probabilité du risque écologique associé à un certain contaminant peut être déterminée via l'évaluation du rapport entre la concentration environnementale prévisible (PEC) et les concentrations prédites sans effet (PNEC) (Figure 3). Lorsque ce rapport  $PEC / PNEC > 1$ , une gestion des risques devient nécessaire pour affiner l'évaluation, voire la préservation/restauration du milieu, alors qu'un rapport  $PEC / PNEC < 1$  n'indique aucun risque potentiel. Les données de PNEC peuvent être obtenues à partir des essais de toxicité en laboratoire en utilisant des protocoles bien définis sur un nombre limité d'espèces (Lam and Gray, 2001). Les sorties de ce type de tests sont différentes concentrations d'effets telles que la  $CE_{50}$  (concentration d'une substance chimique qui affecte globalement 50 % des organismes exposés, selon un descripteur d'effet donné) ou encore la CSEO (concentration sans effet observé). Selon le nombre de données disponibles, du type toxicité aiguë ( $CE_{50}$ ) ou chronique (CSEO) obtenues avec un seul ou un assemblage d'organismes modèles, alors des facteurs de sécurité plus ou moins élevés (10 à 1000) doivent être appliqués et extrapolés ensuite pour l'évaluation du risque pour les écosystèmes (EU-TGD, 2003).

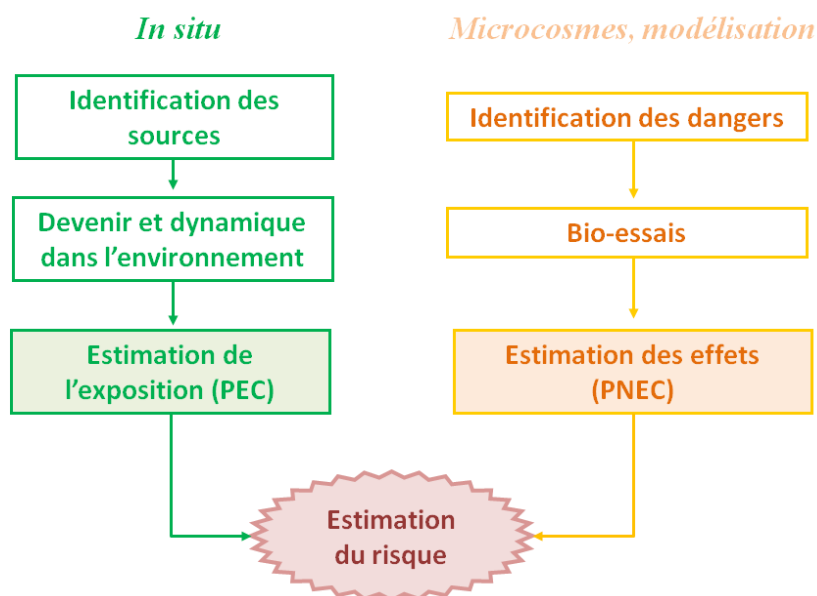


Figure 3. Schéma simplifié de l'évaluation du risque écologique.

Les limitations de ce type d'approche sont justement liées à ces facteurs de sécurité qui aboutissent à une grande incertitude quant à l'estimation du risque dans les milieux. L'Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA, 2005) identifie quelques sources d'incertitudes lors de l'extrapolation des données mono-spécifiques, obtenues en laboratoire, vers des communautés dans les

écosystèmes. Les sources de variabilité de la réponse écosystémique que l'on devrait prendre en compte étant en particulier :

- la variabilité des données de toxicité intra-et inter-laboratoire ;
- la variation intra-et inter-espèces (variance biologique) ;
- le poids de l'extrapolation de la toxicité aigüe vers la toxicité chronique ;
- l'extrapolation des données mono-substances acquises en laboratoire aux expositions multiples et complexes possibles *in situ* (par ex. les effets additifs, synergiques et antagonistes avec d'autres substances pouvant jouer un rôle).

On relève ici la difficulté du changement d'échelle. Il s'agit en particulier du lien encore manquant entre d'une part des études d'écotoxicité menées à court-terme en laboratoire, suivant des conditions contrôlées et standardisées, qui tendent ainsi à produire des seuils généralisables, réglementaires mais inévitablement simplificateurs, puis d'autre part les études d'impact chronique menées directement *in situ*, à des doses environnementales plus réalistes, mais qui constituent le plus souvent des études de cas et pour lesquelles on rencontre généralement des difficultés liées au facteurs confondants (physique du milieu, nutriments, etc.), ce qui brulent la réponse à la pression toxique.

En outre, les essais de toxicité en laboratoire à la base de la détermination des PNEC, puis des normes de qualité environnementales (NQE) par la suite, ne peuvent pas rendre compte de la véritable complexité des réponses biologiques à l'exposition chimique. Les procédures actuelles, comme le rapport PEC/PNEC sont principalement axées sur les produits chimiques individuels et non pas sur les effets des mélanges, comme on s'y attend dans de nombreux écosystèmes récepteurs. Pour cela, il faut se tourner vers des étapes de modélisation ; les modèles étant nombreux, les deux plus courants reposent sur le principe d'addition des concentrations (CA), applicables aux produits chimiques supposés avoir le même mode d'action, ou d'actions indépendantes (IA), applicables aux produits chimiques avec différents modes d'action (Greco et al., 1992). On perçoit à travers ce type d'approche la nécessité d'une bonne connaissance du mode d'action toxicologique pour toutes les substances chimiques présentes dans un mélange (Badot *et al.*, 2011). Dans le cas des pesticides, le mode d'action est bien connu pour les organismes cibles (notamment en lien avec le type de traitements pour les cultures), mais reste largement incertain pour de nombreuses espèces non-ciblées dans les études préalables. Il faut également souligner le fait que de telles approches sont nécessairement réalisées *a priori* du point de vue de l'exposition, avec un choix anticipé des substances à évaluer, alors que les mélanges réels sont considérablement plus complexes, tant en termes de modes d'action que du niveau de toxicité de chaque substance ou encore d'interactions possibles. Il est ainsi reconnu que l'évaluation du risque induit par la présence de polluants dans les écosystèmes, notamment dans le cas de multi-contaminations, ne peut être basée sur la seule analyse chimique de composés sélectionnés (Hecker and Hollert, 2009). A cela s'ajoute le fait qu'il est techniquement et souvent économiquement impossible de doser tous les composés connus, même si les étalons étaient disponibles

commerciallement. De telles techniques dites *a priori* ont montré leurs limites en termes d'évaluation de l'exposition et du risque écologique ; aussi de nouvelles méthodologies combinant analyses chimiques (chimie séparative et spectrométrie de masse) et bioanalytiques (bio-essais) associées à des procédures de fractionnement des extraits ont été proposées (Bandow et al., 2009). Ce type d'approche sans *a priori* par rapport aux analytes est qualifié d'"Effect-Directed Analysis" (EDA) (Brack, 2003) puisqu'elle conditionne la recherche des contaminants en fonction d'une toxicité potentielle, qui est elle-même évaluée par rapport à des organismes et des réponses biologiques ciblées (Creusot et al., 2010).

En termes d'estimation du risque écotoxique, il convient également de considérer les incertitudes liées à la mesure de l'exposition *in situ*. Alors que les aspects analytiques, tant au niveau du traitement que du dosage des prélèvements, sont généralement bien maîtrisés (performances des instruments, des méthodes, optimisation des temps et des coûts d'analyses, efforts consacrés à la détermination de la justesse et la fidélité de la mesure), la partie amont, c'est-à-dire l'étape d'échantillonnage, est généralement peu renseignée (Figure 4). Bien que les points technico-pratiques (choix des matrices à prélever, choix des matériaux et l'absence de contamination, la stabilité et la conservation) soient abordés et puissent être encadrés via l'application de diverses normes et recommandations (ISO 5667-12 (1995), NF EN ISO 5667-1(2007), NF EN ISO 5667-3(2013),...), les aspects liés à la variabilité temporelle et spatiale de l'échantillonnage sont généralement ignorés.

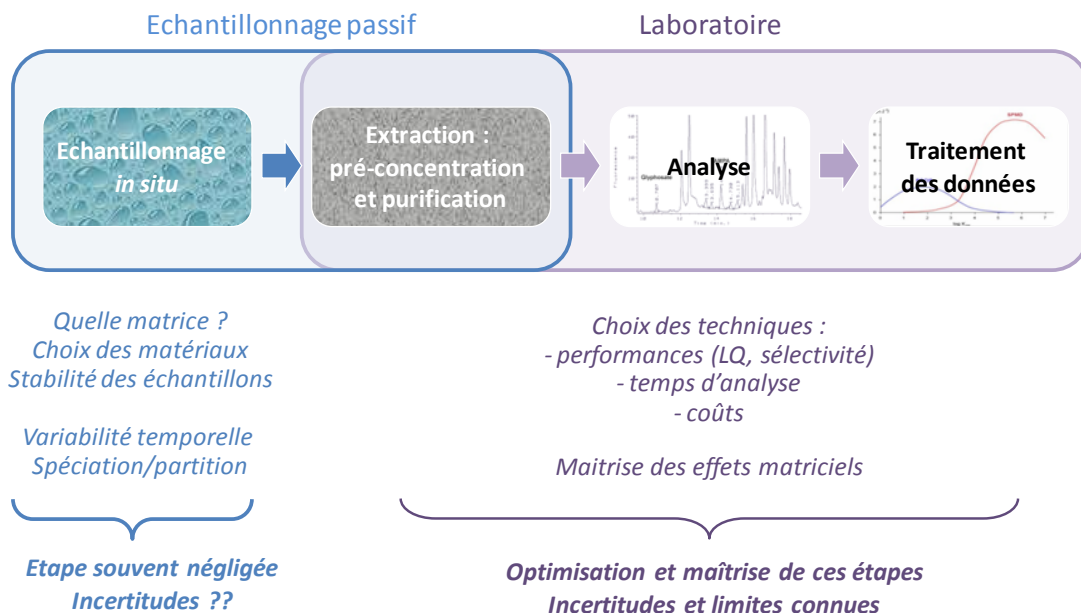


Figure 4. Les différentes étapes du prélèvement au résultat d'analyse chimique.

Généralement, l'échantillonnage des contaminants en milieu aquatique repose sur des prélèvements qualifiés d'"actifs". Il s'agit notamment de la technique employée dans le cadre des

réseaux de surveillance de la qualité des eaux. L'échantillonnage actif englobe l'échantillonnage discret ou continu nécessitant une intervention manuelle (prélèvement ponctuel) ou un apport d'énergie (préleveur automatique asservi au temps, au volume ou au débit, microcapteur, etc.) (Figure 5). A l'heure actuelle, le prélèvement actif automatisé n'est pas utilisé par les réseaux de surveillance en raison de coûts trop importants mais aussi de contraintes techniques et logistiques (entretien, pannes, stabilité des échantillons, etc.) (Mazzella et al., 2009). Par ailleurs, malgré des efforts croissants du point de vue du nombre de mesures et de la quantité de molécules observées, il se pose la question de la représentativité de l'échantillonnage ponctuel pratiqué actuellement. Comme souligné dans de récents travaux (Ort et al., 2010), l'échantillonnage ponctuel peut se révéler problématique en raison de l'hétérogénéité spatiale et temporelle des milieux aquatiques. Cette approche est souvent insuffisante pour appréhender les niveaux de contamination, notamment dans le cas d'événements fugaces (crues, rejets ponctuels, etc.). Une alternative à l'échantillonnage actif ponctuel réside dans l'échantillonnage passif qui pourrait fournir une représentativité temporelle nettement améliorée (comparable à l'échantillonnage actif continu et constant, Figure 5) et un surcoût acceptable selon la durée d'exposition adoptée.

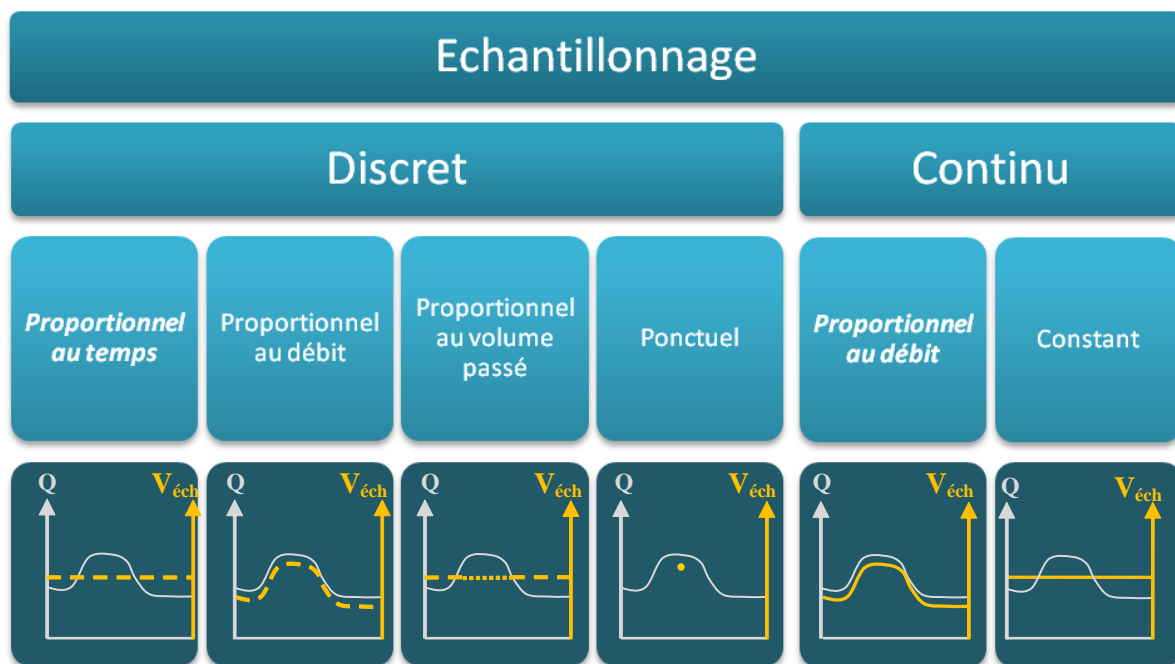


Figure 5. Les différents modes d'échantillonnage actif (adapté de Ort et al., 2010).  $Q$  étant le débit du cours d'eau et  $V_{éch}$  le volume échantillonné plus ou moins variable au cours du temps, en fonction de la technique employée.

Ces techniques sont prometteuses car elles offrent de meilleurs résultats en termes d'abaissement des seuils de quantification et de représentativité temporelle de la contamination, en particulier par rapport aux prélèvements ponctuels classiques qui ne donnent qu'une vision instantanée de l'état du milieu, car généralement réalisés avec une faible fréquence d'échantillonnage. Elles consistent en l'exposition d'un dispositif dans l'eau sur des durées plus au moins longues (de plusieurs

jours à quelques semaines). Les échantillonneurs étant ensuite récupérés et analysés en laboratoire. Ainsi, les techniques d'échantillonnage passif permettent de combiner les étapes d'échantillonnage *in situ* et de pré-concentration (Figure 4), ce qui signifie, outre les aspects pratiques de conservation, transport, etc., que les mesures *in situ* à travers ces outils permettraient la prise en compte de l'incertitude liée à l'étape de préparation et d'analyse, mais aussi d'échantillonnage, chose quasi-inaccessible avec les approches classiques (i.e. prélèvements ponctuels) (Allan et al., 2006a). Par ailleurs, les résultats obtenus permettent d'estimer la concentration moyenne de chacun des polluants piégés durant la période d'immersion, il apparaîtrait ainsi que l'échantillonnage passif constituerait une technique de choix afin d'évaluer le risque écologique directement *in situ*, notamment à travers l'estimation de l'exposition chronique des organismes. Ceci grâce à la quantification de composés à l'état de traces, voire d'ultra-traces et la possibilité d'aborder les effets de mélanges sans les contraintes des méthodes et modèles basés sur des approches *a priori*, comme évoquées auparavant (Allan et al., 2006b; Harman et al., 2012; Vrana et al., 2005).

Il est à noter cependant des limitations déjà bien connues des échantillonneurs passifs, en particulier la justesse de la mesure en lien avec les conditions environnementales. En effet, des paramètres tels que la température ou la vitesse du courant ont une influence parfois conséquente sur la fiabilité des concentrations mesurées, ceci étant expliqué par la différence entre les conditions contrôlées de laboratoire, stables et utilisées pour l'étalonnage des outils, puis celles rencontrées sur le terrain, inévitablement plus variables. Il existe diverses approches afin de s'affranchir de cette contrainte technique comme par exemple la réalisation d'un étalonnage *in situ*, l'utilisation de composés de référence et performance, etc. sur lesquelles nous reviendrons par la suite. Outre ces aspects métrologiques, il existe aussi des verrous scientifiques concernant la représentativité de la fraction échantillonnée par les dispositifs, notamment en termes de lien avec la biodisponibilité des contaminants et, sur un plan plus opérationnel, la compatibilité avec les normes de qualité environnementale et les exigences de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) en termes de fraction à analyser (i.e. eau brute). Enfin, les extraits d'échantillonneurs passifs ouvrent de nombreuses possibilités d'études des effets de mélange, notamment à travers le couplage avec des bio-essais. Cependant, il s'agit le plus souvent d'études de cas et d'approches qualifiées de "boîtes noires" qui nécessiteront encore de nombreux développements afin de caractériser plus finement les composés responsables des effets observés, puis leurs éventuelles interactions.

## **Développement, fonctionnement et limites des techniques d'échantillonnage passif pour les pesticides polaires**

### **Historique et domaines d'application des principaux outils**

Il existe un grand nombre d'échantillonneurs passifs adaptés à diverses familles de polluants organiques et inorganiques (Figure 6). Pour les molécules les plus apolaires comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et polychlorobiphényles (PCB), le "Semi-Permeable Membrane Device" (SPMD) demeure le plus utilisé (Huckins et al., 1993; Huckins et al., 1990). Pour les pesticides polaires et non ionisables, le "Polar Organic Chemical Integrative Sampler" (POCIS) est généralement bien adapté (Alvarez, 1999; Alvarez *et al.*, 2004). L'ensemble de ces dispositifs est généralement constitué d'une phase réceptrice, trioléine pour la SPMD ou un adsorbant polymérique pour le POCIS, séparée du milieu aqueux par une membrane. Ces échantillonneurs sont étalonnés, en premier lieu, de façon à déterminer les constantes d'accumulation des polluants, ce qui a été réalisé pour divers pesticides au sein du laboratoire de chimie des eaux de l'UR REBX (Fauvelle et al., 2012; Lissalde et al., 2011; Mazzella et al., 2007). Ces constantes d'accumulation permettent ensuite de calculer la concentration moyenne de ces molécules dans les milieux aquatiques.



Figure 6. Développement des outils au cours du temps et grands types de contaminants échantillonnés.

Par ailleurs, la technique « Diffusive Gradient in Thin-film » (DGT) a été développée pour la quantification des résidus métalliques sous forme labile (Davison and Zhang, 1994; Zhang and Davison, 1995) dans les eaux et les sédiments, puis, plus récemment, élargie à d'autres ions inorganiques (phosphates par exemple) grâce à l'utilisation d'une phase réceptrice à base de dioxyde de titane (Panther et al., 2011). Cette technique repose sur l'application des lois de diffusion de Fick, ce qui s'approche du principe de fonctionnement du POCIS (mécanismes d'adsorption et échanges anisotropes) mais diffère assez nettement de celui de la SPMD et des autres échantillonneurs

hydrophobes basés sur des phénomènes de partition/absorption comme les membranes en polyéthylène basse densité (LDPE) (Booij et al., 2002), le Chemcatcher (configuration hydrophobe) (Vrana et al., 2006) ou encore le "Membrane Enclosed Sorptive Coating" (MESCO) et autres outils basés sur du silicone (Rusina et al., 2007; Vrana et al., 2001). Par ailleurs, il est intéressant de noter que la DGT a été initialement imaginée pour tous types d'ions, dont les acides organiques éventuellement (Alvarez, 1999; Davison and Zhang, 1994). Enfin, il existe un autre dispositif, le "Stabilized Liquid Membrane Device" (SLMD), utilisé dans de rares études consacrées également à l'échantillonnage des métaux (Brumbaugh et al., 2002).

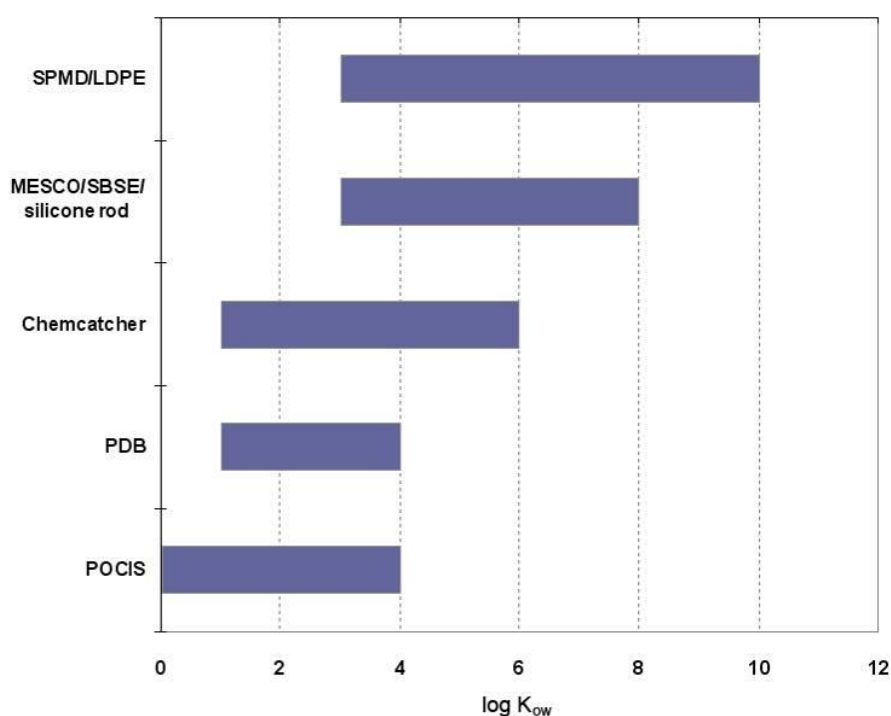


Figure 7. Domaines d'application pour les composés organiques d'après Vrana et al. (2005).

Les domaines d'application de la plupart de ces dispositifs, par rapport à la polarité des substances organiques, sont indiqués dans la Figure 7. Il est à noter que le POCIS, dispositif auquel on s'intéressera plus particulièrement par la suite, échantillonne préférentiellement les composés modérément polaires, ce qui comprend, par rapport aux pesticides de synthèse, essentiellement des herbicides (triazines, phénylurées, chloroacétanilides,...), puis quelques familles de fongicides (triazoles, strobilurines,...) et d'insecticides (essentiellement carbamates).



## *Théorie et modèles actuels*

L'échantillonnage passif est une technique basée sur la diffusion (selon la première loi de Fick) de molécules présentes dans le milieu échantillonné vers une phase réceptrice (Figure 8). Ce type de prélèvement est basé sur la différence de potentiel chimique du composé considéré entre les deux milieux et peut se dérouler jusqu'à l'obtention d'un équilibre ou jusqu'au retrait de l'échantillonneur (Gorecki and Namiesnik, 2002; Vrana et al., 2005). La phase réceptrice adsorbante ou absorbante (solvant, réactif chimique, adsorbant poreux,...) est choisie de façon à présenter une affinité avec les composés recherchés.

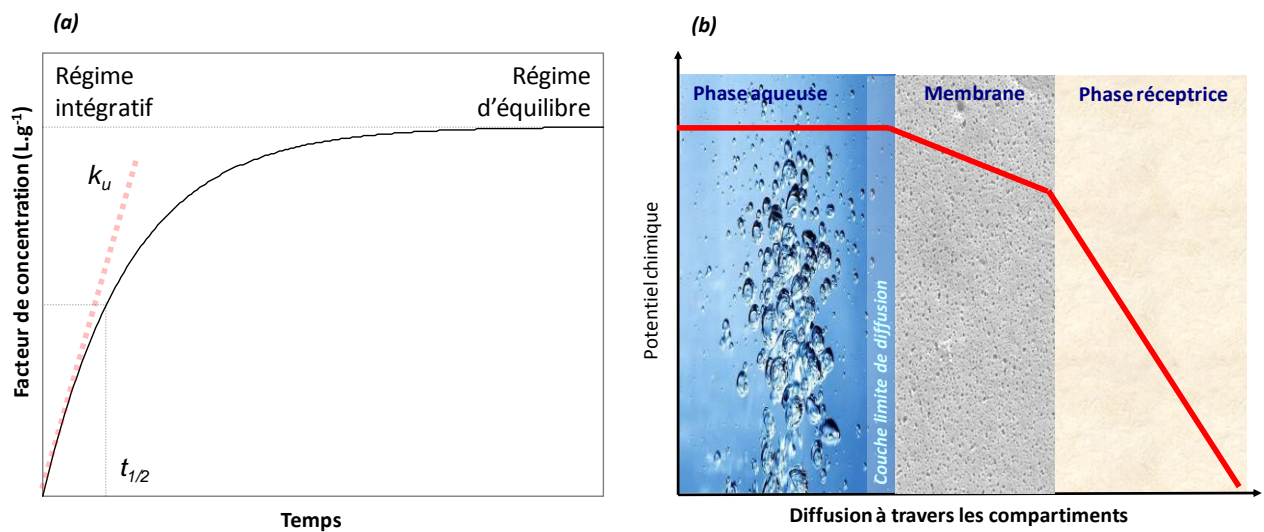


Figure 8. (a) Cinétique globale et différents régimes d'accumulation des analytes, puis (b) leur transport dans les différents compartiments d'un échantillonneur passif durant le régime intégratif.

Le transfert de masse d'un analyte dans un échantillonneur passif comprend plusieurs étapes de transport à travers des compartiments successifs, à savoir la couche limite d'eau stagnante, la couche éventuelle de biofilm, la membrane et enfin la phase réceptrice (Figure 8 b). En supposant des échanges isotropes, l'accumulation dans la phase réceptrice au cours du temps peut être décrite ainsi :

$$\text{Eq. 1} \quad N_{(t)} = M_s K_{sw} C_w (1 - e^{-k_e \cdot t})$$

Où  $N_{(t)}$  est la quantité d'analyte (ng) accumulée dans la phase réceptrice,  $M_s$  (g) la masse de phase réceptrice,  $K_{sw}$  (L.g<sup>-1</sup>) la constante d'équilibre, pour chaque analyte, entre l'échantillonneur passif et le milieu aqueux, puis  $C_w$  (ng.L<sup>-1</sup>) la concentration des analytes dans la phase aqueuse. La constante cinétique d'échange  $k_e$  (j<sup>-1</sup>) est définie comme suit :

$$\text{Eq. 2} \quad k_e = \frac{R_s}{K_{sw} M_s} = \frac{\lambda S}{K_{sw} M_s}$$

Où  $R_s$  constitue le taux d'échantillonnage ( $\text{mL}\cdot\text{j}^{-1}$ ) et  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) la surface d'échange de l'échantillonneur. Le coefficient de transfert de masse global  $\lambda$  ( $\text{cm}\cdot\text{j}^{-1}$ ) décrit le mouvement des analytes depuis la colonne d'eau vers la phase réceptrice, via les différents compartiments successifs. La résistance globale ( $1/\lambda$ ) est donnée par la somme de toutes les résistances au niveau des interfaces associées à chaque compartiment, ce modèle dérivant d'une décomposition de la constante globale  $k_e$  est également nommé "mass transfert coefficient" (MTC) (Huckins et al., 2006) :

$$\text{Eq. 3} \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_m}{D_m K_{mw}} + \frac{\delta_s}{D_s K_{sm}}$$

Avec  $\delta_i$  l'épaisseur de chaque compartiment,  $D_i$  la diffusion à travers la  $i^{\text{ème}}$  compartiment (i.e. biofilm, membrane, etc.) et  $K_{mw}$  ou  $K_{sm}$  respectivement le coefficient de partage entre l'eau et la membrane ou entre la membrane et la phase réceptrice. Dans le cas des composés polaires, on admet actuellement un contrôle prépondérant par la couche limite (Alvarez et al., 2004; Gale, 1998), dans ce cas la résistance au transfert de masse se limiterait à :

$$\text{Eq. 4} \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{\delta_w}{B D_w}$$

Avec  $B$  un facteur de géométrie, par analogie à des dispositifs comme la SPME (Solid Phase Microextraction) (Górecki *et al.*, 1999).

Lorsque les échantillonneurs passifs opèrent en régime cinétique linéaire (i.e.  $t < t_{1/2}$  ou  $t < \ln(2)/k_e$ ), on considère que la concentration pondérée dans le temps  $C_{w(t)}$  dans le milieu peut être calculée en fonction de la quantité  $N_{(t)}$  de composé accumulée dans l'échantillonneur de la manière suivante :

$$\text{Eq. 5} \quad C_{w(t)} = \frac{N_{(t)}}{R_s t}$$

Le taux d'échantillonnage  $R_s$  est généralement représenté par un volume d'eau épuré par l'échantillonneur passif par unité de temps pour un composé donné (Alvarez, 1999). Il doit être déterminé au cours d'une étape d'étalonnage. Pour les SPMD, POCIS, Chemcatcher, etc. des expérimentations de laboratoire en conditions contrôlées (concentration en composé et conditions environnementales connues et maintenues constantes) sont conduites afin d'obtenir des valeurs de référence pour ce facteur  $R_s$ . Le transfert sur le terrain des données obtenues à la suite des calibrations réalisées en laboratoire présente des incertitudes, puisqu'en laboratoire les conditions expérimentales sont contrôlées à la différence de celles observées sur le terrain. En effet, d'après l'Eq. 3 le taux

d'échantillonnage dépend de plusieurs facteurs environnementaux tels que la turbulence, la température, la salinité, les teneurs en matière organique et en matière en suspension ou encore le biofouling (développement d'algues et de bactéries à la surface de l'échantillonneur passif) (Söderström et al., 2009). La calibration doit donc tenir compte des conditions dans lesquelles l'échantillonneur est déployé.

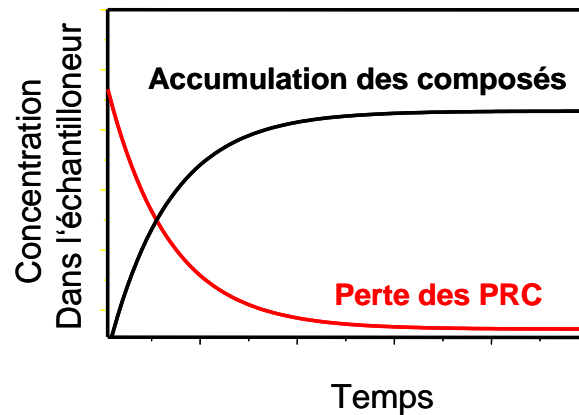


Figure 9. Représentation de l'accumulation d'un composé et de la libération d'un PRC.

L'utilisation de PRC (Performance Reference Compounds) (Huckins et al., 2002) permet de compenser l'effet des conditions environnementales sur le taux d'échantillonnage. Les PRC sont des substances similaires aux composés cibles (composés deutérés analogues aux polluants recherchés) non présentes dans le milieu à échantillonner. Ces composés sont placés dans la phase réceptrice de l'échantillonneur à une concentration connue, avant exposition, et sont désorbés de façon continue par l'échantillonneur. Cette perte des PRC se fait théoriquement de la même façon que la capture des éléments ciblés sur la phase réceptrice, on observe ainsi une symétrie entre les courbes d'accumulation et d'élimination (Figure 9). Autrement dit, on suppose que les échanges soient isotropes entre l'échantillonneur et l'eau pour les composés en question. A partir des constantes de désorption des PRC, il est possible d'estimer ou d'apporter un terme correctif aux taux d'échantillonnage des polluants en tenant compte des conditions environnementales.

Concrètement, on réalise le dopage de la phase réceptrice avec un PRC avant l'exposition ( $C_{POCIS\ 0}$ ), puis en mesurant la concentration résiduelle dans le POCIS en fin d'exposition ( $C_{POCIS\ f}$ ), on en déduit sa vitesse de désorption dans les conditions du laboratoire ( $k_{e\ cal}$ ) ou de terrain ( $k_{e\ in\ situ}$ ) avec la relation suivante :

$$\text{Eq. 6} \quad k_e = \frac{\ln(C_{POCIS\ f} / C_{POCIS\ 0})}{t}$$

Si on suppose des échanges isotropes, on peut alors estimer un  $R_{s \text{ in situ}}$  à partir des données issues de l'étalonnage ( $R_{s \text{ cal}}$ ) pour chacune des molécules, puis estimer des concentrations moyennes en réduisant le biais :

$$\text{Eq. 7} \quad R_{s \text{ in situ}} = \frac{k_{e \text{ in situ}}}{k_{e \text{ cal}}} \times R_{s \text{ cal}}$$

Cette approche dérive de ce qui est déjà appliqué pour les échantillonneurs passifs hydrophobes (SPMD, membranes LDPE ou silicone, etc.) à la différence qu'il s'agit d'une correction avec un seul composé supposé être représentatif des cinétiques d'échange de l'ensemble des analytes, Il est d'ailleurs fait l'approximation que ces cinétiques sont majoritairement contrôlées par la couche limite (Eq. 4). Cette approche basé sur un seul PRC est également appelée méthode 80/20 (taux de désorption comprise entre 80 et 20 %) (Booij and Smedes, 2010). Idéalement, il conviendrait d'avoir plusieurs PRC ayant différentes polarités afin de pouvoir corriger les taux d'échantillonnage des pesticides contrôlés préférentiellement soit par la couche limite, soit par la membrane, en appliquant ensuite des modèles empiriques du type polynomial (Huckins et al., 2006) ou encore une régression basée sur la méthode des moindres carrés non linéaires (Booij and Smedes, 2010). A l'heure actuelle, il a été constaté de désorption pour les échantillonneurs passifs contenant un adsorbant (POCIS et Chemcatchers) uniquement pour des composés assez polaires ( $\log K_{ow} \leq 1,5$ ) (Camilleri et al., 2012; Fauvelle et al., 2012; Mazzella et al., 2010; Vallejo et al., 2013). Ces composés sont *a priori* essentiellement contrôlés par la couche limite, ce qui pourrait théoriquement restreindre l'intérêt de cette approche afin de corriger les taux d'échantillonnage d'une large gamme de substances, issues de différentes familles et ayant des hydrophobicités plus élevées que les PRC (Harman et al., 2011a).

L'avantage du principe de la DGT réside dans l'utilisation d'un gel diffusif qui peut potentiellement constituer l'étape limitante de l'échange global des analytes entre la colonne d'eau et le dispositif. Dans ce cas, le modèle MTC comprend un terme supplémentaire correspondant à la résistance au transfert à travers le gel, notamment les équilibres au niveau des interfaces membrane-gel ( $K_{gm}$ ) et gel-adsorbant ( $K_{sg}$ ) :

$$\text{Eq. 8} \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_m}{D_m K_{mw}} + \frac{\delta_g}{D_g K_{gm}} + \frac{\delta_s}{D_s K_{sg}}$$

Il conviendrait de vérifier pour les composés organiques hydrophiles s'il existe, comme pour les métaux, un contrôle essentiellement assuré par le gel, les résistances associées à la couche limite, puis aux interfaces eau-membrane, membrane-gel et gel-adsorbant étant considérées comme négligeables. Dans ce cas, l'Eq. 8 se résume au terme  $1/\lambda = \delta_w/D_w + \delta_g/D_g$ , puis  $1/\lambda = \delta_g/D_g$  puisque la contribution de

la couche limite peut être ignorée dès lors qu'une faible vitesse de courant est respectée ( $\geq 2 \text{ cm.s}^{-1}$ ) (Gimpel *et al.*, 2001). Dans ce cas, la calibration est basée sur la connaissance des coefficients de diffusion  $D_g$  ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) des analytes dans le gel pour une certaine plage de température, l'épaisseur  $\delta_g$  (cm) de la couche de diffusion (incluant gel et filtre) étant connue par ailleurs :

$$\text{Eq. 9} \quad C_{w(t)} = \frac{N(t)\delta_g}{D_g S t}$$

On notera d'ailleurs l'équivalence entre les Eq. 5 et Eq. 9 puisqu'étant basées toutes deux sur la 1<sup>ère</sup> et 2<sup>nde</sup> lois de Fick. En considérant l'Eq. 4 et toujours en faisant l'hypothèse d'un contrôle prépondérant par la couche limite  $\delta_w$ , on peut exprimer  $R_s$  ainsi pour le POCIS :

$$\text{Eq. 10} \quad R_s = \lambda S = \frac{B D_w S}{\delta_w}$$

### ***L'influence des conditions environnementales sur la justesse de la mesure***

Quelques études ont abordé les effets de paramètres physico-chimiques (pH, matière organique, salinité) ou physiques (vitesse du courant et température) en conditions de laboratoire pour l'échantillonnage de substances hydrophobes (HAP, PCB) ou hydrophiles (résidus de médicaments et quelques pesticides) (Charlestra *et al.*, 2012; Huckins *et al.*, 1999; Li *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2010; Togola and Budzinski, 2007; Vrana and Gerrit Schüürmann, 2002; Vrana *et al.*, 2006). Il a été montré une influence variable de certains de ces paramètres sur les taux d'échantillonnage, soit encore sur des biais possibles lors de l'estimation des concentrations pondérées dans le temps. Toutefois, les différents facteurs ont été généralement étudiés de manière indépendante (interactions éventuelles non renseignées) et non hiérarchisée. Il est par exemple admis que l'échantillonnage des substances polaires par le Polar Organic Chemical Integrative Sampler POCIS est essentiellement contrôlé par la couche limite, soit l'agitation ou la vitesse du courant (écoulement turbulent le plus souvent), les autres paramètres étant considérés empiriquement comme secondaires, voire négligeables (Gunold *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2011; Mazzella *et al.*, 2008b; Morin *et al.*, 2012a; Vermeirssen *et al.*, 2008).

Nous avons étudié en laboratoire l'effet conjoint de la température et de la vitesse du courant sur les taux d'échantillonnage (Mazzella *et al.*, 2012). Les  $R_s$  ont été calculés sur une période de 10 jours (phase pseudo-linéaire d'accumulation pour les analytes d'intérêt) (Lissalde *et al.*, 2011) au moyen de l'Eq. 5. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Taux d'échantillonnage ( $\text{mL.j}^{-1}$ ) en fonction de la vitesse du courant pour une température donnée (les écart-types sont indiqués entre parenthèses)

Molécules	$R_s$ (température basse <sup>a</sup> )			$R_s$ (température haute <sup>a</sup> )		
	nul <sup>b</sup>	Courant modéré <sup>b</sup>	fort <sup>b</sup>	nul <sup>b</sup>	Courant modéré <sup>b</sup>	fort <sup>b</sup>
Acétochlore	104 (15)	152 (17)	236 (36)	140 (21)	203 (35)	241 (13)
Alachlore	124 (19)	169 (25)	331 (58)	154 (13)	237 (60)	245 (10)
Atrazine	99 (19)	147 (26)	264 (55)	133 (25)	152 (40)	288 (8)
Azoxystrobine	90 (8)	147 (7)	254 (44)	134 (17)	154 (25)	287 (47)
DET	104 (18)	146 (29)	330 (91)	122 (21)	129 (28)	330 (19)
Dimétachlore	111 (17)	156 (22)	271 (53)	137 (22)	159 (32)	202 (16)
Dimétomorphe	98 (14)	151 (14)	245 (41)	133 (20)	161 (32)	257 (21)
Diuron	90 (15)	130 (12)	237 (63)	108 (20)	146 (26)	245 (5)
Epoxyconazole	150 (30)	249 (39)	384 (54)	200 (31)	162 (35)	307 (26)
Flurtamone	104 (19)	136 (11)	203 (24)	109 (24)	119 (23)	189 (29)
Irgarol	104 (16)	159 (20)	259 (52)	138 (22)	152 (31)	281 (37)
Isoproturon	111 (20)	163 (25)	283 (67)	128 (14)	143 (28)	268 (32)
Linuron	97 (9)	133 (12)	403 (128)	76 (18)	164 (13)	249 (71)
Métazachlore	122 (21)	171 (17)	308 (55)	120 (15)	152 (26)	241 (31)
Métolachlore	124 (27)	179 (17)	273 (46)	138 (12)	178 (31)	272 (14)
Métoxuron	122 (28)	157 (25)	277 (67)	141 (15)	153 (24)	273 (47)
Norflurazon	127 (28)	169 (11)	268 (48)	152 (8)	173 (29)	240 (29)
Simazine	90 (12)	130 (26)	224 (50)	108 (15)	124 (28)	225 (29)
Tébuconazole	131 (32)	170 (26)	266 (54)	217 (40)	158 (45)	239 (53)
Terbutylazine	110 (16)	181 (29)	300 (66)	161 (25)	187 (40)	325 (26)

<sup>a</sup> Respectivement 10-12°C et 25-26°C. <sup>b</sup> Respectivement <1, 4-5 et 43-44  $\text{cm.s}^{-1}$ .

On constate sur l'exemple de l'atrazine et du diuron (Figure 10) un effet prépondérant de la vitesse du courant sur la température comme supposé dans la littérature (Alvarez et al., 2004; Gunold et al., 2008; Li et al., 2010; Mazzella et al., 2008b; Vermeirssen et al., 2008). Un test non-paramétrique (Kruskal-Wallis,  $p=0,05$ ), suivi d'une comparaison multiples par paires (Conover-Iman) ont été effectués sur le jeu de données afin de mieux évaluer l'influence des deux paramètres sur le taux d'échantillonnage. Le test et la comparaison des trois types d'agitation a été procédé à une température donnée. A basse température, on a constaté l'observation quasi-systématique de trois groupes, soit un accroissement significatif du  $R_s$  au fur et à mesure que la vitesse du courant augmente. A haute température, on a deux groupes distincts (non agité et fortement agité), puis un groupe intermédiaire (agitation moyenne) qui n'est pas significativement différent des deux autres. Cette influence différenciée de la vitesse du courant en fonction de la température pourrait indiquer un effet combiné des deux paramètres, même si dans une première approche, la température semble exercer un effet moindre que l'agitation du milieu, lorsqu'on les considère séparément. D'après les Eq. 10, pour chaque analyte, on aurait dans le cas d'un contrôle par la couche limite une influence de son épaisseur

$\delta_w$  (qui varie avec l'agitation du milieu) mais aussi de la constante de diffusion dans l'eau  $D_w$  (qui varie avec la température du milieu). Cette constante peut être estimée en utilisant la relation empirique de Hayduck et Laudie (Lyman *et al.*, 1982) qui relie la diffusion dans l'eau avec la viscosité du milieu ( $\eta$ ) et le volume molaire de chaque analyte  $i$  ( $V_i$ ) :

$$\text{Eq. 11} \quad D_w = \frac{1.3 \times 10^{-5}}{\eta^{1.1} \times V_i^{0.4}}$$

Ainsi, du fait que la viscosité de l'eau diminue avec la température, on pourrait supposer une augmentation de la résistance au transfert de masse d'autant plus marquée à 10°C qu'à 25°C, lorsque l'épaisseur de la couche limite augmente progressivement (i.e. la vitesse du courant décroît). Pour vérifier cette hypothèse, il conviendrait d'étudier par la suite plus en détail les éventuelles interactions, soit l'effet probablement combiné de ces deux paramètres sur les taux d'échantillonnage des composés polaires.

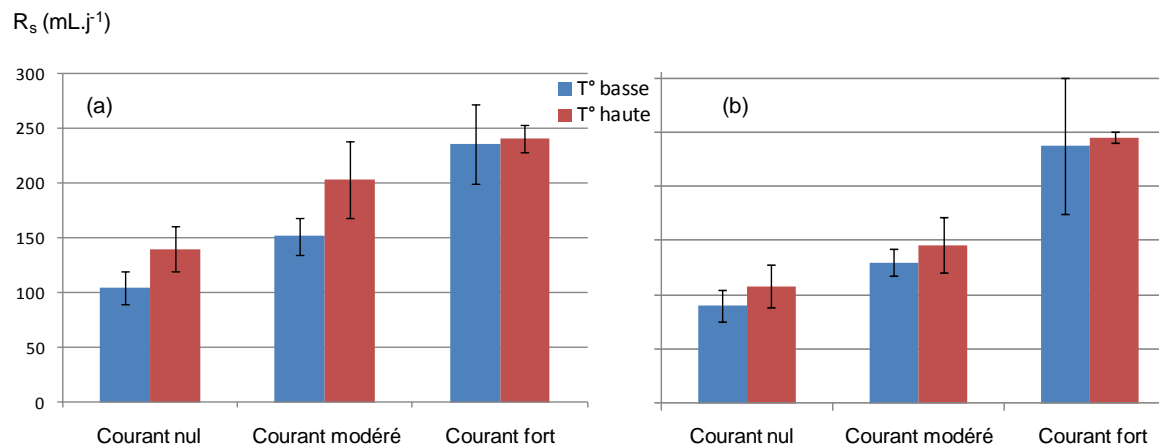


Figure 10. Variation des taux d'échantillonnage de l'atrazine (a) et du diuron (b) en fonction des conditions expérimentales.

Le biofouling semble être également une des principales limites de l'utilisation des échantillonneurs passifs, notamment pour des expositions longues et ou des milieux fortement chargés en matière organique (e.g. eaux résiduaires). De nombreuses études ont démontré que le biofouling a un effet non négligeable sur le taux d'échantillonnage, surtout dans le cas des composés organiques hydrophobes. Quant aux composés organiques hydrophiles, ils semblent être affectés primordialement par la vitesse du courant mais les études sur l'influence du fouling ou tout simplement de la matière organique dissoute (MOD) sont encore bien rares (Li et al., 2011).

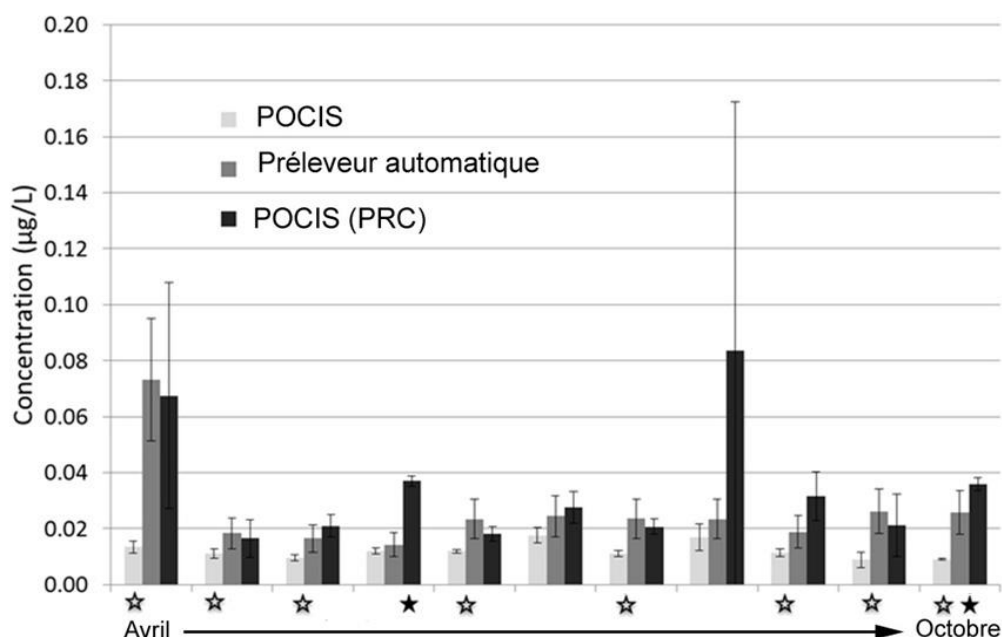


Figure 11. Evolution temporelle des concentrations en atrazine dans le ruisseau du Ruiné en 2009, comparaison entre les données POCIS et préleveur automatisé (valeur de référence). Les étoiles blanches ou noires indiquent respectivement une différence significative entre POCIS sans ou avec correction PRC et la concentration moyenne de référence (périodes de 14 j).

Afin de prendre en compte l'influence de ces différentes conditions environnementales sur le taux d'échantillonnage ou les constantes de diffusion, il est toujours possible de réaliser un étalonnage dans les conditions du terrain (Harman et al., 2011b; Mazzella et al., 2010). Cette méthode est assez fiable mais demeure compliquée d'un point de vue logistique (acquisition parallèle de données avec des prélèvements ponctuels à haute fréquence, etc.) et doit être renouvelée pour chaque nouveau site, selon la présence des molécules (dépendant des périodes d'application et du transfert vers les cours d'eau pour les pesticides) ou encore lors de changements de l'hydrodynamisme en fonction des saisons, de la nature des rejets, etc. L'approche basée sur les PRC constitue une alternative davantage opérationnelle et généralisable. Elle a fait ses preuves, reste très utilisée pour corriger les  $R_s$  des molécules hydrophobes (HAP, PCB) (Booij and Smedes, 2010; Huckins et al., 2006; Huckins et al., 2002; Vrana et al., 2007) et semblait prometteuse pour les composés modérément hydrophiles tels que les pesticides (Lissalde et al., 2011; Mazzella et al., 2007; Mazzella et al., 2010). Par exemple, des répliqués de POCIS ont été exposés dans les eaux du Ruiné (Charente) pendant près de six mois en les renouvelant tous les 14 jours. L'intérêt d'un composé de référence et de performance (PRC), la DIA-*d5*, a été étudié dans le but d'améliorer l'utilisation du POCIS pour quantifier des pesticides dans les cours d'eau comme par exemple l'atrazine (Figure 11). Les populations  $C_{\text{POCIS}}$ ,  $C_{\text{POCIS-PRC}}$  et  $C_{\text{préleveur}}$  ont été comparées deux à deux ( $C_{\text{POCIS}}$  et  $C_{\text{préleveur}}$  puis  $C_{\text{POCIS-PRC}}$  et  $C_{\text{préleveur}}$ ,  $C_{\text{préleveur}}$  étant la mesure de référence) à l'aide d'un test statistique non paramétrique (test de Mann-Whitney,  $p=0,05$ ). Les résultats sont reportés dans le Tableau 2.



Tableau 2 : Pourcentage d'équivalence entre les couples de populations  $C_{\text{POCIS}} / C_{\text{préleveur}}$  et  $C_{\text{POCIS-PRC}} / C_{\text{préleveur}}$  (Lissalde, 2010).

Molécules	$C_{\text{POCIS}} / C_{\text{préleveur}}$ (%)	$C_{\text{POCIS-PRC}} / C_{\text{préleveur}}$ (%)	Nombre de dates
Acétochlore	50	100	2
Métazachlore	0	100	1
Métolachlore	10	50	10
Total chloroacétanilides <sup>a</sup>	30	68,8	N/A
Atrazine	27,3	81,8	11
DEA	36,4	90,9	11
DET	54,6	54,6	11
DIA	0	81,8	11
Simazine	45,5	72,7	11
Terbuthylazine	0	100	1
Total triazines <sup>a</sup>	43,4	78,9	N/A
Total <sup>a</sup>	35,5	75,6	N/A

<sup>a</sup> Moyennes des % d'équivalences pondérées par le nombre de dates

Pour l'ensemble des molécules, ainsi que pour les familles prises individuellement, une nette amélioration de la comparabilité entre l'échantillonnage passif et les données associées au préleveur automatique (échantillons d'eau moyens avec filtration à 0,7  $\mu\text{m}$ ) a été observée avec la correction basée sur le PRC. On note dans le Tableau 2, pour l'ensemble des composés quantifiés avec les deux techniques d'échantillonnage, 35,5 % de résultats équivalents lors de la comparaison de  $C_{\text{POCIS}}$  avec  $C_{\text{préleveur}}$  contre 75,6 % de résultats équivalents pour la comparaison de  $C_{\text{POCIS-PRC}}$  avec  $C_{\text{préleveur}}$ . Le gain moyen obtenu avec l'utilisation du PRC est similaire pour les deux familles étudiées (chloroacétanilides et triazines) et il serait nécessaire d'étudier l'applicabilité et les apports d'une telle approche pour d'autres familles pesticides, voire pour une gamme élargie de contaminants hydrophiles (résidus de médicaments, hormones, détergents, etc.). Il demeure enfin de nombreuses questions quant à la généralisation de l'approche PRC car, comme indiqué auparavant, seuls des composés plutôt hydrophiles ( $\log K_{\text{ow}} < 1,5$ ) semblent désorber actuellement. En outre, les derniers modèles basés sur les PRC (Booij and Smedes, 2010) sont inenvisageables. On est ainsi limité à la méthode empirique 80/20 du fait que les PRC ne couvrent pas toute la gamme des analytes échantillonnables. On verra par la suite que le comportement de ce type de substances est fortement dépendant des interactions avec la phase réceptrice, notamment avec l'observation de cinétiques biphasiques.

### ***Des incertitudes encore peu renseignées***

A la suite de cet état de l'art bibliographique, il est notable que la grande majorité des études de caractérisation des outils d'échantillonnage intégratifs réalisent des déploiements (en laboratoire ou *in situ*) en réplicats ( $n=2, 3, 5$ ); il est cependant regrettable d'observer que cette donnée de répétabilité est bien souvent masquée par la seule considération de moyennes. Lorsqu'elle est disponible celle-ci est extrêmement variable. Harman et al. (2009) mentionnent des coefficients de variation moins importants pour les outils de type SPMD que pour les POCIS dont les coefficients de variation (C.V.) étaient inférieurs à 30 %. Gunold (Gunold *et al.*, 2008) dans son étude de calibration de Chemcatcher

rapporte une augmentation de la dispersion avec l'augmentation de la vitesse du courant. Ces observations sont en accord avec d'autres travaux antérieurs (Alvarez *et al.*, 2004; Alvarez *et al.*, 2005; Schäfer *et al.*, 2008) qui rapportent des dispersions pouvant atteindre 150 %. Au contraire, certains travaux (Allan *et al.*, 2009; Togola and Budzinski, 2007), indiquent des variabilités beaucoup plus faibles de l'ordre de 20 %.

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

Tableau 3 : Coefficient de variation dans les couples de populations  $C_{\text{POCIS}} / C_{\text{préleveur}}$  et  $C_{\text{POCIS-PRC}} / C_{\text{préleveur}}$  et comparaison avec les C.V. d'une technique « classique » (Lissalde, 2010).

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

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

En reprenant les résultats de l'étude antérieure avec des réplicats de POCIS exposés en 2009, dans les eaux du Ruiné (Charente), pendant près de six mois, nous constatons une augmentation des coefficients de variation avec l'emploi d'un PRC. Toutefois, la répétabilité associée aux POCIS, même en considérant l'utilisation du PRC, demeure comparable à celle obtenue avec une technique classique telle que l'extraction en phase solide (SPE), celle-ci ayant été employée lors de l'analyse d'échantillons d'eau issus d'un préleveur automatique utilisé simultanément, sur le même site. Ceci apporte quelques éléments d'information sur la répétabilité des POCIS lors de l'échantillonnage de pesticides polaires (triazines et chloroacétanilides) et, bien qu'elle paraisse tout à fait acceptable, il

conviendrait de l'étudier pour d'autres familles de composés et différents sites aux conditions environnementales variées.

Tableau 4. Comparaison des données de dispersion entre deux essais interlaboratoires portant sur les échantillonneurs passifs (données POCIS et Chemcatchers) ou l'analyse classique d'échantillons d'eau.

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

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

$$\text{Eq. 12 } U_{total}^2 = U_{\text{échantillonnage}}^2 + U_{\text{analyse}}^2$$

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

$$\text{Eq. 13 } U_{\text{échantillonnage}}^2 = U_{\text{échantillonnage primaire}}^2 + U_{\text{échantillonnage secondaire}}^2$$

L'incertitude primaire de l'échantillonnage dépend de sa fréquence, de la distribution spatiale des stations et du choix de la technique de prélèvement nécessaire pour fournir un échantillon représentatif de la masse d'eau surveillée. L'incertitude secondaire est en lien avec le pré-traitement de l'échantillon (par exemple filtration, acidification, etc.), la contamination éventuelle, le transport et la conservation. L'essai interlaboratoires (EIL) Aquaref réalisé en 2010 (Miège et al., 2012) a permis d'obtenir des informations sur la reproductibilité de l'échantillonnage passif de différents contaminants, dont les pesticides polaires. La comparaison avec le même type de données issues d'un EIL « classique » montre une plus grande dispersion pour ce qui est de l'échantillonnage passif au moyen de POCIS et de Chemcatchers polaires (Tableau 4). Toutefois, il faut souligner que l'on ne

considère pas les mêmes sources d'erreur dans les deux cas. En effet, l'incertitude primaire est souvent ignorée, voire inaccessible, dans le cas de l'échantillonnage ponctuel actif, les incertitudes étant abordées seulement au niveau de l'étape d'analyse, comme c'est le cas dans les résultats de l'EIL SWIFT-WFD (Tableau 4).

Les incertitudes secondaires associées à l'échantillonnage ponctuel ou intégré passif se différencient bien que certains facteurs soient communs. Les incertitudes liées à l'échantillonnage ponctuel sont davantage affectées par des facteurs tels que les pertes dues à l'adsorption dans les contenants ou l'équipement de filtration, des changements dans la spéciation après la collecte ou encore la dégradation lors du transport et du stockage. Concernant les échantillonneurs passifs, il est admis que les analytes piégés par la phase réceptrice sont mieux préservés de la dégradation. Ainsi, il est généralement observé une stabilité assez longue des analytes, notamment lors du transport et du stockage, nettement supérieure dans les dispositifs d'échantillonnage passif que dans des échantillons d'eau ponctuels. En revanche, l'absence significative de dégradation (photolyse, hydrolyse ou biodégradation) durant l'immersion des dispositifs n'est pas documentée dans la littérature, bien que cela puisse contribuer à l'incertitude. Lorsqu'on aborde l'analyse de traces, voire des ultratracés de polluants, l'échantillonnage ponctuel implique, d'un point de vue pratique, l'extraction de grands volumes d'eau pour assurer une limite de quantification satisfaisante. Ces étapes de préparation des échantillons (filtration, extraction, voire centrifugation pour les très grands volumes) peuvent être sujettes à diverses contaminations, contribuant ainsi à l'augmentation de l'incertitude sur les résultats. A ce niveau, si les précautions suffisantes sont respectées (i.e. réalisation d'un blanc de préparation et de déploiement *in situ*), les techniques d'échantillonnage passif peuvent se révéler bien plus pratiques afin de s'affranchir des problèmes de contamination. D'autre part, l'extraction de grands volumes peut représenter un défi assez conséquent en termes d'effets matriciels, surtout dans le cas de matrices complexes riches en matière organique et matières en suspension. Dans ce cas de figure, des étapes supplémentaires de purification sont à réaliser. Bien que les extraits de POCIS paraissent assez « propres » en général, les effets matriciels ne sont pas exclus pour autant et trop rarement évalués et par conséquent traités (e.g. étape de purification, dilution des extraits, etc.) (Jacquet et al., 2012; Lissalde et al., 2011; Sellin et al., 2009).

D'autre part, il est à noter la diversité des données d'étalonnage (taux d'échantillonnage, constantes d'équilibre eau-phase réceptrice, PRC, etc.), surtout pour les substances polaires. Alors qu'il existe des données de référence, généralement employées par tous, pour les métaux (Davison and Zhang, 1994; Zhang and Davison, 1995) et les composés organiques hydrophobes du type HAP (Huckins et al., 2006; Huckins et al., 1999), on constate diverses données de calibration, très variables, pour un grand nombre de composés organiques hydrophiles. Le Tableau 5 montre par exemple, pour le diuron, les  $R_s$  déterminés en laboratoire, puis publiés dans divers articles. On peut noter la

variabilité parfois élevée de ces données de calibration. Des variations d'un facteur 10 à 20 sont observées dans la littérature et donc des variations du même ordre de grandeur pourraient être attendues pour la détermination des concentrations dans le milieu ensuite. La dispersion de ces données d'étalonnage peut être attribuée aux conditions qui, bien que contrôlées, diffèrent parfois assez fortement d'un auteur à un autre (absence d'agitation, température très basse, etc.).

Tableau 5. Taux d'échantillonnage du diuron avec des POCIS ayant une surface d'exposition de 45,8 cm<sup>2</sup>, contenant de l'Oasis HLB, conditions agitées et température entre 15 et 25°C (sauf lorsque spécifié).

Molécule	log K <sub>ow</sub>	Famille	R <sub>s</sub> (L/j) en laboratoire	Système d'étalonnage	Références bibliographiques
Diuron	2,68	Phénylurées	0,086	Système fermé avec renouvellement Bécher de 2 L rempli d'eau de mer dopée à 0,5 µg/L	(Martinez Bueno <i>et al.</i> , 2009)
			0,247 ± 0,001	Système fermé sans renouvellement Aquarium de 80 L rempli d'eau du robinet dopée entre 1 et 2 µg/L	(Mazzella <i>et al.</i> , 2007)
			0,199 ± 0,038	Système fermé avec renouvellement Aquarium de 80 L rempli d'eau du robinet dopée à 1 µg/L	(Lissalde <i>et al.</i> , 2011)
			0,045 ± 0.016 <sup>a, c</sup>	Système fermé avec renouvellement Bécher de 1 L rempli d'eau distillée dopée à 5 µg/L	(Alvarez <i>et al.</i> , 2004)
			0,005 ± 0.002 <sup>a, b, c</sup>	Système fermé avec renouvellement Bécher de 1 L rempli d'eau distillée dopée à 5 µg/L	(Alvarez <i>et al.</i> , 2004)
			0,100 <sup>c</sup>	Système fermé avec renouvellement Aquarium de 8 L rempli d'eau dopée 10 µg/L	(Alvarez <i>et al.</i> , 2007)
			0,011 <sup>b, c</sup>	Système fermé avec renouvellement Aquarium de 8 L rempli d'eau dopée 10 µg/L	(Alvarez <i>et al.</i> , 2007)

<sup>a</sup> POCIS avec 18 cm<sup>2</sup> de surface exposée, <sup>b</sup> conditions non agitées, <sup>c</sup> phase réceptrice du type « pesticides » (mélange triphasique).

On remarque aussi, qu'en plus de l'hétérogénéité des conditions, il existe également différentes méthodes et approches pour calculer les concentrations, notamment lorsqu'il s'agit d'estimer/corriger les taux d'échantillonnage au moyen de PRC (Morin *et al.*, 2012a). Dans l'optique d'étudier la robustesse des taux d'échantillonnage obtenus en laboratoire, nous avons réalisé l'étalonnage de POCIS avec 5 herbicides (acétochlore, alachlore, atrazine, diuron et linuron) au sein de trois laboratoires différents (UR MALY et REBX pour Irstea, et le BRGM). Les conditions opératoires étant contrôlées, mais non imposées (différences en termes de température, d'agitation, de systèmes d'étalonnage, etc.) (Tableau 6), nous avons étudié leurs impacts sur les données de calibration (e.g. taux d'échantillonnage et durée de la phase pseudo-linéaire).

Tableau 6. Conditions expérimentales employées par chaque participant

Participants	Concentrations (µg/L) <sup>a</sup>	Température (°C) <sup>a</sup>	Vitesse courant (cm/s) <sup>b</sup>	Type d'agitation
REBX	0,84±0,09	17±1 *	2-3 (mesurée)	Rampe de diffusion frontale
MALY	3,68±0,42**	20,7±0,6	5-15 (mesurée)	
BRGM	0,88±0,08	22±1	11,5 (estimée)	Carrousel, rotation des dispositifs

<sup>a</sup> Test non-paramétrique de Kruskal-Wallis suivi d'une procédure de Conover-Iman (\*p<0,05, \*\*p<0,01).

<sup>b</sup> Paramètre non testé car variance indéterminée dans le cas d'une estimation.

D'autre part, en plus de la prise en compte des conditions expérimentales, les 3 participants ont été libres d'utiliser des modèles et méthodes différentes afin d'estimer les taux d'échantillonnage, en se basant directement sur l'Eq. 5 en vérifiant la validité de la régression linéaire (ANOVA, etc.) ou en appliquant préalablement la relation générale (Eq. 1) afin d'estimer préalablement la constante  $k_e$  et ainsi la période de linéarité.

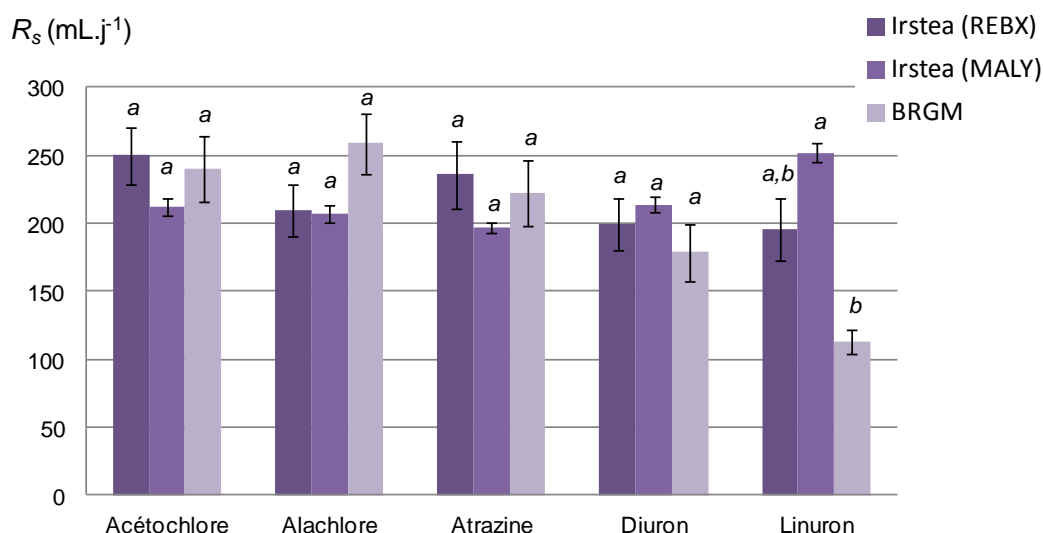


Figure 12. Résumé des taux d'échantillonnage avec les écart-types associés, puis des comparaisons multiples par paire pour chaque composé (Test non-paramétrique de Kruskal-Wallis suivi d'une procédure de Conover-Iman (p=0,01)).

Les résultats ainsi obtenus montrent globalement un effet assez mineur des conditions expérimentales et des méthodes de calcul sur les taux d'échantillonnage (Figure 12), démontrant par la même occasion la possibilité d'obtenir des données d'étalonnage assez robustes et fiables pour des composés modérément polaires ( $\log K_{ow} = 2-3$ ).

Pour résumer, au terme de ces différents travaux, nous avons montré que le POCIS est un outil robuste, pourvu d'utiliser des conditions opératoires *a minima* comparables (milieu plus ou moins agité, températures modérées, même surface d'échange et phase réceptrice, etc.) lors de l'étalonnage.

Les données de répétabilité semblent également satisfaisantes et il conviendrait d'étudier dorénavant plus en détail la reproductibilité, dans une perspective de transférabilité de la technique. Enfin, l'approche PRC semble réduire les biais potentiels lors de l'estimation *in situ* des concentrations pondérées dans le temps. Toutefois, il faut souligner ici l'absence de connaissances théoriques encore nécessaires à la définition des limites d'application.

### ***Les balbutiements de l'échantillonnage passif des substances très hydrophiles***

Il n'existe encore aucun dispositif pour l'échantillonnage passif des contaminants organiques ionisables qui sont généralement très hydrophiles ( $\log K_{ow} < 0$  à pH neutre). C'est le cas des pesticides acides largement employés en agriculture comme par exemple le glyphosate ou le 2,4-D ; le POCIS comme le Chemcatcher demeurant inadaptés du fait d'un équilibre rapidement atteint et de taux d'échantillonnage très faibles (Mazzella et al., 2007; Seethapathy et al., 2008; Vrana et al., 2005).

Dans le cadre de la thèse de Vincent Fauvelle (Fauvelle, 2012) et en collaboration avec le LPTC, il a été abordé deux approches consistant soit à conserver la configuration du POCIS en modifiant la phase réceptrice, soit à employer d'autres géométries (surface spécifique d'échange réduite) et configurations (DGT) afin d'échantillonner convenablement ce type de substances.

La première approche a donc consisté à remplacer la phase réceptrice actuelle du POCIS (copolymère hydrophile-hydrophobe du type Oasis HLB) par une résine échangeuse d'anions (Oasis MAX afin de conserver la même structure polymérique de base).

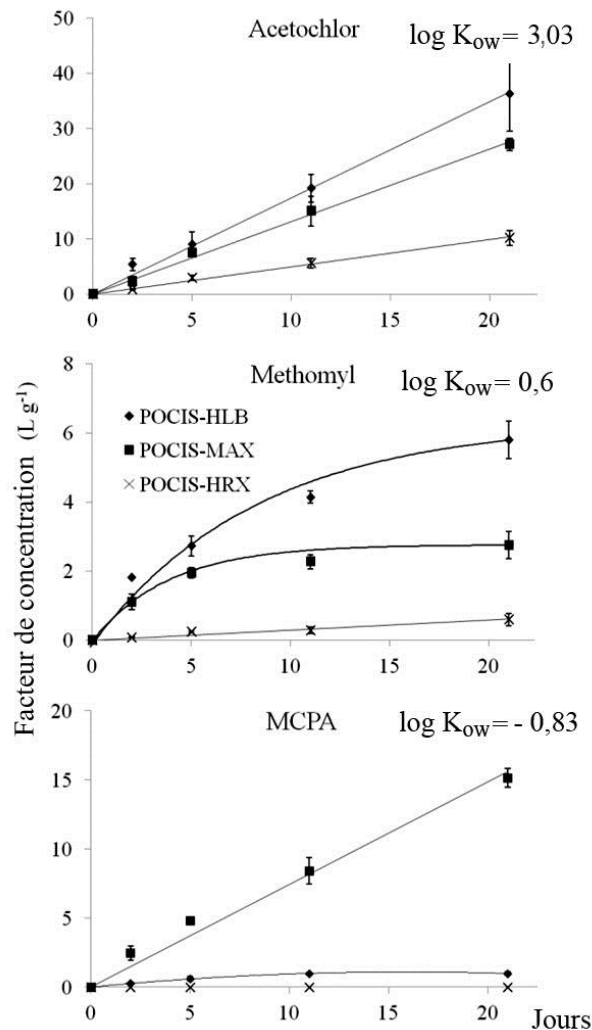


Figure 13. Accumulation dans le POCIS, POCIS-HRX ou POCIS-MAX (200 mg de phase) pour un herbicide neutre modérément polaire (acétochlor), puis très polaire neutre (méthomyl) ou acide (MCPA) (Fauvelle et al., 2012).

Les résultats de l'étalonnage (Figure 13) indiquent une affinité globalement équivalente entre le POCIS et POCIS-MAX pour ce qui est des composés neutres. Le POCIS montrant toutefois une capacité d'accumulation légèrement supérieure par rapport aux composés assez hydrophiles et neutres comme le méthomyl, bien que l'équilibre soit atteint assez rapidement ( $t_{1/2} \leq 5$  j) dans tous les cas. Le POCIS-MAX se révèle être en revanche bien plus efficace pour les composés acides comme le MCPA mais des phénomènes de compétition étant envisageables avec les autres anions généralement retrouvés dans les eaux douces de surface, il a été mené en suivant un étalonnage dans de l'eau de rivière enrichie en nitrate (Figure 14). Les résultats n'ont pas révélé d'effets par rapport à de tels anions inorganiques, suivant des concentrations environnementales élevées (50 mg.L<sup>-1</sup>), mais il conviendrait d'étudier ultérieurement l'influence des acides humiques, fulviques, etc. également présents dans les eaux douces. D'autre part, un tel dispositif serait *a priori* inapplicable dans les eaux de transition ou marines du fait de la présence d'ions chlorure à des concentrations largement plus élevées que celles des analytes d'intérêt.



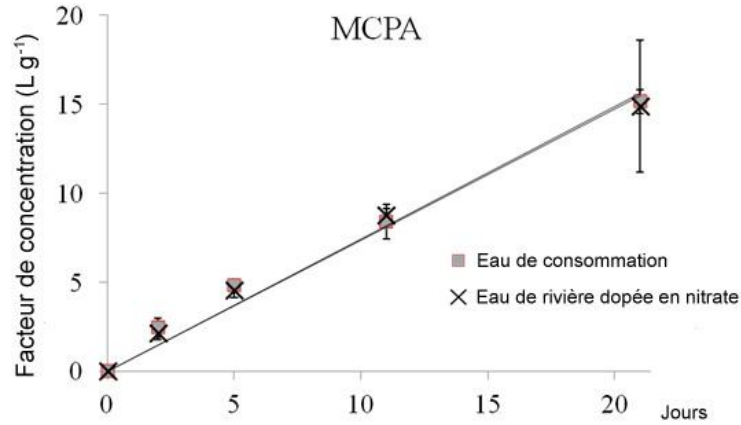


Figure 14. Accumulation du MCPA dans le POCIS-MAX dans de l'eau de consommation ou de rivière enrichie avec des ions nitrate (Fauvelle *et al.*, 2012).

Nous avons également étudié les isothermes d'adsorption car, comme les phénomènes de compétition, une saturation des sites d'échange est possible en fonction des niveaux de concentration des analytes, ce qui rendrait inapplicable les lois de Fick et donc l'Eq. 5 afin d'estimer les concentrations intégrées par la suite. Les teneurs accumulées  $C_s$  pour un adsorbant du type Oasis HLB ou MAX peuvent suivre un isotherme non linéaire de Langmuir (Bäuerlein *et al.*, 2012) :

$$\text{Eq. 14 } C_s = \frac{N_s}{M_s} = \frac{K_L C_{max} C_w}{1 + K_L C_w}$$

Avec  $K_L$  la constante d'équilibre pour de l'adsorption au niveau des sites d'échange et  $C_{max}$  la teneur pour laquelle tous les sites d'échange de l'adsorbant sont saturés.

Lorsque  $C_{s(eq)} \ll C_{max}$  (cas des milieux très dilués, ce qui peut être admis pour des concentrations environnementales),  $K_D$  est considéré comme constant et l'isotherme de Langmuir peut être dérivé en une relation linéaire entre la concentration des analytes dans l'eau et la teneur dans l'adsorbant de la phase réceptrice :

$$\text{Eq. 15 } K_D = K_L C_{max} = K_{sw} = \frac{C_{s(eq)}}{C_w}$$

Avec pour mémoire  $K_{sw}$  la constante globale d'équilibre eau-échantillonneur (Eq. 1).

Tableau 7. Etude des isothermes d'adsorption ( $L \cdot g^{-1}$ ) pour le POCIS (configuration commerciale) et MAX (modifié avec une résine échangeuse d'anions). Les coefficients de variation (%) sont exprimés entre parenthèses (n=12) (Fauvelle *et al.*, 2012).

Herbicides	POCIS			POCIS-MAX		
	$K_D$	Linéarité ( $r^2$ )	$K_{sw}$	$K_D$	Linéarité ( $r^2$ )	$K_{sw}$
2,4-D	1,2 (6)	0,964	0,9 (8)	34 (9)	0,923	27 (30)
Acétochlore ESA	7,6 (4)	0,983	9,1 (10)	a	a	a
Acétochlore OA	1,9 (4)	0,986	2,7 (7)	a	a	a
Bentazone	2,2 (4)	0,984	3,9 (6)	21 (7)	0,968	28 (23)
Chlorsulfuron	5,2 (3)	0,990	4,6 (7)	15 (1)	0,998	17 (18)
Dichlorprop	1,3 (3)	0,991	1,8 (6)	25 (5)	0,986	31 (23)
Diclofop	9,8 (6)	0,958	13 (45)	25 (11)	0,923	32 (27)
Fenoprop	2,6 (8)	0,941	4,2 (6)	21 (3)	0,996	26 (15)
Iodosulfuron	8,9 (4)	0,986	8,9 (7)	17 (2)	0,997	12 (9)
Ioxynil	14 (4)	0,982	17 (9)	a	a	a
MCPA	0,8 (12)	0,858	0,9 (7)	a	a	a
Mecoprop	1,7 (7)	0,946	1,6 (7)	a	a	a
Mésotrione	1,3 (2)	0,993	1,8 (5)	4,7 (5)	0,969	7,1 (23)
Métolachlore ESA	7,8 (3)	0,988	8,8 (9)	a	a	a
Métolachlore OA	2,5 (3)	0,992	2,4 (10)	a	a	a
Metsulfuron	5,4 (2)	0,994	4,7 (9)	a	a	a
Nicosulfuron	3,7 (2)	0,995	4,8 (10)	15 (4)	0,986	11 (25)
Sulcotrione	1,6 (3)	0,991	2,5 (6)	a	a	a
DEA	14 (8)	0,931	13 (5)	5,1 (5)	0,973	5,4 (14)
DET	24 (8)	0,930	24 (6)	11 (2)	0,993	9,2 (7)
DIA	6,2 (5)	0,969	6,8 (5)	2,4 (4)	0,986	2,3 (7)
Méthomyl	4,2 (3)	0,990	6,1 (5)	2,5 (3)	0,991	2,6 (6)

a : équilibre non atteint après 28 jours d'exposition

Quelques études ont porté sur l'indépendance entre  $C_w$  et les  $R_s$  pour le POCIS (Alvarez *et al.*, 2004; Arditoglou and Voutsas, 2008; Mazzella *et al.*, 2007; Togola and Budzinski, 2007), mais à notre connaissance, aucun n'a cherché à évaluer l'influence de  $C_w$  sur les valeurs de  $K_{sw}$ . Une expérience a été menée afin d'évaluer les isothermes d'adsorption et, à cet effet, des réplicats de chaque dispositif (POCIS et POCIS-MAX) ont été immergés dans 4 microcosmes contenant de l'eau potable respectivement dopés avec 0,1, 0,5, 2 et 10  $\mu g L^{-1}$  pour chacun des 22 analytes considérés (Tableau 7). Connaissant les  $t_{1/2}$  par ailleurs, le temps d'exposition (28 jours) a été optimisé afin d'atteindre l'état d'équilibre pour la plupart des composés. Les résultats montrent une relation proportionnelle entre le  $C_s$  et  $C_w$  pour tous les analytes sélectionnés, tant pour l'Oasis HLB que MAX, reflétant des isothermes d'adsorption  $K_D$  linéaires ( $r^2$  supérieur à 0,85) jusqu'à 10  $\mu g L^{-1}$  durant 28 jours. En d'autres termes, même au plus haut niveau de concentration, la somme des analytes accumulés (composés anioniques et neutres) demeure inférieure à la capacité maximale des phases réceptrices. Il a été également mené une comparaison entre les valeurs de  $K_D$  et celles associées aux  $K_{sw}$  déterminées par ailleurs à l'occasion de la phase d'étalonnage (cinétique d'accumulation, Eq. 1). Les valeurs étant très proches pour la plupart des analytes, on vérifie ainsi l'Eq. 15 pour des composés comme le 2,4-D, chlorsulfuron, DIA, etc. avec l'Oasis HLB, lors de l'atteinte de l'équilibre.

L'autre approche repose sur la modification de la géométrie du dispositif, notamment en jouant sur la surface spécifique et/ou en ajoutant un gel diffusif (technique DGT). En affinant le suivi de la cinétique d'accumulation des composés très hydrophiles dans le POCIS, il a été constaté des interactions *a priori* biphasiques (Figure 15).

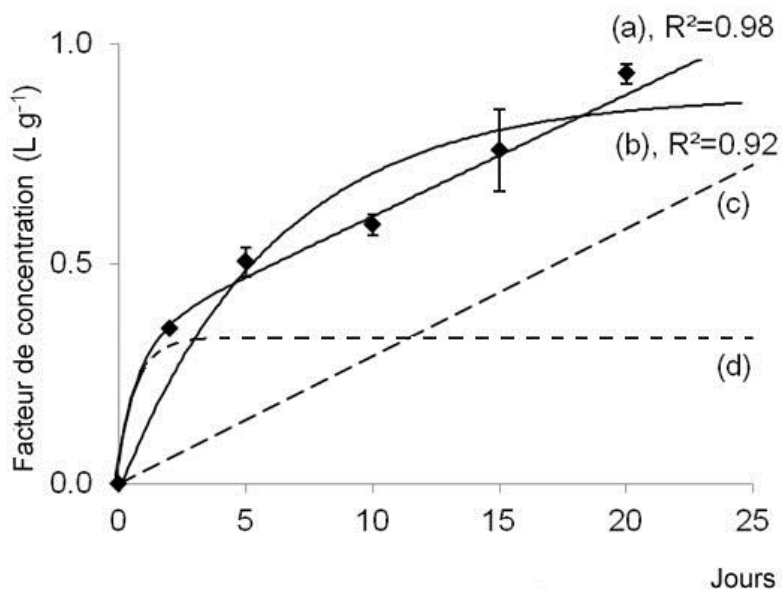


Figure 15. Accumulation biphasique (a) ou monophasique (b) du 2,4-D dans le POCIS commercial (200 mg). Le modèle biphasique combine deux phases linéaire (c) et exponentielle asymptotique (d) (Fauvelle, 2012).

Plusieurs études ont montré que des interactions multiples peuvent se produire entre des composés organiques et un adsorbant (Bäuerlein et al., 2012; Górecki et al., 1999). Quand un adsorbant hyper-réticulé comme l'Oasis HLB est utilisé en tant que phase réceptrice, les interactions avec les différents motifs constitutifs du copolymère (par exemple les interactions du type donneur de doublet d'électrons ou liaisons hydrogène avec les groupements N-vinylpyrrolidone, les interactions  $\pi$ - $\pi$  avec le matrice de polystyrène-divinylbenzène) peuvent se créer avec des analytes contenant des groupements polaires (Bäuerlein *et al.*, 2012). En outre, une rapide adsorption sur la surface du copolymère peut être observée au cours de la phase initiale du processus d'absorption, suivie par une diffusion plus lente à travers les pores (Górecki *et al.*, 1999). Dans ces deux cas, une relation cinétique globale se résumant à la somme de plusieurs cinétiques de premier ordre parallèles (correspondant à  $i$  compartiments ou sites d'échange) peut être formulée (Xing and Pignatello, 1997) :

$$\text{Eq. 16 } \frac{C_s}{C_w} = \sum_i K_{sw(i)} (1 - e^{-k_{e(i)}t})$$

Dans le cas d'échanges biphasiques (Bäuerlein *et al.*, 2012) on a  $i=2$  et par symétrie, concernant l'approche PRC, la désorption serait modélisée ainsi :

$$\text{Eq. 17 } C_{s(P, Rt)} = \sum_i C_{s(P, Rt=0, i)} \times e^{-k_{e(i)}t}$$

Ceci est notamment illustré avec l'accumulation de la DIA et la désorption simultanée de la DIA-d5 pour le dispositif "classique" disponible dans le commerce (POCIS, Figure 16). Dans le cas de cinétiques multiphasiques et surtout d'une phase d'accumulation initialement très rapide ( $t_{1/2} < 1$  semaine), l'Eq. 5 devient alors difficilement applicable. Pour pallier ce type de contrainte, nous avons tenté de diminuer la surface spécifique, c'est-à-dire d'augmenter la quantité de phase réceptrice (600 mg d'Oasis HLB) tout en conservant la même géométrie quant à l'outil (POCIS-XL, Figure 16). Il a été constaté une légère augmentation de la zone de linéarité durant les premiers jours de l'accumulation (Tableau 8). En théorie, sur la base de l'Eq. 2, on devrait avoir une diminution de  $k_e$  avec la quantité d'adsorbant, les paramètres  $\lambda$  et  $K_{sw}$  étant inchangés (car intrinsèques à l'épaisseur de la couche limite et/ou épaisseur et nature de la membrane et de la phase réceptrice) et  $S$  n'augmentant que légèrement avec la quantité de phase réceptrice. En effet, celle-ci a tendance à sédimenter dans le POCIS, et ne couvre donc pas toute la surface d'échange de la membrane, ce qui pourrait par ailleurs être source d'erreur si les dispositifs ne sont pas exposés sur le terrain de la même manière que durant la phase d'étalonnage (i.e. déploiement vertical ou encore perpendiculaire à la surface de l'eau). Dans le dispositif disponible dans le commerce, on a approximativement 200 mg de phase qui couvrent une surface d'exposition effective d'environ 15 cm<sup>2</sup> (contre 45,8 cm<sup>2</sup> pour l'ensemble de la membrane). Lorsque l'on triple la quantité d'adsorbant jusqu'à 600 mg (POCIS-XL), par transparence et après immersion, on constate une surface d'échange effective seulement doublée, soit environ 30 cm<sup>2</sup> (Fauvelle, 2012). Il en résulte une diminution de 30-40 % de la constante  $k_e$  et donc, à l'inverse, une augmentation d'au moins 50 % du  $t_{1/2}$  (Figure 16 et Tableau 8). Bien que cela soit insuffisant afin d'obtenir un échantillonnage intégratif convenable des composés très hydrophiles (DIA, herbicides acides,...) avec une phase réceptrice du type Oasis HLB et une configuration du type POCIS, l'augmentation de la quantité d'adsorbant pourrait se révéler par ailleurs intéressante afin pré-concentrer davantage d'analytes. En effet, il a été constaté dans le même temps une augmentation des taux d'échantillonnage (la surface d'échange étant doublée avec 600 mg de phase), notamment pour des composés modérément polaires (e.g. atrazine, diuron,...) habituellement accumulés de façon linéaire sur plusieurs semaines (Ibrahim *et al.*, 2013; Lissalde *et al.*, 2011; Mazzella *et al.*, 2007). Cette propriété serait donc particulièrement intéressante pour d'autres applications comme par exemple la réalisation de couplages entre des extraits d'échantillonneurs passifs et des bio-essais (Harman *et al.*, 2012; Morin *et al.*, 2012a) afin d'obtenir des extraits plus concentrés.

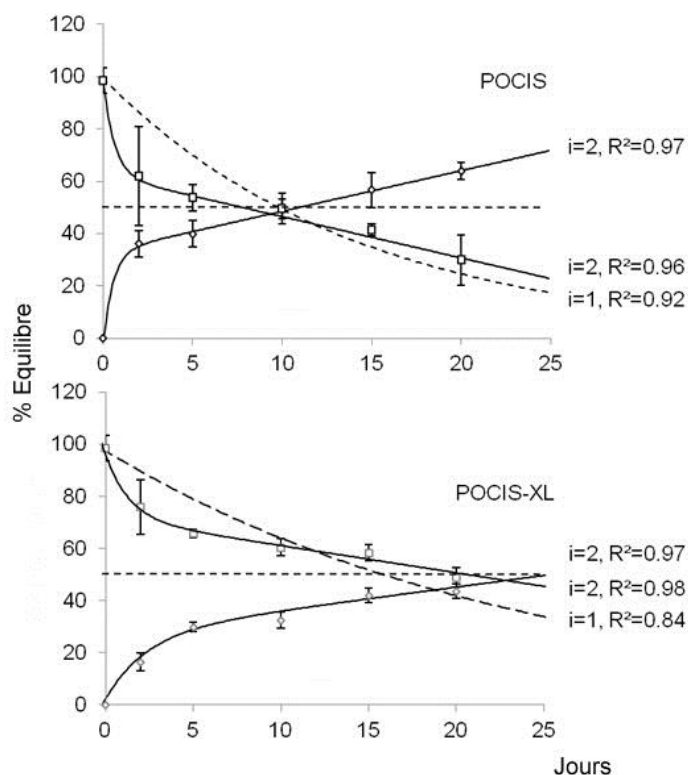


Figure 16. Accumulation de la DIA et élimination de la DIA-d5 pour des POCIS contenant 200 ou 600 mg d'adsorbant Oasis HLB (POCIS et POCIS-XL). Coefficients de régression du modèle monophasique (i=1, courbes en pointillé) ou biphasique (i=2, courbes en trait plein) pour la DIA-d5 (n = 3).

Le fait d'observer des cinétiques biphasiques est également délicat pour ce qui est de l'application de l'approche PRC. L'accumulation et l'élimination du couple DIA/DIA-d5 montrent une symétrie (Figure 16) en se croisant effectivement à 50 % de l'équilibre ( $K_{sw} \approx 10 \text{ L.g}^{-1}$ ). Toutefois, le comportement biphasique de cet analyte, et *a priori* de tous ceux capables de se désorber (cas également du dicamba et de quelques autres composés systématiquement très polaires, résultats non présentés ici, Fauvelle, 2012) proscrit, d'un point de vue théorique, l'hypothèse d'échanges isotropes formulée auparavant, à l'issue des premières expérimentations relatives à la désorption de la DIA (Mazzella *et al.*, 2007). Néanmoins, la comparaison des régressions monophasique et biphasique (Figure 16) semble montrer un ajustement convenable du modèle monophasique, pour peu que l'on s'intéresse uniquement aux valeurs au-delà de 10 jours d'exposition. Ainsi, l'apport quantitatif de la correction des  $R_s$  avec un PRC, démontré auparavant de manière empirique à partir de données *in situ* (Lissalde, 2010; Mazzella *et al.*, 2010), impliquerait inévitablement des approximations quant aux modèles actuellement utilisés et nécessiterait donc des études plus approfondies, notamment afin de définir l'erreur associée.

Tableau 8. Taux d'échantillonnage ( $R_s$ ), durée des phases intégratives ( $t_{1/2}$ ), résistance au transfert de masse à travers le gel de la DGT-HLB ( $D_g K_{gm}$ ) et estimation du coefficient de diffusion dans l'eau ( $D_w$ ). Coefficients de variation (%) entre parenthèses.

Herbicides	$R_s$ (mL j <sup>-1</sup> ) (% CV)			$t_{1/2}$ (j ± 1 écart-type)			$D_g K_{gm}$ (10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) (% CV)	$D_w^b$ (10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
	POCIS	POCIS-XL	DGT-HLB	POCIS	POCIS-XL	DGT-HLB	DGT-HLB	
2,4-D	69 (48) <sup>a</sup>	72 (41) <sup>a</sup>	1,7 (4)	0,6 ± 0,3	1,2 ± 0,4		0,94 (4)	5,4
Acétochlore ESA	157 (5)	287 (2)	3,0 (4)	> 20	> 20		1,2 (5)	4,3
Acétochlore OA	69 (5)	117 (4)	4,5 (2)	> 20	> 20		3,3 (3)	4,6
Atrazine	286 (4)	466 (4)	N.D.	> 20	> 20		N.D.	5,3
Bentazone	356 (27) <sup>a</sup>	562 (35) <sup>a</sup>	4,0 (3)	1,1 ± 0,3	1,8 ± 0,6	> 35	2,3 (4)	5,3
DIA	1231 (96) <sup>a</sup>	713 (30) <sup>a</sup>	8,4 (3)	0,4 ± 0,4	1,6 ± 0,4		4,6 (5)	5,7
Diuron	284 (3)	446 (4)	N.D.	> 20	> 20		N.D.	5,3
Mésotrione	338 (59) <sup>a</sup>	288 (34) <sup>a</sup>	1,2 (3)	0,4 ± 0,2	1,2 ± 0,4		0,76 (5)	4,4
Metsulfuron	460 (86) <sup>a</sup>	461 (43) <sup>a</sup>	2,3 (2)	0,7 ± 0,6	2,9 ± 1		1,0 (3)	4,1

<sup>a</sup> Accumulation curvilinéaire,  $R_s$  à l'origine ( $t < t_{1/2}$ ) estimés au moyen d'un modèle biphasique.

<sup>b</sup> Estimation (<http://www.epa.gov/athens/learn2model/part-two/onsite/estdiffusion-ext.html>)

Outre la diminution de la surface spécifique, nous pouvons également jouer sur le coefficient global de transfert de masse  $\lambda$  (Eq. 2) en ajoutant un gel diffusif afin de ralentir la cinétique globale d'échange  $k_e$ . Le développement de la DGT organique (o-DGT) pour des antibiotiques très polaires comme la sulfaméthoxazole est assez récent (Chen *et al.*, 2012) et nous avons entrepris, dans le même temps, une approche similaire pour ce qui est des pesticides polaires (Fauvelle, 2012). Nous pouvons voir dans le Tableau 8 la très forte augmentation de la durée de la phase linéaire initiale de l'accumulation ( $t_{1/2} > 35$  jours) pour tous les composés, même les plus hydrophiles comme le 2,4-D, la mésotrione et le metsulfuron ( $\log K_{ow} < 0$  à pH neutre). D'autre part, sur la base de l'Eq. 8, nous avons étudié la résistance au transfert de masse à travers le gel ( $\delta_g/D_g K_{gm}$ ) et comparé les valeurs estimées avec celles de la diffusion des mêmes analytes dans l'eau. On a ainsi montré, pour les composés neutres ou acides très polaires (2,4-D, métabolites ESA et OA de l'acétochlore, DIA, etc.), une légère résistance au transfert dans le gel puisque la diffusion à travers celui-ci est globalement inférieure à celle calculée dans l'eau pure. Les composés neutres et modérément polaires (atrazine, diuron, mais aussi tous les composés avec un  $\log K_{ow} > 1,5$ ), eux, n'ont pas montré d'accumulation significative dans la phase réceptrice, même à l'issue des 35 jours d'exposition. Les deux hypothèses étant une rétention dans le gel diffusif (essais uniquement réalisés avec un gel de polyacrylamide à ce stade) et/ou, plus probablement, un échange défavorable de la membrane vers le gel, soit encore une valeur de  $K_{gm}$  (Eq. 8) trop faible et nécessitant une saturation préalable de la membrane avant d'observer un flux à travers le gel. La conséquence dans ce second cas étant un temps de latence particulièrement élevé, excluant toute application quantitative.

Ainsi, en l'état actuel des connaissances, le fait d'utiliser un gel diffusif permet d'accroître la durée de la phase linéaire puisqu'il réduit fortement la constante  $k_e$  (l'outil opère uniquement dans la première partie de la cinétique biphasique) mais aussi inévitablement le  $R_s$ , nécessitant par conséquent des expositions suffisamment longues afin d'avoir un gain intéressant au niveau des limites de quantification. Un autre atout du gel diffusif serait son contrôle prépondérant par rapport à la couche limite d'eau, ce qui autoriserait à s'affranchir des effets du courant ou du moins d'utiliser le dispositif de manière quantitative même dans des milieux peu agités (Gimpel *et al.*, 2001), sans avoir recourt à des PRC. La contrepartie étant l'étude classique de l'influence de la température et de la force ionique sur les constantes de diffusion, à l'instar de ce qui a été déjà fait pour les métaux (Zhang and Davison, 1995) ou le phosphore (Panther *et al.*, 2010). Enfin, lors des phases ultérieures d'étalonnage et d'étude des performances *in situ* d'un tel outil, il faudra tout particulièrement s'intéresser à l'influence du biofouling (critique pour des expositions très longues, notamment dans des matrices chargées du type effluents de station d'épuration) en plus de la température et de la vitesse du courant sur la justesse et la fidélité des concentrations intégrées ainsi estimées.

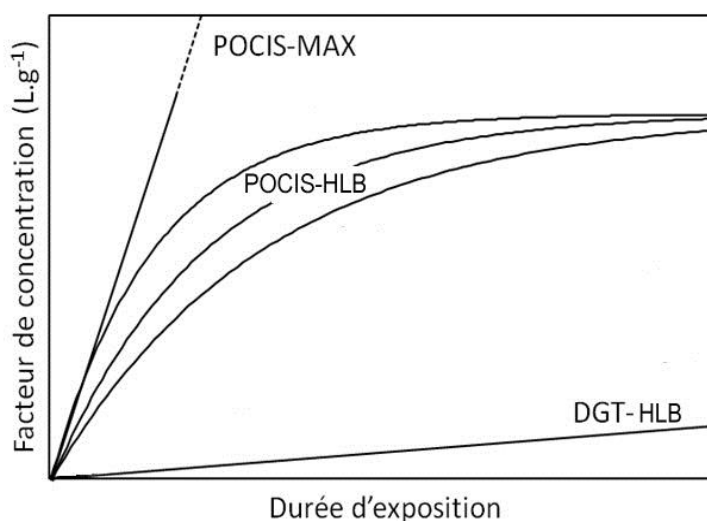


Figure 17. Représentation synthétique des performances ( $R_s$  vs.  $t_{1/2}$ ) de différents dispositifs envisageables pour l'échantillonnage des pesticides très polaires et ionisables (Fauvelle, 2012).

En résumé, nous disposons d'outils prometteurs pour ce qui est de l'échantillonnage des composés organiques très polaires (Figure 17), avec des atouts, des limites et des études encore à mener, notamment pour la prise en compte des conditions réelles de terrain. Le POCIS-MAX présente l'avantage d'avoir des taux d'échantillonnage convenables pour une large gamme de polarité (i.e. comparables à ceux du POCIS pour ce qui est des composés neutres modérément polaires). Cependant, une attention toute particulière devra porter sur l'influence des acides humiques et fulviques en termes de compétitions possibles lors de l'adsorption des analytes. La DGT-HLB offre plusieurs avantages comme le fait de pouvoir être déployée dans tous types de milieux, y compris en eaux salées, ou encore de réduire l'influence de l'hydrodynamisme sur les taux d'échantillonnage. Les

contraintes pressenties se situent toutefois au niveau des limites de quantification qui demeureront plus élevées que celles attendues pour le POCIS-MAX. L'absence ou trop lente accumulation des composés neutres pourrait être également explorée, notamment si l'on souhaite avoir un dispositif ayant un domaine d'application assez large. Enfin, de manière générale, de par l'observation d'échanges biphasiques, ces travaux ont soulevé les limitations et approximations des modèles cinétiques actuellement utilisés pour l'échantillonnage des composés polaires, mais aussi l'approche PRC. Il conviendrait donc d'étudier plus en détail les interactions avec la phase réceptrice ainsi que les mécanismes de diffusion à travers la membrane, le rôle de cette dernière étant largement méconnu puisque, par simplification, les compartiments d'échange sont souvent réduits à la seule considération de la couche limite, au niveau de l'interface eau-membrane.



## Représentativité de la fraction échantillonnée et intérêt afin d'approcher le potentiel toxique *in situ* des mélanges de pesticides

### Quelle fraction échantillonnée par ces outils ?

Dans le cadre de l'échantillonnage classique des eaux (i.e. prélèvement ponctuel), la fraction mesurée dépend du seuil de coupure de la filtration éventuellement effectuée au préalable. Si l'on suit les recommandations de la DCE, les mesures sont effectuées sur des échantillons bruts pour les molécules organiques (ou séparation dissous et particulaire, puis somme du dosage des 2 compartiments) ou sur des échantillons filtrés à 0,45  $\mu\text{m}$  pour les métaux. Concernant les échantillonneurs passifs, on ne connaît pas précisément les fractions mesurées. En effet, le transfert des polluants vers l'échantillonneur dépend de nombreux paramètres tels que :

- la diffusion à travers la couche statique d'eau associée à l'interface eau-membrane, la membrane, le biofilm éventuellement formé à sa surface, puis la phase réceptrice, comme évoqué auparavant.
- son affinité avec la membrane et la phase réceptrice,
- les propriétés physiques du polluant comme la taille moléculaire mais aussi l'affinité par rapport à la matière organique dissoute (MOD) et les matières en suspension (MES), notamment en fonction de la fraction organique contenue ; pour un échantillonneur muni d'une membrane microporeuse, cas du POCIS, celle-ci assure une première sélection « physique » de la fraction prise en compte (Figure 18),

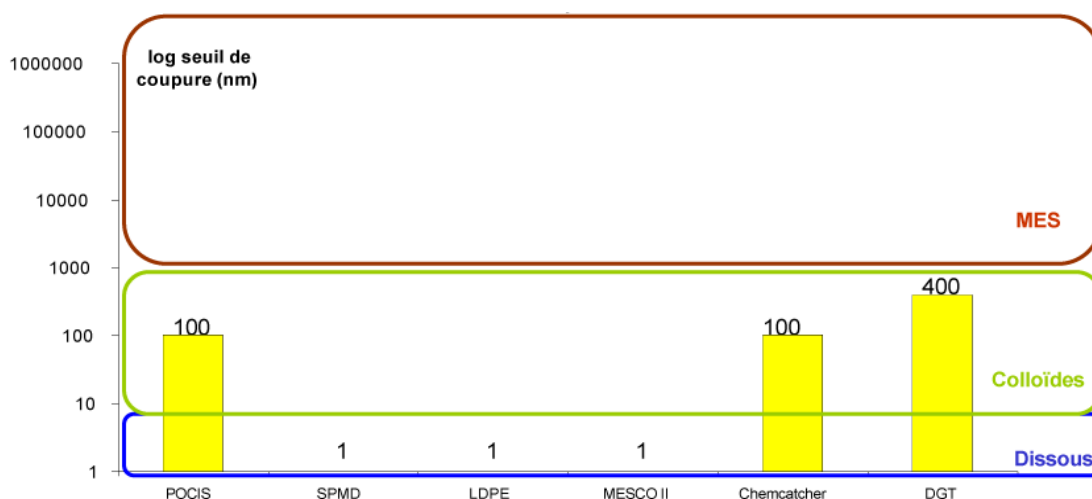


Figure 18. Seuil de coupure des différents échantillonneurs intégratifs. Le schéma présente les seuils de coupure théoriques de différents outils d'échantillonnage intégratif (nm) ainsi que les seuils de fractionnement des différents compartiments de l'environnement aquatique (dissous, colloïdes et matières en suspension) (Allan et al., 2006b; Lardy-Fontan and Lalere, 2010; Vrana et al., 2005).

Ainsi, la fraction échantillonnée n'est pas clairement définie, bien qu'elle semble proche de la fraction dite dissoute pour les composés organiques hydrophiles (Lissalde *et al.*, 2011), voire biodisponible pour ce qui est des composés organiques hydrophobes (Gourlay *et al.*, 2005; Miège *et al.*, 2005) et inorganiques (Tusseau-Vuillemin *et al.*, 2003).

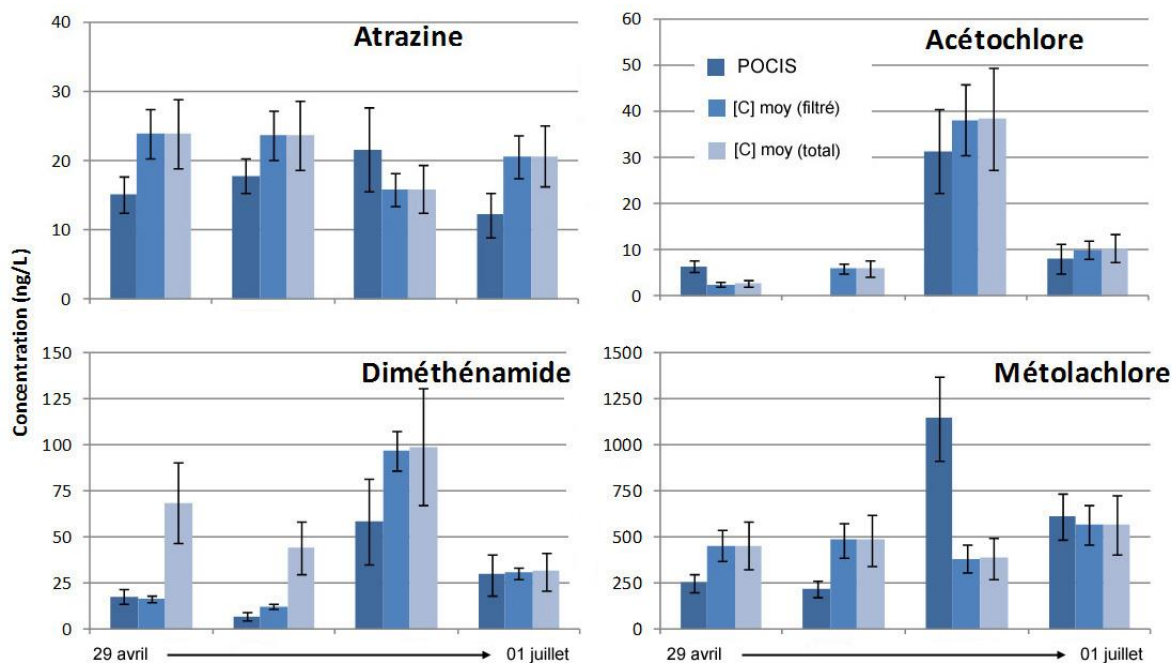


Figure 19. Comparaison des concentrations moyennes obtenues via le POCIS avec celles issues de prélèvements d'eau ponctuels hebdomadaires, dissous (échantillons filtrés) ou total (dosages dissous+particulaire) (Gery, 2013).

Nous avons récemment mené une comparaison entre les données issues du POCIS et des prélèvements d'eau ponctuels pour une quarantaine de substances phytosanitaires, au niveau du bassin versant du Trec-Canaule (47) (Gery, 2013). Parmi les composés quantifiés au moyen des différentes techniques d'échantillonnage, nous avons retrouvé quatre herbicides en commun tels que l'atrazine, l'acétochlore, le diméthénamide et le métolachlore (Figure 19). La comparaison a porté sur quatre périodes de 14 jours successives (mai-juin 2013), ce qui correspond à la durée d'exposition de chaque réplicat de POCIS, et dix prélèvements d'eau ponctuels hebdomadaires. Les échantillons d'eau ont été filtrés et l'analyse HPLC-MS/MS a porté sur la fraction dissoute mais également les MES, ce qui nous a permis d'estimer leur contribution et, par conséquent, la concentration totale (particulaire et dissous). Dans le cas de l'atrazine, on a généralement observé une concordance acceptable entre les données POCIS et ponctuel dissous et total, signe d'une part de la faible influence des conditions environnementales/biais des taux d'échantillonnage et, d'autre part, d'une faible contribution des MES (< 1 % par rapport au dosage du dissous). Concernant l'acétochlore et le métolachlore, on constate quelques différences entre le POCIS et le dosage des prélèvements ponctuels, alors qu'il n'y a pas d'écart entre les données du dissous et du total. Ceci s'expliquerait par le simple fait que des variations

de concentration n'ont pas été appréhendées correctement avec les prélèvements ponctuels, la fréquence d'échantillonnage ponctuel étant probablement trop faible dans ce cas. Des dosages de la fraction dissoute dans des prélèvements intégrés hebdomadaires (préleveur automatique, résultats non montrés) ayant indiqué par ailleurs une meilleure concordance avec les données POCIS. Enfin, le diméthénamide se distingue par une contribution non négligeable des MES (représente environ 27 % du dosage total, en moyenne), puisque les données POCIS et dissous demeurent comparables à chaque date par ailleurs. Le diméthénamide est un herbicide relativement polaire ( $\log K_{ow}=1,9$ ) et modérément mobile ( $\log K_{foc}=2,36$ ) qui, à l'instar de l'atrazine (caractéristiques physico-chimiques voisines), devrait avoir peu d'affinité avec la fraction particulaire. Le taux de carbone organique particulaire (COP), par rapport au carbone organique total, était relativement variable sur la même période de l'étude ( $5,6 \pm 7,1$  %) mais les dates présentant les valeurs les plus élevées (5,3 à 19,5 %) n'étaient pas corrélées avec les pics de diméthénamide observés dans la fraction particulaire. D'autre part, comme l'acétochlore, également une chloroacétanilide néanmoins plus hydrophobe ( $\log K_{ow}\approx 3$ ), le diméthénamide est peu persistant dans les sols ( $DT_{50}=7-23$  jours), aussi l'apport de cette substance via les MES au moment des échantillonnages ponctuels pourrait davantage s'expliquer par une application récente, précédant un transfert rapide en lien avec les épisodes de pluie et de crues observés durant la même période. Ainsi, sur la base de ces quelques résultats, le POCIS semble effectivement échantillonner la fraction dissoute et partiellement colloïdale (car filtration à  $0,7 \mu m$ ) et pourrait constituer un bon proxy de l'exposition des organismes aux pesticides polaires supposés être majoritairement présents dans ces compartiments. Toutefois, le contre-exemple du diméthénamide montre que la seule considération de la polarité et du COP pourrait mener à des approximations assez importantes sur l'apport via la fraction particulaire. Des études selon différents contextes physico-chimiques, types de sols, saisons, périodes d'application, etc., seraient alors encore nécessaires afin de conclure sur la comparabilité entre la fraction échantillonnée par le POCIS et la distribution dissous-particulaire des pesticides dans les cours d'eau.

## Utilisation des échantillonneurs passifs pour apprécier le potentiel toxique de mélanges de contaminants

Dans les milieux aquatiques anthropisés, les communautés biologiques, et notamment les biofilms, sont généralement exposées à des mélanges complexes de contaminants organiques et inorganiques. S'il s'avère nécessaire d'appréhender le potentiel toxique et l'impact écologique de ce type de mélanges, un débat persiste au sein de la communauté scientifique quant à la meilleure stratégie à adopter pour y parvenir (Knauert et al., 2009; Knauert et al., 2008). Classiquement, les approches écotoxicologiques visant à caractériser les impacts toxiques des pesticides sur les biofilms sont (i) "orientées substance", via l'exposition des organismes à des toxiques sélectionnés *a priori*, ou (ii) "orientées milieu" dans le cas de l'étude des réponses des organismes *in situ* à un cocktail naturel de contaminants. Les approches "Effect-Directed Analysis" (EDA) (Brack, 2003) mises à part, rares sont les travaux s'intéressant plus spécifiquement à l'identification de la fraction toxique, c'est-à-dire la substance/le groupe de substances responsable des effets indésirables sur les organismes vivants.

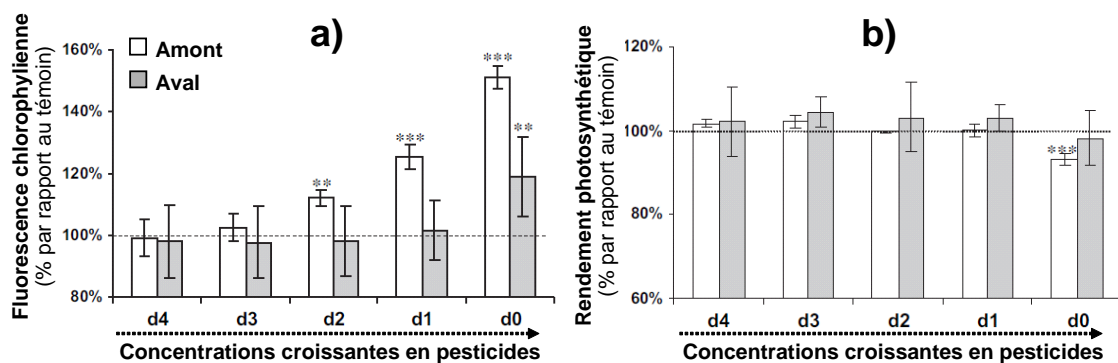


Figure 20. (a) Fluorescence chlorophyllienne et (b) rendement photosynthétique des biofilms prélevés en amont et en aval du Ruiné, puis exposés pendant 24h aux différentes dilutions des extraits de POCIS (Pesce *et al.*, 2011).

D'autres stratégies, plus récentes, visent à coupler l'utilisation d'échantillonneurs passifs et de tests de toxicité pour évaluer le potentiel toxique de mélange de substances directement extraits de différents milieux (Escher et al., 2006; Prest et al., 1992; Shaw et al., 2009). Ce type de couplage novateur permet d'introduire plus de réalisme écologique dans les tests écotoxicologiques, et d'améliorer les connaissances relatives à la toxicité effective de mélanges de substances polluantes dans le milieu. Jusqu'alors, les tests de toxicité réalisés avec les mélanges extraits de différents échantillonneurs passifs ont concerné des bio-essais sur cultures monospécifiques (ex. cytotoxicité et génotoxicité sur souches bactériennes ou phytotoxicité sur cultures algales) avec des expositions à court-terme (Shaw et al., 2009; Vermeirssen et al., 2009). Assez récemment, une collaboration entre avec l'équipe EMHA (Irstea de Lyon) a permis de valider l'utilisation de ce type d'approche pour apprécier le potentiel toxique de pesticides organiques extraits d'une rivière contaminée à l'aide de

POCIS (Pesce et al., 2011). Une des originalités de ce travail résidait dans la réalisation de tests de toxicité sur des communautés périphytiques naturelles afin d'estimer l'acquisition éventuelle de tolérance par rapport à des mélanges "réalistes" de pesticides, notamment via une approche du type "Pollution-Induced Community Tolerance" (PICT). Des biofilms provenant de la partie amont ou aval du ruisseau du Ruiné (17) ont été exposés à des extraits de POCIS « accumulatifs » (sans PRC) immergés uniquement au niveau de la station aval. La mesure de la fluorescence chlorophyllienne et de l'activité photosynthétique a ainsi permis de mettre en évidence des effets sur les communautés photosynthétiques, avec des réponses variables en fonction de l'origine des biofilms (Figure 20).

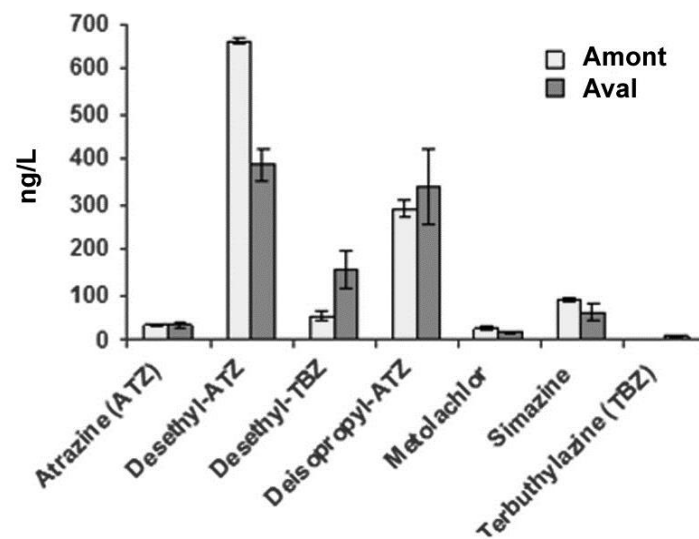


Figure 21. Concentrations au niveau des stations amont et aval du Ruiné, mesurées au moyen de POCIS (ainsi qu'avec un préleveur automatique à l'aval, données non montrées ici) et durant la phase d'exposition *in situ* des biofilms.

Le biofilm issu du site aval s'est révélé être plus tolérant vis-à-vis de l'extrait de POCIS, toutefois la détermination des concentrations *in situ* durant la phase de colonisation (et d'exposition simultanée des POCIS ayant servi à faire le test PICT ensuite) n'a révélé que peu de différences en termes d'exposition via la fraction dissoute (Figure 21). Ce type de résultats montre les limites des dosages *a priori*, en d'autres termes les POCIS ont pu isoler sur la station aval des métabolites ou des substances non recherchées lors des analyses (autres pesticides, détergents, etc.) et absents au niveau de la station amont. Il conviendrait donc de pousser plus en avant la caractérisation des extraits de POCIS lors de tels essais de toxicité, d'aller jusqu'à l'identification des composés responsables des effets observés en développant par exemple des approches EDA (Tapie *et al.*, 2011).

Dans le cadre d'une autre expérimentation menée en collaboration interne à Irstea (Morin *et al.*, 2012b), parallèlement à l'exposition de POCIS avec PRC pour la quantification dans la rivière de la Morcille (69), nous avons également utilisé des extraits de POCIS "accumulatifs" afin de doper des canaux et reproduire ainsi une exposition chronique des biofilms, à un mélange de pesticides isolés *in situ* et à faible dose. Ces mêmes extrait ayant ensuite servi, comme dans l'expérimentation précédemment menée sur le Ruiné, à effectuer des tests de toxicité aiguë.

Tableau 9. Concentrations moyennes en pesticides mesurées *in situ* (POCIS exposés durant deux périodes successives de 2 semaines), puis dans les canaux (prélèvements ponctuels, n=4) dopés avec les extraits de POCIS exposés durant la même période. nd: non détecté, LD : limites de détection, LQ : limites de quantification (0,02 µg/L, hormis pour le DCPMU avec 0,04 µg/L) (Morin *et al.*, 2012b).

Composés	Concentrations moyennes (µg/L)				Solution mère <sup>b</sup>
	<i>in situ</i>		Canaux dopés		
	Amont (SJ)	Aval (SE)	Biofilm SJ <sup>a</sup>	Biofilm SE <sup>a</sup>	
Azoxystrobine	< LD	0,09	< LQ	< LQ	62
Cyproconazole	< LD	< LD	0,02 <sup>c</sup>	< LD	< LOD
DCPMU	< LD	0,11	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,01	58
DET	0,01	0,02	< LQ	< LQ	13
DIA	0,02	0,02	< LQ	< LQ	10
Diflufenican	< LD	< LD	0,01 <sup>c</sup>	< LD	< LOD
Dimétomorphe	0,01	0,86	0,20 ± 0,03	0,27 ± 0,08	394
Diuron	0,03	0,23	0,08 ± 0,01	0,11 ± 0,04	174
Norflurazon	< LD	< LD	0,04 <sup>c</sup>	0,11 <sup>c</sup>	112
Simazine	< LD	0,08	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00	24
Tébuconazole	< LD	< LD	0,06 <sup>c</sup>	0,32 <sup>c</sup>	320
Terbutylazine	< LD	0,03	< LOQ	< LOQ	23
<b>Total</b>	<b>0,07</b>	<b>1,44</b>	<b>0,42 ± 0,06</b>	<b>0,66 ± 0,33</b>	<b>1190</b>

<sup>a</sup> Biofilms colonisés préalablement à l'amont (SJ) ou l'aval (SE) de la Morcille, puis exposés en microcosmes au même mélange de pesticides isolés à l'aval au moyen de POCIS, également présents durant la phase de pré-colonisation.

<sup>b</sup> Concentration des extraits de POCIS "accumulatifs" utilisés ensuite pour doper les canaux (redilution) ou la réalisation des tests PICT.

<sup>c</sup> Moyenne de 2 valeurs (contre n=4 pour les autres analytes).

Dans le principe, il s'agissait d'exposer des biofilms, mis précédemment à coloniser à l'amont (Saint-Joseph, SJ) ou l'aval (Saint-Ennemond, SE) de la Morcille, à l'extrait dilué de POCIS provenant exclusivement de l'aval. L'exposition dans les canaux a été comparable à ce qui a été trouvé par ailleurs sur le terrain, lors de la phase de pré-exposition des biofilms, en termes de contribution relative des substances dominantes (Tableau 9). D'un point de vue quantitatif, la dilution de l'extrait dans les canaux a permis l'exposition à de faibles doses de mélanges réalistes représentant 30-45 % de la contamination observée auparavant à l'aval. Couplé ensuite à des tests de type PICT (avant et après exposition dans les canaux), cette étude a permis d'améliorer les approches actuelles visant à évaluer

expérimentalement les effets des pesticides en combinaison (Morin *et al.*, 2009), en particulier à de faibles concentrations, qui sont de plus en plus remis en question.

En effet, on peut voir dans la Figure 22 que le biofilm provenant de l'aval a perdu, après 14 jours d'exposition en microcosmes, sa tolérance vis-à-vis du mélange de pesticides isolés via le POCIS ( $CE_{50}$  basée sur la mesure du rendement photosynthétique), alors que dans le même temps, la tolérance du biofilm pré-exposé à l'amont n'a pas évoluée. Il résulterait en l'état deux hypothèses complémentaires quant à la perte de tolérance du biofilm aval, celle-ci pouvant être due à :

- une réduction de la pression toxique (le mélange dans les canaux étant moins concentré qu'*in situ*), ce qui induirait une adaptation essentiellement physiologique (activité/capacité photosynthétique des espèces en place), les structures des communautés ayant peu évoluées par ailleurs (absence d'apport/migration d'espèces, contrairement au terrain) ;
- la levée de pression métallique (notamment le cuivre et l'arsenic), présente à l'aval du fait du contexte viticole du bassin versant et absente de l'extrait de POCIS (peu d'affinité avec la phase réceptrice), ce qui aurait pu entraîner une co-tolérance initiale par rapport à des herbicides comme le diuron, à l'aval lors de la phase de colonisation.

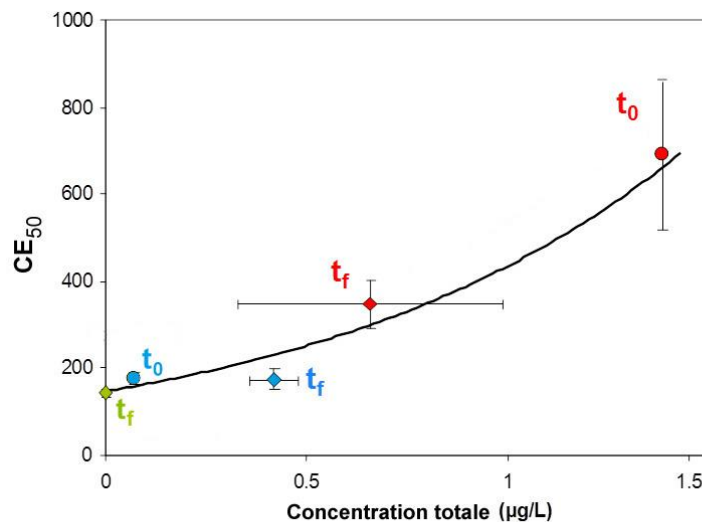


Figure 22. Evolution de la tolérance des biofilms issus soit de l'amont, soit de l'aval. Les  $t_0$  correspondent à la tolérance initiale des biofilms (ronds bleu pour l'amont ou rouge pour l'aval) et  $t_f$  la tolérance après 14 j (losanges bleu pour l'amont et rouge pour l'aval). Le contrôle (rond vert) à l'exposition du biofilm amont dans les canaux non dopés

Une troisième étude réalisée en 2012, dans le cadre de la thèse de Sandra Kim Tiam, a consisté à comparer les effets d'extraits de POCIS avec ceux d'un mélange reconstitué. L'objectif étant de vérifier si les effets sur des biofilms peuvent être expliqués par les composés majoritairement détectés, suivant une liste prédéfinie d'analytes. Pour cela, des biofilm ont été mis à coloniser au

niveau d'un site non contaminé (rivière de l'Ourbise, affluent de la Garonne utilisé comme station de référence par l'Agence de l'Eau Adour-Garonne). Dans le même temps, des POCIS "accumulatifs" ont été immergés dans le Trec (également affluent de la Garonne) afin d'avoir des extraits représentatifs d'une contamination par des pesticides d'origine agricole ainsi que leurs métabolites. Suite à la phase de colonisation *in situ*, les biofilms ont été exposés selon trois conditions dans des canaux, ceux-ci contenant uniquement de l'eau de l'Ourbise (témoin), des répliqués dopés avec des extraits de POCIS redilués (concentrations ajustées au niveau de celles observées *in situ* dans le Trec afin de reproduire un niveau de contamination réaliste) et enfin des répliqués dopés avec un mélange reconstitué, comportant les composés majoritairement quantifiés (12 composés représentant plus de 90 % des analytes recherchés via nos méthodes de screening ciblé), représentatifs de différents modes d'action, familles de pesticides ou produits de dégradation (Figure 23).

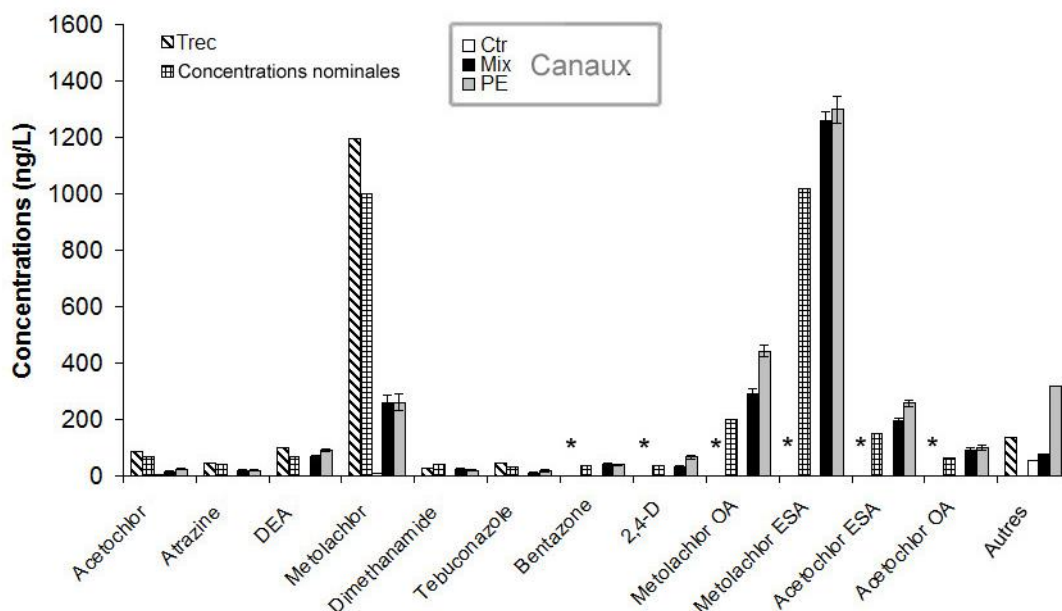


Figure 23. Concentrations estimée *in situ* (Trec) durant le printemps 2012 (9 mai-5 juin), calculées à partir des taux d'échantillonnage (valeurs nominales), puis mesurées dans les canaux de laboratoire (moyenne  $\pm$  1 écart type au cours des 14 jours d'exposition, 5 dates d'échantillonnage). Canaux : Ctr=témoin, Mix=mélange reconstitué et PE=extrait de POCIS redilué (Kim Tiam *et al.*, In Prep.). (\*) Composés détectés *in situ* mais non quantifiés (absence de  $R_s$  ou POCIS inapplicable).

Une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée en prenant en compte des paramètres globaux (poids sec, matière sèche sans cendres, biovolumes, densité cellulaires), physiologiques et/ou fonctionnels (rendement photosynthétique, activités enzymatiques comme la catalase, glutathion réductase, etc.) (Figure 24). Nous constatons sur cette ACP que les biofilms exposés durant 14 j à l'extrait de POCIS et le mélange reconstitué sont regroupés, distincts du témoin et notamment corrélés avec les paramètres liés à la croissance (poids sec et matière sèche sans cendres). D'autre part, le croisement des résultats de cette ACP avec les données provenant des



analyses taxonomiques (non présentées ici) indiquent que l'exposition aux PE et traitements Mix a eu des effets similaires sur les biofilms, confortant ainsi notre hypothèse initiale.

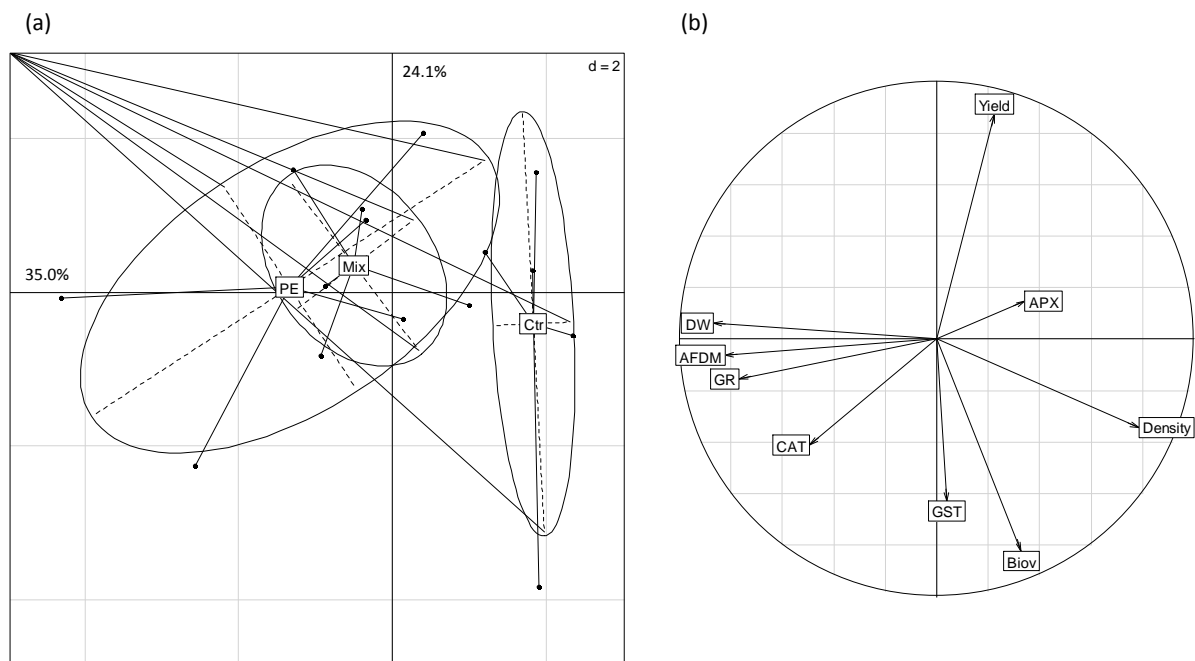


Figure 24. (a) analyse en composantes principales basée sur les réponses des biofilms après 14 jours d'exposition aux différents traitements et (b) cercle de corrélation associé. Yield = rendement photosynthétique, DW = poids sec, AFDM = matière sèche sans cendres, Biov = biovolume des diatomées, density = densité cellulaire des diatomées, CAT = catalase, APX = ascorbate peroxydase, GR = Glutathionne réductase et TPS = Glutathionne-S-transférase (Kim Tiam *et al.*, In Prep.).

Pour conclure cette section, il faut souligner que ces approches constituent essentiellement des études de cas. Elles ne sont donc pas généralisables et les résultats sont difficilement, voire non extrapolables à d'autres contextes. Toutefois, ceci n'enlève pas l'intérêt de telles méthodologies pour faire des études relatives et comparatives (phénomènes d'acquisition de tolérance ou de restaurations fonctionnelles et/ou structurelle de communautés par ex.), mais aussi pour aborder le changement d'échelle laboratoire-terrain sous un angle nouveau. En effet, des travaux comme ceux réalisés par Morin *et al.* (2012b) ou en cours (Kim Tiam *et al.*, In Prep.) permettent d'appréhender une échelle intermédiaire en utilisant des mélanges de contaminants issus du milieu tout en contrôlant les autres paramètres (vitesse du courant, température, lumière, nutriments,...), souvent facteurs de confusion *in situ*. De cette manière, il serait alors possible de mieux caractériser la réponse à une pression toxique liée à des mélanges plus « réalistes » de pesticides.

D'autre part, des interrogations demeurent quant à la représentativité de fractions isolées par les échantillonneurs passifs tels que le POCIS. Les premiers résultats obtenus au cours de ces expérimentations (Kim Tiam *et al.*, In Prep.; Morin *et al.*, 2012b; Pesce *et al.*, 2011) montrent l'intérêt

du couplage des échantillonneurs passifs avec des bioessais afin d'apprécier le potentiel toxique de mélanges de contaminants, sur des communautés microbiennes, dans des situations d'exposition aiguë à court terme ou à faible dose et chronique. Reste que les extraits, même s'ils sont révélateurs d'impacts et donc *a priori* pertinents pour approcher l'exposition toxique des organismes aquatiques, ne sont pas toujours bien caractérisés pour ce qui est de leur contenu. En effet, ils sont à l'heure actuelle essentiellement utilisés en tant que boîte noire et il conviendrait d'aller plus en avant sur l'identification des espèces chimiques responsables des effets observés. Les approches du type EDA ayant probablement un rôle important à jouer à ce niveau. En outre, nous n'avons pas accès à la nature des interactions entre les substances toxiques (effets additifs, synergiques ou antagonistes) puisque les extraits sont testés dans leur globalité. Nous avons vu que dans certains cas les effets sont expliqués par les composés majoritairement quantifiés/recherchés. Toutefois, il serait intéressant de tester, comparativement aux extraits, les substances prises individuellement, puis en mélanges partiels selon différents modèles employés en écotoxicologie (e.g. addition de concentrations, somme des effets, etc.), surtout si des informations sur les effets conjugués sont recherchées. D'autre part, la fraction échantillonnée semble se limiter à la partie dissoute des contaminants pour ce qui est des pesticides polaires, or le milieu peut contenir bien d'autres substances (métaux, composés organiques plus ou moins polaires, parfois autres que des pesticides) véhiculés également par la fraction particulaire et des questions demeurent sur la représentativité des extraits en termes de biodisponibilité de l'ensemble des contaminants. Il a été également démontré auparavant que les composés étaient échantillonnés selon des taux variables, avec parfois l'atteinte d'un équilibre, en lien avec l'affinité ( $\log K_{ow}$ , présence de groupement fonctionnels et les liaisons associées, comme des interactions de Van der Waals, coulombiennes, etc.) et/ou la capacité de diffusion à travers la membrane, puis dans la phase réceptrice (dépend davantage de la taille moléculaire et de la géométrie). Ainsi, chaque outil a une fenêtre d'échantillonnage donnée, limitée par des propriétés physico-chimiques, ce qui joue ensuite inévitablement sur la composition du mélange testé. Toutefois, ceci ne constitue pas nécessairement une contrainte puisque l'on pourrait considérer l'étape d'échantillonnage comme une extraction sélective de certaines classes de contaminants, ce qui n'est finalement pas dénué d'intérêt lors de tests d'écotoxicité plus ciblés. La réelle difficulté à ce niveau serait plutôt de définir au mieux cette « fenêtre », non pas uniquement en termes d'identification des composés responsables des effets (i.e. approches EDA) puisqu'il s'agit de nouveau d'études au cas par cas, mais en termes de propriétés physico-chimiques afin de pouvoir prédire le type de substances susceptibles d'être retrouvées dans les extraits, puis les bio-essais pertinents à employer. Autrement dit, il semble indispensable de mieux cerner les mécanismes d'échange et de diffusion à travers les différents compartiments constitutifs des outils, même pour des approches qui ne viseraient pas la quantification des contaminants en première intention.

## ***Applicabilité pour la surveillance réglementaire des milieux aquatiques***

Dans le cadre de la mise en œuvre de la DCE, un programme de surveillance doit être établi pour suivre l'état écologique (ou le potentiel écologique) et l'état chimique des eaux douces de surface. Ce programme comprend plusieurs volets :

- Le contrôle de surveillance qui est destiné à donner l'image de l'état général des eaux, notamment à l'échelle européenne. Il suit une logique « suivi des milieux aquatiques » et non pas une logique de « suivi de flux polluants » ou de « suivi d'impacts et d'altérations ».
- Les contrôles opérationnels qui s'appliquent dans le cas des masses d'eau identifiées comme risquant de ne pas répondre à leurs objectifs environnementaux. L'objectif des contrôles opérationnels est d'établir l'état de ces masses d'eau et d'évaluer leurs changements d'état suite aux programmes de mesures afin de réduire, voire d'arrêter les rejets et sources de pollution.
- Les contrôles d'enquête qui sont mis en œuvre lorsque les raisons de toute pollution sont inconnues, afin de déterminer les causes pour lesquelles une masse d'eau n'atteint pas les objectifs environnementaux, ou pour le suivi de pollutions accidentelles. Ils sont réalisés en complément des contrôles opérationnels.
- Et enfin les contrôles additionnels, sur certaines zones protégées comme les captages pour la production d'eau potable.

Il est possible d'identifier quelques applications potentielles des échantillonneurs passifs dans le cadre DCE pour ce qui est des contrôles de surveillance, opérationnels et d'enquête (Figure 25).

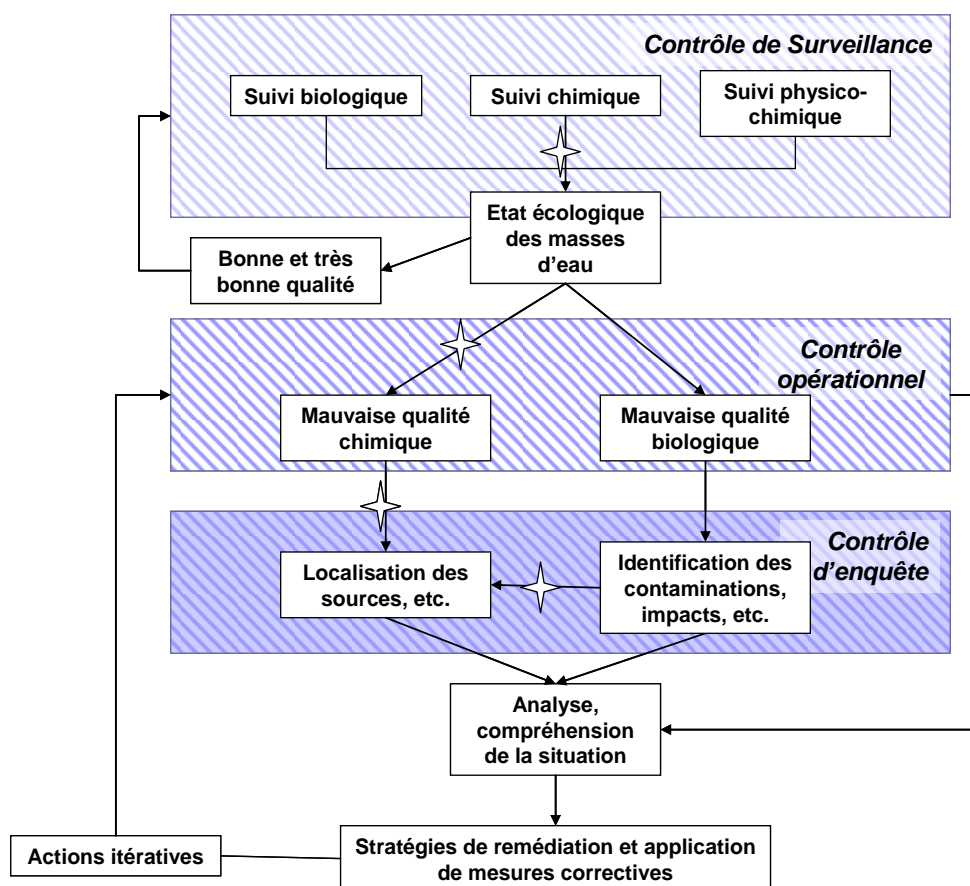


Figure 25. Schéma simplifié des trois types de contrôles (surveillance, opérationnel et d'enquête) impliqués dans le cadre de la DCE. L'utilisation possible d'échantillonneurs passifs selon les étapes est représentée par des étoiles (☆). Adapté d'après Allan et al. (2006b).

Une étude en cours, menée dans le cadre de la thèse Gaëlle Poulhier et en collaboration avec le GRESE (FST de Limoges), concerne l'applicabilité d'échantillonneurs passifs dans le contexte de la DCE. L'étude porte globalement sur trois bassins versants différents, l'Auvezère sur sa partie Limousin (19), le Trec-Canaule (47) et l'Engranne (33). Ces cours d'eau ont été choisis du fait de la mise en place de Plans d'Action Territoriaux (PAT) par l'agence de l'eau Adour-Garonne (AEAG) et, par conséquent, nous y voyons ici l'intérêt des POCIS pour ce qui est de leurs application potentielle dans le cadre des différents types de réseaux de contrôle. Nous aborderons par la suite uniquement les résultats récemment obtenus au niveau du bassin versant (BV) Trec-Canaule.

Ce BV se situe dans le Nord-Ouest du Lot-et-Garonne, à proximité de Marmande. Il a une superficie totale de 202 km<sup>2</sup>, dont une surface agricole utile de 120 km<sup>2</sup> essentiellement dominée par des cultures céréalières (blé et maïs). Nous disposons des données réalisées dans le cadre des contrôles de surveillance (RCS) et du contrôle opérationnel (RCO) de l'AEAG qui comprennent 5 prélèvements ponctuels par an. Les chroniques de suivi montrent la prédominance d'herbicides comme le métolachlore ainsi que le glyphosate et son métabolite, l'acide aminométhylphosphonique (AMPA), ce qui est en adéquation avec les cultures majoritaires sur ce BV et les traitements phytosanitaires qui y sont généralement associés (Figure 26). On retrouve également un bruit de fond en déséthylatrazine

(DEA) et de façon plus épisodique des traces d'autres herbicides comme le diméthénamide, d'insecticides comme l'imidaclopride, puis des fongicides comme le pyriméthanyl ou le tébuconazole.

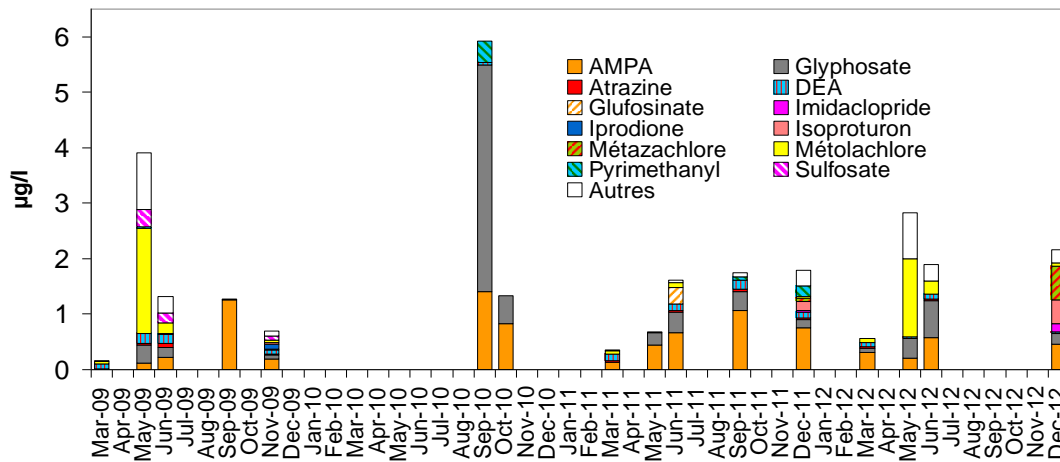


Figure 26 : Historique de la contamination en pesticides mesurée sur le Trec entre 2009 et 2012, selon les données de l'AEAG.

Un des objectifs du PAT est de réduire le transfert des pesticides dans les cours d'eau. Dans cette optique plusieurs mesures agro-environnementales (MAE) ont été mises en place à partir de 2008 afin de réduire l'utilisation des herbicides par les agriculteurs, ainsi que des réunions techniques, des formations, etc. En l'état, il ne semble pas y avoir eu de tendance à l'amélioration de la qualité du milieu au cours de ces trois années (Figure 26). Cependant, il est difficile de conclure quant à l'efficacité des mesures correctives mises en place par le PAT car la fréquence des prélèvements ponctuels effectués demeure faible.

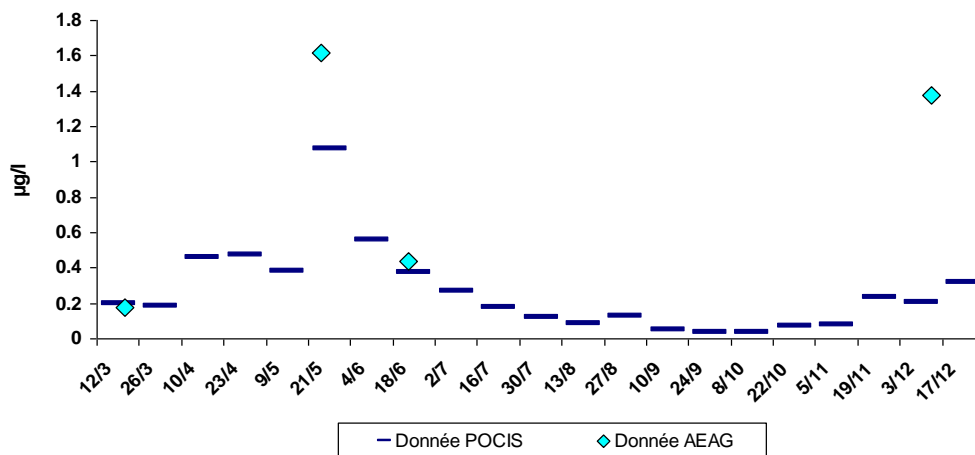


Figure 27. Evolution du cumul des concentrations en pesticides mesurées au moyen du POCIS (données intégrées sur des périodes successive de 14 jours) et des prélèvements ponctuels du RCS sur le Trec en 2012 (Poulier *et al.*, 2013).

Il apparaît ici clairement l'apport potentiel d'outils comme le POCIS puisqu'il permettraient de suivre l'évolution de la contamination en pesticides sur la base de concentrations pondérées dans le

temps. La Figure 27 illustre ce propos, il s'agit d'un focus sur l'année 2012 pour lequel nous faisons figurer le cumul des concentrations prenant en compte uniquement les composés en commun, soit suivis à la fois dans les prélèvements ponctuels et les échantillonneurs passifs (par ex. le POCIS n'échantillonne pas convenablement le glyphosate et l'AMPA).

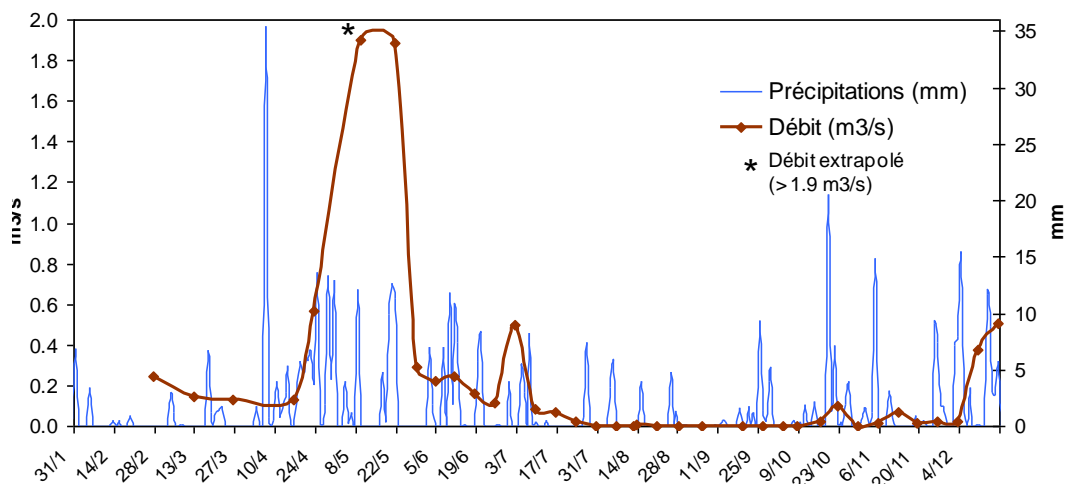


Figure 28. Débit ponctuel (12 mars au 2 juillet) et moyenné hebdomadaire (2 juillet au 17 décembre) mesuré sur le Trec en 2012 (\* = débit extrapolé). Précipitations mesurées à la station d'Agen (Poulier *et al.*, 2013).

Comme indiqué auparavant, le RCS comprend 5 prélèvements par an pour la station aval du Trec. Toutefois, le cours d'eau ayant été quasiment à sec lors du prélèvement habituellement réalisé en septembre, aucune donnée ponctuelle n'est disponible pour l'automne 2012. Bien qu'ayant été effectivement en période de débit d'étiage durant les mois de juillet à octobre (Figure 28), nous avons relevé des hauteurs d'eau suffisantes pour immerger des POCIS, ce qui a permis d'obtenir une chronique complète.

Les concentrations en pesticides mesurées lors des prélèvements ponctuels de mars, mai et juin de l'AEAG coïncident assez bien avec celles mesurées dans les POCIS déployés durant les mêmes périodes (Figure 27). Une légère augmentation en avril (avant l'optimum observé fin mai-début juin) n'est visible que sur la chronique intégrée du fait de l'absence de prélèvement ponctuel durant ce mois, les dates étant fixées selon un calendrier prédéfini à l'avance. Cette première constatation montre l'intérêt potentiel des échantillonneurs passifs afin d'optimiser un plan d'échantillonnage, notamment afin d'intensifier le suivi durant les périodes les plus à risques en termes d'apport et de transfert des polluants (cas du contrôle d'enquête complétant le contrôle opérationnel, par exemple).

D'autre part, un pic de contamination assez important est mesuré dans le prélèvement ponctuel du 5 décembre, alors qu'il semble d'intensité moindre d'après le POCIS. On montrerait dans ce cas une surreprésentation des niveaux de contamination du fait de l'échantillonnage probable d'un évènement particulier lié à des précipitations et des crues survenues à cet instant. Les échantillonneurs passifs pourraient ainsi apporter des données plus représentatives, notamment pour estimer l'exposition

chronique dans les milieux aquatiques via la comparaison avec les normes de qualité environnementale - moyenne annuelle (NQE-MA). La contrepartie étant que bien qu'intégrées, on a un lissage des fortes fluctuations et concentrations extrêmes, ce qui rend inenvisageable par définition la comparaison ultérieure avec les NQE - concentrations maximales admissibles (NQE-CMA). Ainsi, du fait d'une mesure des concentrations pondérées dans le temps, l'éventuel déploiement d'échantillonneurs passifs dans le cadre du RCS resterait une approche complémentaire accompagnant les prélèvements ponctuels.

Tableau 10. Pourcentages de quantification déterminés sur le Trec en 2009, 2011 (données RCS uniquement) et 2012 (données RCS et POCIS) pour les pesticides sélectionnés. Limites de quantification : RCS = 0,02 µg/L, POCIS = 0,005 µg/L (Poulier *et al.*, 2013).

Composés	RCS 2009	RCS 2011	RCS 2012	POCIS 2012 (4 dates)
Acétochlore	0	0	25	50
Alachlore	0	0	0	50
Atrazine	40	80	50	100
DEA	80	80	100	100
Azoxystrobine	0	20	0	25
Carbaryl	0	0	0	25
Carbendazime	0	0	0	0
Carbofuran	0	0	0	0
Chlortoluron	0	20	25	75
Cyproconazole	0	0	0	0
DIA	0	60	25	100
Diméthénamide	40	20	25	75
Diméthoate	20	0	0	25
Diméthomorphe	0	0	0	0
Diuron	0	0	0	0
Epoxiconazole	0	0	0	25
Fluzilazole	0	0	0	25
Imidaclopride	0	20	25	75
Isoproturon	20	20	25	25
Kresoxim Méthyl	0	0	0	0
Linuron	20	0	0	0
Métazachlore	0	20	25	0
Méthomyl	0	0	0	0
Métolachlore	80	60	100	100
Norflurazon	0	0	0	0
Simazine	0	0	0	25
Tébuconazole	40	20	50	75
Terbuthylazine	0	0	0	0
Nombre de composés quantifiés	8	11	11	17

Une autre manière d'évaluer l'évolution de la pression de contamination en pesticides consiste à s'intéresser aux fréquences de quantification. Les résultats de cette approche sont fournis dans le Tableau 10 avec la comparaison des fréquences associées aux données du RCS et celles issues des POCIS, sur la base des dates communes en 2012. Les fréquences de quantification au cours

des années antérieures sont également reportées hormis pour 2010 à cause d'un trop faible nombre de données (2 prélèvements ponctuels seulement, en septembre et octobre).

Sur la base des seuls prélèvements du RCS, il est de nouveau assez difficile de définir une tendance, et donc l'efficacité des MAE mise en œuvre depuis 2008, puisque les fréquences sont relativement comparables entre 2009, 2011 et 2012. Des herbicides tels que le métolachlore et l'atrazine sont fréquemment dosés et il en demeure de même pour des métabolites comme la DEA.

Quant à la comparaison entre les prélèvements ponctuels réalisés en 2012 et les données issues des POCIS exposés sur quatre périodes couvrant les mêmes dates, les fréquences sont accrues pour un nombre plus important de substances (17 composés dosés au moins une fois avec le POCIS contre 11 avec les prélèvements ponctuels). Ceci semble être la conséquence directe des propriétés intrinsèques aux échantillonneurs passifs, à savoir l'aspect intégratif (meilleure représentativité temporelle, même avec des déploiements épisodiques au cours d'une année) et l'abaissement des seuils de quantifications.

Il ressort au travers de ces premiers résultats un potentiel fort d'applicabilité d'un outil tel que le POCIS dans le cadre des différents réseaux de contrôle de la DCE. En effet, ces dispositifs pourraient trouver leur place afin de préparer un plan d'échantillonnage ou optimiser ceux préexistants (cas du contrôle d'enquête). Les informations semblent également être plus riches au regard des fréquences de quantification, ce qui pourrait se révéler utile pour le suivi de tendance ou des effets d'une mesure corrective (cas du contrôle opérationnel). Enfin, pour ce qui est du rapportage (cas du contrôle de surveillance), leur application serait probablement envisageable vis-à-vis des NQE-MA mais inévitablement en complément des approches classiques basées sur les prélèvements ponctuels, puisque nécessaires par rapport aux NQE-CMA. A cela s'ajouterait la comparabilité avec l'analyse de l'eau brute (particulaire et dissous). En effet, comme vu auparavant, la fraction échantillonnée par le POCIS couvrirait tout au plus la fraction dissoute et semblerait donc, en première intention, incompatible avec les exigences de la DCE quant à l'analyse de l'eau brute pour les contaminants organiques. Les pistes actuellement envisageables pourraient reposer sur la prise en compte des teneurs en matières en suspension et de la matière organique (proposition de Allan et al., 2009), bien que ces seuls paramètres ne semblent pas expliquer l'apport possible via la phase particulaire pour des composés organiques polaires (observations précédentes relatives au diméthénamide). Une autre possibilité résiderait dans la définition de NQE dérivant des données recueillies via les dispositifs d'échantillonnage passif, puisque la fraction qu'ils isolent semble révélatrice d'effets sur les organismes aquatiques (e.g. biofilms) lors de tests de toxicité aigus ou chroniques.





### ***Poursuite des travaux de mise au point d'outils, de la compréhension de leur fonctionnement et pistes envisageables***

#### ***Les rôles encore ignorés de l'adsorbant et de la membrane pour l'échantillonnage passif des composés polaires***

En abordant la problématique de l'échantillonnage passif des composés très polaires et ionisables, puis la mise au point d'outils plus adaptés (POCIS-MAX et DGT-HLB) qu'il conviendrait maintenant de déployer sur le terrain afin d'en définir les performances réelles, nous avons mis en exergue à cette occasion les interactions biphasiques avec l'adsorbant, soit encore les échanges anisotropes qui étaient théoriquement attendus pour ce type de phases réceptrices (Alvarez et al., 2004; Harman et al., 2011a; Shaw et al., 2009). Toutefois, les cinétiques globales, incluant les échanges avec l'adsorbant mais aussi à travers la membrane microporeuse, semblent globalement isotropes puisqu'il a été vérifié, pour des composés modérément polaires (DIA, cyanazine, etc.), le recouplement effectif des cinétiques d'accumulation et d'élimination lors de l'atteinte du  $t_{1/2}$  (Belles et al., In Press-b; Camilleri et al., 2012; Fauvelle, 2012; Fauvelle et al., 2012; Lissalde et al., 2011; Mazzella et al., 2007). Ce type de contradiction montre la nécessité de mieux décrire le fonctionnement des outils, non pas dans le but de remettre en cause des relations simples et largement utilisées comme une cinétique globale d'ordre 1 (Eq. 1), puis celles découlant des lois de Fick (Eq. 5), mais pour estimer *a minima* le poids des approximations et des hypothèses nécessaires à leur application.

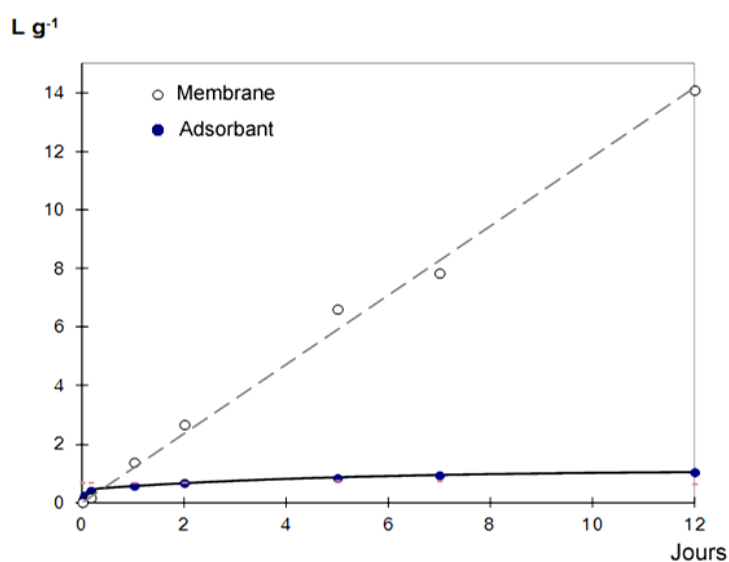


Figure 29. Cinétiques d'accumulation simultanées de l'acétochlore dans l'adsorbant et la membrane du POCIS.

Afin de prendre en compte les différents compartiments, il serait envisageable de partir d'un modèle MTC. A la suite des travaux de thèse de Sophie Lissalde (2010) durant lesquels l'accumulation *in situ* de différents pesticides polaires avaient été déterminée à la fois dans les membranes et la phase réceptrice du POCIS, nous avons étudié plus finement les cinétiques d'accumulation de ces mêmes composés dans chacun de ces deux compartiments. Dans le cas de l'acétochlore (Figure 29), on observe un équilibre rapidement atteint dans la membrane suivi d'une accumulation linéaire dans l'adsorbant, ce qui conforterait l'application de l'Eq. 3, soit des transferts successifs à travers la couche limite, l'ensemble de la membrane, l'atteinte d'un régime stationnaire dans celle-ci avant d'avoir une accumulation continue dans la phase réceptrice.

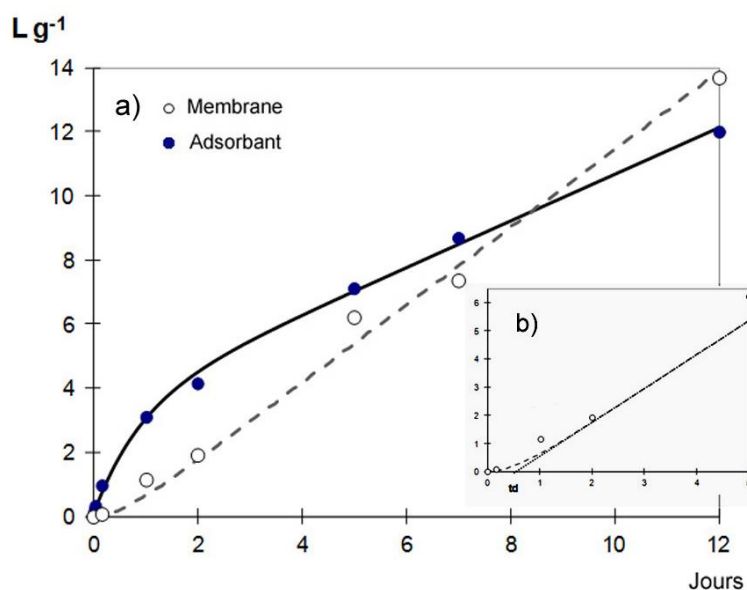


Figure 30. Cinétiques d'accumulation simultanées du diuron dans l'adsorbant et la membrane du POCIS. (a) Cinétiques sur 12 jours, (b) accumulation initiale et observation d'un temps de latence.

Maintenant, en s'intéressant au comportement d'un composé tel que le diuron (Figure 30), on note une phase initiale (2 premiers jours) avec une cinétique curvilinéaire dans la membrane mais aussi dans l'adsorbant, suivies ensuite par une accumulation linéaire dans les deux compartiments. Dans le cas de la membrane, ceci pourrait être interprété comme un phénomène biphasique impliquant une diffusion initialement rapide à travers les pores remplis d'eau, puis une diffusion nettement plus lente dans le polymère constitutif de la membrane (l'équilibre n'étant pas atteint au termes des 12 jours d'exposition). Quant à la phase réceptrice, après l'observation d'un léger temps de latence (environ 12 h) probablement en lien avec la diffusion initiale dans les pores de la membrane, nous avons une accumulation linéaire avec une pente à peine plus élevée que celle observée simultanément dans la membrane. Ce type de résultat montre les limites du modèle MTC qui a été à l'origine proposé pour des membranes semi-perméables (polyéthylène basse densité et silicone). En effet, dans le cas des

membranes microporeuses, il conviendrait de considérer également la diffusion à travers les pores, soit la mise en parallèle de l'Eq. 3 et d'une relation similaire dans laquelle on considèrerait la profondeur des pores ( $\delta_p$ ) avec un facteur de tortuosité ( $\tau$ ) (Alvarez et al., 2004), ainsi que la diffusion dans l'eau ( $D_w$ ) contenue dans ces derniers :

$$\text{Eq. 18} \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_p \tau}{D_w} + \frac{\delta_s}{D_s K_{sw}}$$

Le modèle MTC se montre d'autant plus approximatif qu'il repose sur l'hypothèse de transferts de proche en proche, soit à travers les pores, soit à travers la membrane elle-même, pas simultanément via les deux voies. Le cas du diuron laisse penser que le phénomène réel impliquerait très probablement un flux à travers les pores et des échanges avec la membrane qui seraient orthogonaux à ce même flux. On pourrait voir ici un parallèle avec les phénomènes dynamiques (i.e. non atteinte d'un équilibre) et les théories utilisées en chromatographie.

Il est à noter que ce type d'étude a été menée avec une gamme plus large de composés (triazines, phénylurées, chloroacétanilides et quelques métabolites des triazines). Il en est ressorti un comportement très similaire entre le diuron et le linuron, mais se différenciant de celui des autres analytes (acétochlore, métolachlore, atrazine, DIA, etc.), sans lien apparent ou univoque avec la polarité (par ex. l'acétochlore possède un  $\log K_{ow}$  de 3-4 selon les sources<sup>†</sup> contre environ 2,8 pour le diuron). De ce fait, il serait intéressant de creuser d'autres paramètres comme la géométrie, la conformation et la taille moléculaire (influence sur la diffusion dans l'eau, les pores et les différents polymères) ou la présence de groupements fonctionnels du type alcools, amines, urées, halogénures, etc. pouvant en plus donner des interactions spécifiques avec la membrane ou l'adsorbant.

À l'inverse du diuron et des composés plus hydrophobes ( $\log K_{ow} > 4$ ) montrant généralement un temps de latence et donc *a priori* un contrôle fort par la membrane, le fait d'observer des interactions biphasiques pour les composés très polaires, parfois ionisables, semble indiquer un contrôle prépondérant de l'adsorbant sur les deux autres compartiments. C'est en partant cette hypothèse que nous avons proposé l'application de deux cinétiques du premier ordre parallèles (Eq. 16 et Eq. 17) afin de décrire les phénomènes observés avec un adsorbant du type Oasis HLB (Fauvelle, 2012). Toujours en admettant un contrôle fort par l'adsorbant, une autre interprétation consisterait à prendre en compte les phénomènes de diffusion intraparticulaire (Belles *et al.*, In Press-a), ce qui pourrait de nouveau être analogue aux phénomènes décrits en chromatographie. Toutefois, ces deux approches demeurent empiriques et dépendantes du modèle MTC que l'on a démontré par ailleurs comme étant approximatif quant au rôle de la membrane microporeuse par rapport aux autres compartiments.

---

<sup>†</sup> <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/fr/index.htm>  
<http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/>

Une alternative à explorer reposerait sur de la modélisation multi-compartiments, à l'instar de ce qui avait été fait par Gale et *al.* (1998) pour déterminer le rôle réel de la membrane ou de la couche limite dans le cas de la SPMD. Vermeirssen et *al.* (2012) avaient réalisé une approche similaire avec le Chemcatcher et le POCIS mais en négligeant les voies compétitives de diffusion à travers la membrane et les pores, puis les interactions eau-membrane à l'intérieur des pores. Ce type d'approximation explique très probablement le fait que les auteurs n'aient pu déterminer, contrairement à Gale et *al.* (1998), les constantes d'équilibre et de diffusion pour chacun des compartiments. La difficulté à ce niveau semble être la quasi-impossibilité technique de différencier les analytes présents dans les pores ou dans les matériaux en polyéthersulfone. Toutefois, une façon de la contourner serait de forcer dans un premier temps la modélisation en estimant par exemple la constante cinétique, puis le coefficient de transfert de masse à travers les pores (dérivée à l'origine, lors de la phase initiale l'accumulation très rapide), l'équilibre partiel associé au point d'inflexion, etc. Puis, dans un second temps, on réinjecterait ces valeurs dans le modèle global. Cette contrainte pourrait également être contournée expérimentalement en faisant varier la taille des pores, pour un même matériau, afin d'estimer leur contribution relative. Ainsi, il serait intéressant de réaborder ce type d'approche avec le POCIS puisque le renseignement des différentes constantes (diffusion, épaisseur des compartiments, équilibres,..) semble être actuellement le seul moyen d'estimer le poids du contrôle par la couche limite (ce qui est largement admis mais non démontré pour mémoire) ou par la membrane, voire l'adsorbant lors de l'échantillonnage des composés très polaires. De cette manière, comme cela avait été fait pour la SPMD avec la démonstration de l'utilisation acceptable d'une cinétique globale d'ordre 1, il serait envisageable de montrer que l'erreur associée à des modèles simples et opérationnels comme les lois de Fick reste négligeable, pour une gamme bien définie de substances. Par la même occasion, le fait d'étudier plus en détail le contrôle exercé par les différents compartiments nous apporterait certainement les informations encore nécessaires à l'utilisation de l'approche PRC. En effet, comme indiqué auparavant, son intérêt potentiel n'a été démontré que de manière empirique et semble *a priori* applicable que pour des composés neutres et modérément polaires.

### ***S'affranchir de l'influence des conditions environnementales***

Les questionnements quant à l'application d'une approche PRC pour les échantillonneurs passifs basés sur un adsorbant sont encore nombreux. A la lumière des considérations relatives aux poids du contrôle exercé par chaque compartiment durant les étapes de transfert, on pourrait s'interroger sur l'information que l'on retire de la désorption de composés très polaires *a priori* contrôlés par la couche limite et l'adsorbant. Aussi, peuvent-ils corriger convenablement l'accumulation de composés susceptibles d'être davantage contrôlés par la membrane, en plus de l'influence de la couche limite ? Une autre approche déjà initiée au cours de la thèse de Vincent Fauvelle (2012) reposerait sur le développement d'outils basés sur le principe de la DGT. Dans ce cas

le gel diffusif constitue l'étape limitante, ce qui permet en principe de minimiser et donc de négliger les influences de l'adsorbant et de la couche limite. Reste que cette technique ne permet pas un échantillonnage correct des composés neutres (temps de latence très élevés), ce qui pourrait être dû soit à une trop forte rétention dans le gel en polyacrylamide actuellement utilisé, soit à un échange membrane-gel défavorable. Ainsi, parallèlement aux travaux sur la compréhension du fonctionnement du POCIS, nous envisageons de travailler également à la mise au point d'un outil basé sur la DGT, ce qui nécessitera des essais de différents gels et membranes (matériaux et porosités) ainsi que des suivis fins des mécanismes diffusifs dans les différents compartiments. Enfin, la technique DGT a été retenue pour la mise au point d'un échantillonneur passif spécifique du glyphosate et de l'AMPA, puisque le POCIS demeure inadapté dans ce cas, même avec l'utilisation d'une phase échangeuse d'anions (i.e. Oasis MAX). Les travaux en cours portent sur l'utilisation possible de phases chélatantes à base de  $\text{TiO}_2$  étant donné qu'elles se sont révélées être assez performantes pour le piégeage des phosphates par ailleurs. Là encore, il conviendra de déterminer les constantes de diffusion, notamment en fonction du gel et de la membrane retenus, puis l'influence de paramètres classiques comme la température, la force ionique et les interférences prévisibles avec les phosphates également présents dans les eaux de surface, justement. Puis, dans un second temps, il sera nécessaire à l'instar de ce qui a été fait pour les métaux, d'étudier le caractère labile du glyphosate et de l'AMPA. En effet, il faut souligner que ces composés peuvent former des complexes plus ou moins stables avec différents métaux alcalino-terreux (Ca, Mg) et surtout de transition (Fe, Cu, etc.), en fonction de l'état d'oxydation pour ces derniers. Ce type d'information étant essentielle puisqu'après la phase initiale de mise au point et la considération des aspects purement quantitatif, viendra inévitablement les interrogations sur la représentativité de la fraction échantillonnée, son lien avec la biodisponibilité des polluants en question.

## **Relation exposition-effets, quels sont les mécanismes intermédiaires ?**

Qu'il s'agisse de l'utilisation des échantillonneurs passifs pour des approches quantitatives et l'estimation de l'exposition chronique *in situ* ou encore l'étude du potentiel toxique, notamment dans le cas de mélanges de substances, nous avons vu précédemment le besoin demeurant de mieux définir les domaines d'application de ces outils et donc la compréhension des mécanismes impliqués dans les cinétiques d'échange. Par ailleurs, même si les extraits d'échantillonneurs passifs paraissent être révélateurs d'effets toxiques sur les organismes, il est encore difficile de passer d'une toxicité potentielle, avec toutes les questions en suspens quand la caractérisation du contenu, les interactions entre les substances en mélange, etc., à une exposition *in situ* avérée à divers polluants. En d'autres termes, quelle est la représentativité des extraits d'échantillonneurs passifs, notamment au regard du type de contaminants isolés et de leur biodisponibilité en lien avec leur partition et les mécanismes d'assimilation par les organismes aquatiques ?

Les travaux envisagés à moyen termes s'inscrivent dans la réalisation partenariale de la seconde moitié du programme ANR PoToMAC (2012-2015), en abordant notamment deux axes :

L'étude de l'acquisition de tolérance des communautés directement *in situ* par rapport à des classes de contaminants isolées par les échantillonneurs passifs. Les échantillonneurs passifs pré-concentrent *a priori* la contamination de la phase dissoute, offrant ainsi la possibilité de réaliser des tests de toxicité avec les mélanges de substances directement issus du milieu naturel. Comme indiqué auparavant durant la synthèse, ce type d'approche a été initié ces dernières années avec notamment le couplage entre les extraits issus du POCIS et la mesure de l'acquisition de tolérance basée sur l'activité photosynthétique des communautés (Pesce *et al.*, 2011). Nous proposons donc par la suite d'étendre cette démarche novatrice aux mélanges de pesticides extraits directement *in situ* par différents types d'échantillonneurs passifs (POCIS-MAX, des dispositifs en silicone pour les fongicides et insecticides plus hydrophobes mais aussi DGT pour des éléments inorganiques comme le cuivre et l'arsenic), puis d'étudier la réponse adaptative des communautés grâce à un plus grand nombre de descripteurs fonctionnels, notamment des activités respiratoires et enzymatiques, en complément de la photosynthèse.

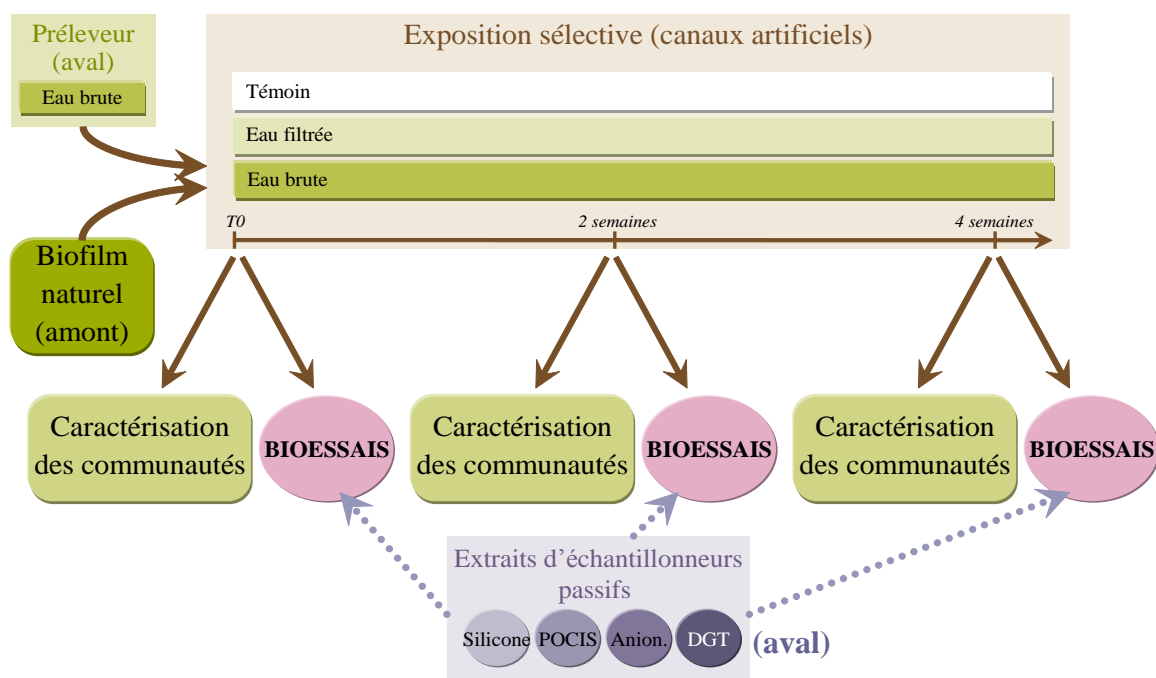


Figure 31. Couplages sélectifs entre bio-essais et fractions de contaminants extraites par différents échantillonneurs passifs (tiges en silicone, POCIS, DGT, etc.), après exposition des biofilms de rivière en microcosmes selon différentes modalités (témoin, eau filtrée et brute issue du terrain).

Le second axe porte sur la représentativité "biologique" des fractions isolées par les différents outils. En conditions expérimentales, les réponses de biofilms naturels (à différents niveaux pertinents de complexité, du sub-individu à la communauté dans sa globalité) à chacune des fractions piégées par les échantillonneurs passifs seront comparées, ceci afin de déterminer si ces extraits contiennent effectivement les substances responsables des altérations biologiques. Comme réalisé dans les travaux antérieurs (Kim Tiam et al., In Prep.; Morin et al., 2012b), le dispositif expérimental sera constitué de canaux artificiels de laboratoire de manière à se rapprocher des conditions de rivière (Figure 31). Des biofilms mis à pré-coloniser *in situ*, au niveau d'un site de référence, seront ensuite exposés au laboratoire sur de longues durées (3 à 4 semaines) à des mélanges de pesticides « réalistes » selon trois modalités i) témoin (eau non contaminée de l'amont), ii) eau brute issue du préleveur situé en zone avale contaminée, iii) eau filtrée issue du même préleveur. La caractérisation structurelle et fonctionnelle des communautés autotrophes et hétérotrophes sera effectuée tout au long des expérimentations avec l'analyse de la diversité taxonomique et génétique, activités photosynthétiques, respiratoires et enzymatiques. Afin de disposer d'une gamme élargie de descripteurs, une approche moléculaire sera également développée à l'instar de ce qui avait été fait pour les impacts du cadmium sur l'expression de gènes chez une souche de diatomée (Kim Tiam *et al.*, 2012). D'autre part, des tests de toxicité aigus seront réalisés avec les extraits des différents outils (POCIS, DGT, etc.) afin de juger du niveau d'acquisition de tolérance. L'hypothèse de départ étant que les échantillonneurs passifs n'isolent que la fraction dissoute, on pourrait s'attendre à une réponse différenciée des communautés en fonction de l'historique d'exposition (eau filtrée ou totale), du type de contaminants et des dispositifs



correspondants (i.e. POCIS par rapport aux pesticides polaires supposés être majoritairement présents dans la fraction dissoute). D'autre part, nous avons évoqué parmi les limites de ce type d'approche le fait d'utiliser les extraits dans leur globalité, de les considérer comme une boîte noire. Afin d'aller plus loin à ce niveau, dans le cas où l'analyse ciblée des composés accumulés par chacun des échantillonneurs passifs serait insuffisamment informative, alors des procédures de fractionnement des extraits complexes seraient réalisées afin de faciliter l'identification des substances non-ciblées initialement bien, que toxiques et présentes (approches EDA).

Enfin, un travail plus prospectif est envisagé par la suite dans le cadre de la thèse de Aude Gandon (démarrage automne 2013). Jusqu'ici il a été essentiellement question de la mise en relation entre l'exposition à des toxiques (en conditions contrôlées de laboratoire ou directement *in situ* en utilisant les échantillonneurs passifs en tant que proxy de cette exposition) et les effets observés (impacts sur la croissance globale ou la structure des communautés, impacts physiologiques tels que l'activité photosynthétique, etc.) (Morin et al., 2012b; Pesce et al., 2010; Pesce et al., 2011; Roubex et al., 2012; Roubex et al., 2011). Or, les voies et mécanismes de transfert des contaminants depuis le milieu (phases dissoute comme particulaire) vers les organismes, dont les diatomées de rivière, sont encore méconnues. Ainsi, le sujet visera l'élucidation ses cinétiques d'accumulation des pesticides dans les biofilms de cours d'eau, en lien avec les propriétés des substances (hydrophobicité, structure, familles et modes d'action connus) et les caractéristiques du biofilm (maturité par ex.). Il est notamment proposé de quantifier les contaminants dans les différents compartiments mis en jeu (eau, matrice exopolysaccharidique, biofilm global), puis de suivre le devenir de ces composés (biotransformation), ce qui devrait permettre une caractérisation plus précise des cinétiques d'échange au sein de ces différents compartiments. L'étude des effets toxiques au cours de la cinétique d'accumulation sera menée en parallèle afin d'évaluer les stades où les contaminants sont potentiellement "biodisponibles".

Les questions scientifiques centrales de ce travail de thèse seraient de comprendre et de modéliser l'accumulation des pesticides dans le compartiment modèle "biofilm", et de caractériser les effets de ces contaminants pour les organismes exposés aux différents stades de l'accumulation. Ces questionnements sont sous-tendus par les rares études de cinétique d'accumulation, parfois divergentes, ce qui souligne la difficulté à prédire correctement l'exposition réelle de ces organismes. Les résultats attendus, et les modèles qui seront développés, devraient permettre une meilleure compréhension des interrelations complexes entre les organismes et leur exposition dans les environnements aquatiques.

## **Quelles perspectives opérationnelles pour ces outils ?**

Les travaux que j'ai pu mener dans le cadre des collaborations ou des co-encadrements de thèses et stages ont visé une meilleure compréhension du fonctionnement des dispositifs d'échantillonnage passif, de la représentativité de la fraction échantillonnée et de la relation exposition-effets pour des communautés biologiques telles que les biofilms de rivière. Les données et connaissances qui en sont issues alimentent en partie des objectifs plus opérationnels. Ils pourraient notamment apporter des éclairages sur les éléments suivants :

- L'amélioration des aspects quantitatifs et de la connaissance du domaine d'application d'outils dédiés aux pesticides polaires. Qu'il s'agisse du POCIS « commercial » avec le besoin de mieux définir les approximations et les éventuelles erreurs associées aux modèles cinétiques actuellement employés, de la proposition de nouvelles phases réceptrices ou encore de la technique DGT dans le but d'échantillonner des composés très hydrophiles, parfois ionisables. Il s'agit notamment ici du glyphosate et de l'AMPA, mais on peut tout aussi bien nommer dans ce cas de figure l'aminotriazole et les ammoniums quaternaires (diquat, paraquat, etc.) qui représentent tous un enjeu en termes de suivi dans les milieux aquatiques et demeurent encore non-échantillonnables via ces techniques.
- L'accès à des données quantitatives, robustes et les plus fiables possible. L'approche PRC a donné des premiers résultats encourageants pour le POCIS. Toutefois, de par la mise en évidence d'un contrôle fort par l'adsorbant, en plus de la couche limite, et des phénomènes anisotropes (diffusion intraparticulaire ou encore la possibilité d'interactions multicouches/multisites attendues pour un adsorbant), l'étendue de cette méthode semble se restreindre à des composés modérément polaires ( $\log K_{ow}=2-3$ ), ayant des structures, géométries et propriété physico-chimiques assez voisines. Une alternative serait la DGT organique puisque les résultats obtenus via cette technique dépendent essentiellement de la température du milieu (paramètre aisément mesurable de façon régulière, voire continue *in situ*). Reste qu'il conviendrait de comprendre, puis de trouver une solution par rapport au temps de latence considérablement élevé des composés neutres, notamment si on souhaite disposer d'un outil capable d'échantillonner une large gamme de substances, de fortement à peu hydrophiles.
- Enfin, l'enjeu le plus important semble être l'application dans le cadre des réseaux de contrôle. Nous avons vu que les propriétés intrinsèques des échantillonneurs passifs (diminution des limites de quantification, aspect intégratif) permettraient assurément de les employer dans le cadre du contrôle d'enquête ou opérationnels, à court-moyen termes. Il s'agirait à ce niveau de déterminer l'ordre de grandeur des incertitudes, puis d'assurer la transférabilité vers les opérateurs de terrain

(i.e. rédaction de guides techniques, protocoles-type, voire de normes). L'applicabilité dans le cadre du contrôle de surveillance demandera en revanche encore de nombreux efforts. Les stratégies et pistes sont diverses, on peut citer à titre d'exemple l'utilisation de métadonnées (MES, COD et COP) afin d'estimer un équivalent "eau brute" comme suggéré par Allan et al. (2009) ou encore la définition de NQE spécifiques en creusant les aspects relatifs à la biodisponibilité (i.e. corrélation avec la bioaccumulation) et la représentativité de la fraction échantillonnée en termes d'effets (i.e. couplages avec des bio-essais). Quoiqu'il en soit, par définition les données issues de ces outils ne pourront être mise en relation qu'avec les NQE-MA, il s'agira donc tout au plus d'une approche complémentaire des prélèvements ponctuels (encore nécessaires vis-à-vis des NQE-CMA). Il conviendra dès lors de rationaliser les coûts, notamment dans le cas de déploiement à large échelle, et de telles décisions ne seront alors qu'à l'appréciation des gestionnaires et des acteurs de la politique de l'eau, au niveau national ou européen.

## Activités d'animation de la recherche, d'enseignement et d'expertise

### **Animation technique et scientifique de la recherche**

Responsable du laboratoire de chimie des eaux (UR REBX) depuis 2007, animation d'une équipe technique (2 techniciennes de recherche, 2 assistantes-ingénieur).

Tableau 11. Participation à la réponse, à la réalisation ou coordination de projets de recherche.

Financement/ programme	Titre du projet	Nom du coordinateur	Dates début & fin	Implication et temps passé
ANR ECODYN	Réponses biologiques d'invertébrés à la présence de pesticides, contaminants majeurs du continuum milieu continental-milieu marin en estuaire de Vilaine (Morbihan)	Th. Caquet	2006-2008	Participation (0,15 ETP)
Life	Concert'Eau	Ph. Vervier	2006-2009	Participation (0,05 ETP)
AE Adour- Garonne	Surveillance des flux de pesticides arrivant au système littoral de Marennes-Oléron : améliorations méthodologiques et propositions pour les réseaux de surveillance	F. Delmas N. Mazzella	2007-2009	Co-coordination (0,2 ETP)
	Intérêt des échantillonneurs passifs pour l'évaluation de la qualité des eaux vis-à-vis des pesticides organiques ou minéraux en vue de définir les politiques publiques de lutte contre les pollutions par ces produits	G. Guibaud N. Mazzella	2011-2014	Co-coordination (0,2 ETP)
	Programme phytoplancton - lacs aquitains	A. Dutartre V. Bertrin C. Laplace-Treuture	2012-2015	Participation (0,05 ETP)
APR interne Cemagref	Programme « pesticides »	N. Mazzella	2008-2010	Co-coordination (0,2 ETP)
Géolandes	Système d'Evaluation de la Qualité (SEQ) Plans d'eau littoraux landais	A. Dutartre	2009-2011	Participation (0,05 ETP)
Région Aquitaine	ASCOBAR		2008-2009	Participation (0,2 ETP)
	OSQUAR	B. Sautour	2010-2012	(0,2 ETP)
	OSQUAR 2		2013-2015	(0,15 ETP)
ANR CES	RIPOST	P. Gonzalez	2010-2013	Participation (0,15 ETP)
ANR CESA	PoToMAC	N. Mazzella	2012-2015	Coordination (0,4 ETP)
APR LabEx COTE	IMPACT	S. Morin	2013-2015	Participation (0,05 ETP)

Le principal objectif du projet ANR ECODYN « Réponses biologiques d'invertébrés à la présence de pesticides, contaminants majeurs du continuum milieu continental-milieu marin en estuaire de Vilaine (Morbihan) » consistait à définir et à mettre en œuvre une stratégie d'évaluation intégrée de l'impact des pesticides sur un continuum milieu continental-milieu côtier, l'estuaire de la Vilaine, au moyen d'une approche couplant la mesure de la contamination des eaux côtières par les polluants organiques, principalement les pesticides, à des études d'effets à différents niveaux d'organisation biologique chez les invertébrés (biomarqueurs mesurés sur des espèces-sentinelles de mollusques bivalves, abondance de certaines espèces d'intérêt, biodiversité et structure des communautés benthiques). Le consortium impliquait notamment l'INRA-Agrocampus de Rennes, des laboratoires de l'Ifremer (Nantes, La Trinité sur Mer et la Tremblade), le LEMAR (LBO), le LPTC (Bordeaux1) et le Cemagref (UR REBX).

L'ANR CES RIPOST (Recherche Interdisciplinaire sur la Problématique OSTRéicole du Bassin d'Arcachon) est un projet intégrateur qui vise à améliorer les connaissances sur l'exposition, l'accumulation, le devenir et l'impact toxique de polluants chimiques d'origine anthropique sur la filière ostréicole. Il est notamment couplé aux projets régionaux OSQUAR (OSTréiculture et Qualité du milieu, Approche dynamique du bassin d'ARCachon) 1 et 2 qui portent plus généralement sur deux entités écologiques porteuses d'une image de qualité, les herbiers de Zostères et l'Huître, les usages et la qualité sur un territoire ostréicole ou encore les impacts du changement global à l'échelle du bassin d'Arcachon. Ces projets impliquent des consortiums locaux importants (laboratoire des Universités de Bordeaux, CNRS, Ifremer, UPPA, Irstea,...) et notre implication se situe plus précisément au niveau du suivi des pesticides dans les tributaires du bassin d'Arcachon, basée sur l'utilisation de POCIS pour les eaux et de prélèvements sédimentaires.

Le projet ANR CESA PoToMAC (Potentiel Toxique dans les Milieux Aquatiques Continentaux) porte sur le développement d'un panel de techniques d'échantillonnage passif afin de mieux caractériser la contamination des eaux de surface par les pollutions diffuses d'origine agricole. Ceci passe par des étapes d'étalonnage en conditions contrôlées de laboratoire, de déploiements *in situ* (notamment dans l'Ardières, un affluent de la Saône), puis de mise en relation avec la toxicité potentielle de mélanges de pesticides sur les biofilms. Les impacts sur ce type de compartiment biologique, à la base de la chaîne trophique et du fonctionnement des hydrosystèmes, sont approchés à travers l'étude de l'acquisition de tolérance et de l'adaptabilité à la pression toxique. Il est à noter que les travaux développés dans le cadre de PoToMAC font suite à l'étude Pest-Expo financée en interne, de 2008 à 2010 (collaboration ayant impliqué uniquement les UR REBX et MALY d'Irstea à ce stade).

La convention-cadre avec Agence de l'Eau Adour Garonne a permis le cofinancement de 3 actions (Tableau 11) :

1. Surveillance des flux de pesticides arrivant au système littoral de Marennes-Oléron : améliorations méthodologiques et propositions pour les réseaux de surveillance (2007-2009). Etude rattachée en partie aux travaux de thèse de Sophie Lissalde (Tableau 12).
2. Intérêt des échantillonneurs passifs pour l'évaluation de la qualité des eaux vis-à-vis des pesticides organiques ou minéraux en vue de définir les politiques publiques de lutte contre les pollutions par ces produits (2011-2014). Etude rattachée en totalité aux travaux de thèse de Gaëlle Poulhier (Tableau 12).
3. Programme phytoplancton - lacs aquitains (2012-2015).

Il s'agit d'activités de transfert opérationnel et d'aide à la gestion, la première étude s'étant achevée par exemple avec la production de 2 rapports d'expertise (Cf. Annexe 1).

Les travaux menés par ailleurs dans le cadre du consortium Aquaref portent sur la diffusion des méthodes analytiques développées au sein du laboratoire (fiches méthodes, portée à la normalisation en cours pour l'analyse LC-MS/MS du glyphosate et de l'AMPA - projet de norme ISO/DIS 16308) mais aussi sur des essais et travaux d'expertise relatifs aux techniques d'échantillonnage passif, leur applicabilité dans le cadre de la DCE et le transfert opérationnel (essai interlaboratoire organisé en 2010, rapports sur l'étalonnage et le domaine d'application de ces dispositifs, organisation de séminaires, etc.).

Enfin, il faut noter également une implication dans le cadre de la convention ONEMA - Irstea "Evaluation et remédiation des effets des pesticides" (Action 26, puis Action Ecophyto).

### ***Différents niveaux de collaboration***

Les collaborations professionnelles sont menées à plusieurs échelles (Figure 1), il s'agit notamment :

*- d'un réseau partenarial interne à Irstea*

Equipe CARMA : co-encadrements scientifiques avec François Delmas (thèse S. Lissalde) et Soizic Morin (thèses de S. Kim Tiam et A. Gandon). Projets régionaux ASCOBAR, OSQUAR et OSQUAR 2, ANR ECODYN, CES RIPOST et CESA PoToMAC et Cemagref Pest-Expo. Actions cofinancées par l'agence de l'eau Adour-Garonne et le Syndicat mixte Géolandes.

Equipes LAMA et EMHA (UR MALY, Irstea de Lyon) : actions ONEMA, programmation Aquaref, projets Cemagref Pest-Expo et ANR CESA PoToMAC.

*- d'une forte implantation locale*

Collaborations récurrentes avec l'UMR CNRS 5805 EPOC (U. Bordeaux 1), en particulier l'équipe Ecotoxicologie Aquatique (EA) et le Laboratoire de Physico-ToxicoChimie des systèmes naturels (LPTC) via les projets régionaux ASCOBAR et OSQUAR, les ANR CES RIPOST et CESA PoToMAC, l'accueil et le co-encadrement des thèses de V. Fauvelle (2010-2012) et S. Kim-Tiam (en cours) ainsi que 5 co-publications.

Collaboration avec le Groupement de Recherche, Eau, Sol, Environnement (GRESE) (FST de Limoges) via une action cofinancée par l'agence de l'eau Adour-Garonne et l'accueil et le co-encadrement de la thèse de G. Poulier (en cours).

Collaboration avec UMR CNRS 5254 (UPPA) Équipe Environnement et Microbiologie (EEM) via l'accueil de M. Vercaene-Eairmal durant sa thèse (2007-2011) et 1 co-publication.

*- d'un réseau partenarial national*

Collaboration avec l'UMR INRA - Agrocampus ESE et l'Ifremer (Centre de Nantes et station de la Tremblade) dans le cadre de l'ANR ECODYN et 3 co-publications.

Travaux menés avec les autres établissements membres d'Aquaref (BRGM, LNE, INERIS, Ifremer) se concrétisant par l'organisation de 2 séminaires (2008 et 2011) et d'un essai interlaboratoires (2010) dans le domaine de l'échantillonnage passif. Production d'1 co-publication, de 3 rapports d'expertise, d'un projet de norme et de 4 fiches méthodes.

*- et des relations internationales à consolider*

Collaboration avec l'USGS/CERC (Etats-Unis) ayant abouti à 1 co-publication. Collaboration débutant en 2013 avec le NIVA (Norvège).

***Diffusion de l'information et de la culture scientifique et technique***

- Organisation dans le cadre d'Aquaref d'un séminaire sur les échantillonneurs passifs et méthodes alternatives de prélèvement en 2008, Irstea de Bordeaux.

- Participation au comité d'organisation de la restitution de l'essai interlaboratoires et du second séminaire Aquaref sur les échantillonneurs passifs et méthodes alternatives de prélèvement en 2011, Nantes.

- Co-organisation du 6<sup>th</sup> International Passive Sampling Workshop (IPSW) avec EPOC/LPTC (Bordeaux 1) et E&H services (Prague, République Tchèque) en 2013, Talence.

- Animation d'ateliers pour la Fête de la Science sur le site d'Irstea Bordeaux (2009 et 2011).

- Participation aux restitutions publiques des programmes régionaux ASCOBAR (2009) et OSQUAR (2011).

*Participation à des instances, jurys, comité de lecture et d'expertise*

- Relecture d'articles pour Analytica Chimica Acta, Journal of Chromatography A, Analytical & Bioanalytical Chemistry, Environmental Pollution, Environmental Science and Pollution Research, Chemosphere.

- Evaluation d'un projet ANR CES (édition 2010).

- Membre suppléant (représentant Irstea) du CST Aquaref chimie depuis 2008.

- Membre du CST d'Irstea en tant que représentant du personnel (suppléant) de 2009 à 2011, puis réélu depuis 2012. Membre de la commission spécialisée et du conseil du département Eaux d'Irstea.

- Participation à 7 jurys de concours Irstea de recrutement d'AI ou IE, puis 12 d'IR ou CR en tant que représentant du personnel Irstea.

- Participation à 6 jurys de soutenance de thèse :

Sophie Lissalde, U. de Poitiers/ENSIP, décembre 2010 (co-encadrant).

Marion Vercaene-Eairmal, UPPA, juin 2011 (examinateur).

Angel Belles, Bordeaux 1, décembre 2012 (examinateur).

Vincent Fauvelle, Bordeaux 1, décembre 2012 (co-encadrant).

Sandra Kim Tiam, Bordeaux 1, décembre 2013 (co-encadrant).

Frédéric Gandolfi, Aix-Marseille Université, décembre 2013 (examinateur).

- Participation à des jurys de soutenance de master (Angers, Aix-Marseille III, Bordeaux I, Université de Poitiers).

- Membre de la commission T91 M de l'Afnor depuis 2009.



## Activités d'enseignement et de formation par la recherche

### Co-encadrement de thèses

Tableau 12. Thèses accueillies au sein de l'équipe et co-encadrées.

Doctorants	% co-encadrement	Directeurs de thèse	Universités	Sujets	Période et durée
Sophie Lissalde	33	P. Mazellier B. Legube	U. de Poitiers/ ENSIP	Application et validation des échantillonneurs passifs du type POCIS pour l'échantillonnage intégré des pesticides dans les eaux du bassin versant charentais	2007-2010
Vincent Fauvelle	50	H. Budzinski	U. Bordeaux 1	Evaluation de la contamination en pesticides des tributaires du bassin d'Arcachon et développement d'un échantillonneur passif spécifique des herbicides anioniques	2010-2012
Sandra Kim Tiam	25	P. Gonzalez	U. Bordeaux 1	Effets de mélanges de pesticides sur les biofilms périphytiques d'eau douce	2010- Déc. 2013
Gaëlle Poulrier	20	G. Guibaud	FST Limoges	Intérêt des échantillonneurs passifs pour l'évaluation de la qualité des eaux vis-à-vis des pesticides en vue de définir les politiques publiques de lutte contre les pollutions par ces produits	2011- En cours
Aude Gandon	50	N. Mazzella	U. Bordeaux 1	Bioaccumulation des pesticides dans le biofilm et effets toxiques associés	Démarrage Nov. 2013

### Participation à la formation initiale ou à la formation continue

- Chargé d'enseignement vacataire à l'IUT d'Aix-Marseille III, département de chimie. Travaux pratiques de chromatographie. Volume horaire (heures équivalent TD) : 78 h en formation initiale et 52 h en formation continue.

- Intervention (2 h) dans le cadre du Master 2 Sciences, Technologies, Santé, mention STEE, spécialité Biodiversité et Ecosystèmes Continentaux, Bordeaux 1.

*Accueil et encadrement de stagiaires*

Tableau 13. Stages encadrés ou co-encadrés.

Stagiaires	Formations	Sujets	Années
Alexandre Barriol	DEA physico-chimie, analyse et spectrométrie moléculaire/Aix-Marseille I)	Influence du substrat de croissance sur la composition phospholipidique d'une bactérie sédimentaire marine <i>Corynebacterium</i> sp. (8) cultivée in vitro	2003
Carole Obeidy	M2 (Master Altérations des systèmes biologiques/ Université d'Angers)	Validation de l'utilisation des capteurs passifs POCIS pour la surveillance du bassin du Ruiné (Charente)	2007
Vincent Fauvelle	M2 (Master SET/Aix-Marseille III)	Etalonnage et validation des échantillonneurs du type POCIS afin de quantifier les pesticides dans les cours d'eau	2009
Julie Roussille	M1 (Master sciences, technologies, santé (bordeaux 1)	Comparaison de méthodes analytiques de dosage de la chlorophylle-a : HPLC, spectrophotométrie et sonde fluorimétrique en mésocosmes	2009
Nathalie Desgranges	M2 (Master SET/Aix-Marseille III)	Développement et validation de méthodes HPLC-MS/MS et GC/MS-MS permettant le dosage des pesticides contenus dans les POCIS et les sédiments	2010
Alexis Beven	PeiP 2 <sup>ème</sup> Année/Polytech'Nantes	Découverte du fonctionnement d'une unité de recherche	2011
Sophie Cao	M2 (Master SET/Aix-Marseille III)	Quantification des pesticides par les échantillonneurs passifs de type POCIS : études des molécules anioniques, neutres hydrophiles et hydrophobes et comparaison entre deux adsorbants	2011
Harry Byers	M2 (Master sciences, technologies, santé/Bordeaux 1)	Etude de la bioaccumulation des pesticides dans les biofilms de rivière et comparaison avec les cinétiques d'échange dans l'échantillonneur passif POCIS	2012
Sarah Pelletier	M2 (Master sciences, technologies, santé/Bordeaux 1)	Développement d'une méthode d'analyse des cyanotoxines par HPLC-MS/MS et application aux plans d'eau aquitains	2013
Kewin Gery	M2 (Master Chimie Analytique et Qualité à l'université de Poitiers)	Développement, validation et application d'une méthode de dosage des pesticides organiques dans les matières en suspension par HPLC-MS/MS	2013

## Annexe 1 : Liste des travaux

---

### *Communications par affiches*

- C-AFF 1. Caractérisation de l'évolution de la composition en acides gras phospholipidiques d'une souche bactérienne marine hydrocarbonoclaste lors de la simulation in vitro d'une pollution pétrolière. N. Mazzella, J. Molinet, M. Acquaviva, P. Doumenq, J. Artaud, J.-C. Bertrand. *Journées franco-italiennes de la SFC, Juan-les-Pins, 2002.*
- C-AFF 2. Détermination de la composition phospholipidique, par ESI/SM, d'une bactérie sédimentaire marine hydrocarbonoclaste. N. Mazzella, J. Molinet, M. Acquaviva, A. Dodi, P. Doumenq, J. Artaud, J.-C. Bertrand. *Congrès de la SFC région PACA, Marseille, 2003.*
- C-AFF 3. Qualitative and quantitative determination of bacterial phospholipid composition by reversed-phase ion-pair liquid chromatography / electrospray ionization / mass spectrometry. N. Mazzella, J. Molinet, A. D. Syakti, A. Dodi, P. Doumenq, J.-C. Bertrand. *Journées franco-italiennes de la SFC, Gênes. Italie, 2004.*
- C-AFF 4. A rapid method to extract simultaneously petroleum hydrocarbons and lipids from sediments. A. D. Syakti, N. Mazzella, J. Molinet, M. Guiliano, J.-C. Bertrand, P. Doumenq. *Journées franco-italiennes de la SFC, Gênes. Italie, 2004.*
- C-AFF 5. Evidence of biomass augmentation as a response to petroleum. A.D. Syakti, N. Mazzella, J. Molinet, M. Guiliano, J.-C. Bertrand., P. Doumenq. *Journées franco-italiennes de la SFC, Gênes. Italie, 2004.*
- C-AFF 6. Influence des teneurs en hydrocarbures pétroliers sur la fraction lipidique polaire extraite à partir de sédiments marins. N. Mazzella, J. Molinet, A. D. Syakti, A. Dodi, J.-C. Bertrand, P. Doumenq. *Congrès de la SFC région PACA, Toulon, 2005.*
- C-AFF 7. Analyse multirésidus du glyphosate, des tricétones et de plusieurs herbicides acides par HPLC-ESI-MS/MS. N. Mazzella, J.-F. Dubernet, F. Delmas. *23<sup>èmes</sup> Journées Françaises de Spectrométrie de Masse, Nantes, 2006.*
- C-AFF 8. Impacts hydrobiologiques des pollutions agricoles sur les cours d'eau des Coteaux de Gascogne : étude expérimentale en canaux artificiels de l'impact du Diuron, de l'Isoproturon, de l'Acétochlore et de la Terbutylazine sur des communautés de diatomées benthiques. T. Debenest, F. Delmas, A. Charier, M. Coste, N. Mazzella, J. Grange. *25<sup>ème</sup> Colloque de l'ADLaF, Caen, 2006.*
- C-AFF 9. Presence and effects of pesticides along estuarine continuums in the Bay of Vilaine area (Brittany, France): 1. Monitoring of environmental contamination. Th. Caquet, N. Mazzella, F. Delmas, H. Budzinski, J.-F. Dubernet, C. Madigou, J.-P. Allenou, R. Gabellec. *SETAC Europe 18<sup>th</sup> Annual Meeting, Varsovie, Pologne, 2008.*
- C-AFF 10. Determination of pesticides and some of their metabolites in river sediments by pressurised liquid extraction and GC-MS. N. Mazzella, B. Delest, B. Méchin, S. Moreira, F. Delmas. *11<sup>th</sup> Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides and the 5<sup>th</sup> European Conference on Pesticides and related organic Miropollutants in the Environment, Marseille, 2008.*
- C-AFF 11. Development of purification procedures and HPLC-MS/MS method for the determination of glyphosate and AMPA in environmental water. N.T. Tran-Thi, N. Mazzella, F. Delmas. *11<sup>th</sup> Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides and the 5<sup>th</sup> European Conference on Pesticides and related organic Miropollutants in the Environment, Marseille, 2008.*
- C-AFF 12. Development of q-PCR approaches to assess water quality: Effects of direct cadmium exposure on gene expression of the diatom *Eolimna minima*. S. Kim Tiam, A. Feurtet Mazel, F. Delmas, N. Mazzella, S. Morin, G. Daffe, P. Gonzalez. *21<sup>ème</sup> colloque de la SETAC Europe, Ecosystem Protection: in a Sustainable World: A challenge for science and regulation, Milan, Italie, 2011.*
- C-AFF 13. S., Kim Tiam, S., Pesce, A., Feurtet-Mazel, N., Mazzella, S., Morin, P., Gonzalez. Use of passive samplers extracts for toxicity assessment of environmental realistic mixture of pesticides on natural biofilms communities. *6<sup>th</sup> SETAC World congress, SETAC Europe 22<sup>nd</sup> annual meeting, Berlin, Germany, 2012*
- C-AFF 14. V. Fauvelle, N. Mazzella. Improving the sampling quality for polar and acidic organic pesticides: contribution of DGT technique. *DGT Conference 2013, Lancaster, 2013.*
- C-AFF 15. C. Berho, N. Mazzella, D. Munaron, C. Miège. AQUAREF intercomparison passive sampling exercise: monitoring of pesticides in surface water. *6<sup>th</sup> IPSW, Talence, 2013.*

### **Communications orales sans actes**

C-COM 1. Bacterial intact phospholipid analysis by ion-pair reversed-phase HPLC/ESI/MS: Effects of petroleum hydrocarbons. N. Mazzella. *Séminaire à l'Institute for Reference Materials and Measurements (EC-JRC-IRMM), Geel, Belgique, 2005.*

C-COM 2. Comparison between pharmaceutical and pesticide POCIS for sampling different polar herbicide classes in aquatic environments. N. Mazzella, J.-F. Dubernet, F. Delmas. *2<sup>nd</sup> International Passive Sampling Workshop and Symposium, Bratislava, Slovaquie, 2006.*

C-COM 3. Impacts des pollutions agricoles sur les diatomées, méthodes d'analyse et de suivi des pesticides. T. Debenest, N. Mazzella, F. Delmas. *Journée de restitution ECOBAG « Agriculture et Qualité des Eaux », Toulouse, 2006.*

C-COM 4. Dissipation of polar xenobiotics from pharmaceutical POCIS and suggestion of a performance reference compound. N. Mazzella, T. Debenest, J. Grange, C. Madigou, F. Delmas. *7<sup>th</sup> Passive Sampling Workshop and Symposium, Reston, VA, Etats-Unis, 2007.*

C-COM 5. Evaluation de l'ambiance toxique *in situ* due aux pesticides : apport des capteurs passifs du type POCIS. N. Mazzella, B. Méchin, B. Delest, C. Madigou, T. Debenest, M. Coste, F. Delmas. *50<sup>ème</sup> Congrès de l'A.F.L., Toulouse, 2007.*

C-COM 6. Proposition d'un composé de référence et de performance afin d'améliorer quantitativement l'échantillonnage des herbicides dans les eaux au moyen de POCIS. *Séminaire Aquaref-Echantillonneurs passifs et méthodes alternatives de prélèvement, Cestas, 2008.*

C-COM 7. Presence and effects of pesticides along estuarine continuums in the Bay of Vilaine area (Brittanny, France). Th. Caquet, J.-P. Allenou, M. Auffret, H. Budzinski, Th. Burgeot, F. Delmas, J.-F. Dubernet, E. Farcy, M. Heydorff, B. Hitier, L. Lagadic, N. Mazzella, C. Madigou, F. Mondeguer, B. Morin, T. Renault, M. Roucaute. *SETAC Europe 18<sup>th</sup> Annual Meeting, Varsovie, Pologne, 2008.*

C-COM 8. *In situ* calibration of the Polar Organic Chemical Integrative Sampler and suggestion of a performance reference compound. S. Lissalde, N. Mazzella, F. Delmas, P. Mazellier. *SETAC Europe 18<sup>th</sup> Annual Meeting, Varsovie, Pologne, 2008.*

C-COM 9. Improving the solid-phase extraction procedure for the determination of glyphosate and AMPA in environmental water by LC-MS/MS after FMOC derivatization. Nhu-Trang Tran-Thi, N. Mazzella, F. Delmas. *35<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, Gdańsk, Pologne, 2008.*

C-COM 10. Suggestion of a performance reference compound for improving the quantitative monitoring of polar herbicides in freshwaters with the POCIS. N. Mazzella, B. Delest, F. Delmas, S. Lissalde, P. Mazellier, B. Mechin. *35<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, Gdańsk, Pologne, 2008.*

C-COM 11. Suggestion of a performance reference compound for the POCIS and application for quantitative determination of polar herbicides in freshwaters. N. Mazzella, S. Lissalde, B. Delest, B. Méchin, F. Delma. *3<sup>rd</sup> International Passive Sampling Workshop and Symposium, Prague, République Tchèque, 2009.*

C-COM 12. Background and thoughts about the use of passive samplers employing porous polymeric resins for moderately polar to polar analytes. J. Huckins, D. Alvarez, K. Booij, N. Mazzella, J. Mueller. *3<sup>rd</sup> International Passive Sampling Workshop and Symposium, Prague, République Tchèque, 2009.*

C-COM 13. Ultra-trace quantification of polar pesticides with a multi-residue HPLC-ESI-MS/MS method: comparison between a passive sampling technique and solid phase extraction. S. Lissalde, V. Fauvelle, N. Mazzella, B. Mechin. *18<sup>th</sup> International Mass Spectrometry Conference, Brême, Allemagne, 2009.*

C-COM 14. The effect of agricultural herbicides on river epilithic diatom communities: microcosm experiments. V. Roubeix, N. Mazzella, M. Coste, F. Delmas. *1<sup>st</sup> joint PSE-SETAC conference on ecotoxicology, Cracovie, 2009.*

C-COM 15. Evaluation *in situ* de l'effet des herbicides agricoles sur les communautés de diatomées épilithiques des cours d'eau. V. Roubeix, N. Mazzella, F. Delmas, M. Coste. *28<sup>ème</sup> colloque de l'ADLaF, Banyuls sur Mer, 2009.*

C-COM 16. Comparison between classic reverse phase liquid chromatography and hydrophilic interaction liquid chromatography (HILIC) for acidic pesticides analysis. V. Fauvelle, N. Mazzella, F. Delmas, H. Budzinski. *6<sup>th</sup> European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment and the 12<sup>th</sup> Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides, Matera, Italie, 2010.*

- C-COM 17. Development and validation of a new HPLC-ESI-MS/MS method, and comparison between on-line and off-line SPE for the analysis of glyphosate and AMPA in freshwaters. 6th European Conference Pesticides And Related Organic Micropollutants in the Environment. T.T. Nhu Trang, B. Delest, N. Mazzella, F. Delmas. *6<sup>th</sup> European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment and the 12<sup>th</sup> Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides*, Matera, Italie, 2010.
- C-COM 18. Ultra-trace quantification of polar pesticides with a multi-residue HPLC-ESI-MS/MS method: Comparison between a passive sampling technique and solid phase extraction. S. Lissalde, V. Fauvelle, N. Mazzella, B. Mechin. *SETAC Europe 20<sup>th</sup> Annual Meeting*, Séville, Espagne, 2010.
- C-COM 19. One year pesticide monitoring in the Arcachon Bay and its main tributaries (western coast of France), use and adjustment of POCIS A. Belles V. Fauvelle, N. Mazzella, S. Cao, H. Budzinski. *4<sup>th</sup> International Passive Sampling Workshop and Symposium*, Cracovie, Pologne, 2011.
- C-COM 20. Kinetics of accumulation of pesticides in the polar organic chemical integrative samplers: investigation related to the two compartments of the device, sorbent and membrane. S. Lissalde, N. Mazzella. *4<sup>th</sup> International Passive Sampling Workshop and Symposium*, Cracovie, Pologne, 2011.
- C-COM 21. An *in situ* intercomparison exercise on passive samplers for the monitoring of metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface water. C. Miege, N. Mazzella, S. Schiavone, A. Dabrin, C. Berho, J.P. Ghestem, C. Gonzalez, J.L. Gonzalez, B. Lalere, S. Lardy Fontan, B. Lepot, D. Munaron, C., Tixier, M. Coquery. *4<sup>th</sup> International Passive Sampling Workshop and Symposium*, Cracovie, Pologne, 2011.
- C-COM 22. Exercice d'intercomparaison *in situ* d'échantillonneurs passifs – application pour l'échantillonnage des pesticides. N. Mazzella, D. Munaron, C. Miège, S. Schiavone, C. Berho, J-P. Ghestem, C. Gonzalez, J-L. Gonzalez, B. Lalère, S. Lardy-Fontan, B. Lepot, C. Tixier, A. Togola, M. Coquery; *40<sup>ème</sup> Congrès du Groupe Français des Pesticides*, Orléans, 2011.
- C-COM 23. Combining polar organic chemical integrative samplers (POCIS) with toxicity testing to evaluate pesticide mixture effects on natural phototrophic biofilms. S. Pesce, S. Kim Tiam, S. Lissalde, C. Margoum, S. Morin, M. Neyra, V. Roubex, N. Mazzella. *Euraqua-PEER Scientific Conference: Innovative approaches for the management of environmental risks from plant protection products*, Montpellier, 2011.
- C-COM 24. Evaluation of chemical and biological quality of rivers: relevance and validity of a range of *in situ* sampling methods. N. Mazzella, C. Margoum, A. Assoumani, Ph. Bados, N. Carlier, M. Coquery, B. Delest, F. Delmas, L. Dherret, J. Gahou, O. Garcia, C. Guillemain, V. Gouy, G. Jan, F. Lahjiouj, D. Lavieille, L. Liger, S. Lissalde, B. Montuelle, S. Moreira, S. Morin, B. Motte, S. Pesce, J.-L. Roulier, C. Rosy, V. Roubex, A. Tlili, N.-T. Tran-Thi, B. Volat, E. Vray. *Euraqua-PEER Scientific Conference: Innovative approaches for the management of environmental risks from plant protection products*, Montpellier, 2011.
- C-COM 25. Echantillonneurs passifs du type POCIS et SBSE pour le suivi des pesticides dans deux bassins versants agricoles. N. Mazzella, C. Margoum, S. Lissalde, B. Delest, F. Delmas, S. Moreira, A. Assoumani, L. Liger, M. Coquery. *Séminaire Aquaref-Echantillonneurs passifs et méthodes alternatives de prélèvement*, Nantes, 2011.
- C-COM 26. Evaluation and modification of the POCIS for the monitoring of both neutral and acidic pesticides into the tributaries of the Arcachon's Bay, V. Fauvelle, N. Mazzella, F. Delmas, M. Eon, H. Budzinski. *13<sup>th</sup> Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides*, Porto, Portugal, 2012.
- C-COM 27. Impact of experimental conditions on the accumulation kinetics of pesticides into PDMS-coated stir bars and POCIS, A. Assoumani, C. Margoum, C. Guillemain, N. Mazzella, M. Coquery. *6<sup>th</sup> IPSW, Bordeaux, 2013*.
- C-COM 28. Effects of environmental realistic mixture of pesticides on natural biofilms communities with different exposure history. S. Kim Tiam, S. Pesce, A. Feurtet-Mazel, N. Mazzella, S. Morin, P. Gonzalez,. *6<sup>th</sup> IPSW, Talence, 2013*.
- C-COM 29. Passive sampling of very polar and acidic organic compounds, V. Fauvelle, N. Mazzella, A. Belles, H. Budzinski. *6<sup>th</sup> IPSW, Talence, 2013*.
- C-COM 30. Interest of passive sampling to improve Water Framework Directive monitoring network: Example of 40 polar pesticides monitoring by POCIS on an agricultural watershed in France, G. Poulier, S. Lissalde, R. Buzier, P. Fondanèche, N. Mazzella, K. Cléries, F. Delmas, A. Charriau, G. Guibaud. *6<sup>th</sup> IPSW, Talence, 2013*.

### ***Communications orales avec actes***

C-ACT 1. Dosage de triazines, de phénylurées et de chloroacétanilides dans les eaux de surface par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem. N. Mazzella, T. Debenest, C. Madigou, B. Méchin, B. Delest, F. Delmas. *37<sup>ème</sup> congrès du Groupe Français des Pesticides, Bordeaux, 2007.*

C-ACT 2. Intérêt des capteurs passifs POCIS pour la surveillance de la contamination des eaux de surface par les pesticides. N. Mazzella, B. Méchin, B. Delest, C. Madigou, T. Debenest, C. Obeidy, F. Delmas. *37<sup>ème</sup> congrès du Groupe Français des Pesticides, Bordeaux, 2007.*

C-ACT 3. Validation expérimentale en canaux artificiels de l'impact de 4 herbicides agricoles sur des communautés de diatomées benthiques. T. Debenest, M. Coste, C. Madigou, N. Mazzella, J. Grange, F. Delmas, J. Silvestre, E. Pinelli. *37<sup>ème</sup> congrès du Groupe Français des Pesticides, Bordeaux, 2007.*

C-ACT 4. Présence et effets des pesticides le long du continuum eau douce-eau marine en estuaire de Vilaine : présentation générale du programme, contamination par les pesticides et évaluation du risque écotoxicologique. Th. Caquet, J.-P. Allenou, M. Auffret, H. Budzinski, Th. Burgeot, F. Delmas, J.-F. Dubernet, E. Farcy, M. Heydorff, B. Hitier, L. Lagadic, N. Mazzella, C. Madigou, F. Mondeguer, B. Morin, T. Renault, M. Roucaute. *38<sup>ème</sup> congrès du Groupe Français des Pesticides, Brest, 2008.*

C-ACT 5. Développement d'une méthode d'analyse SPE-HPLC-ESI-MS/MS du glyphosate, de l'AMPA et de plusieurs herbicides anioniques. Nhu-Trang Tran-Thi, N. Mazzella, F. Delmas. *38<sup>ème</sup> congrès du Groupe Français des Pesticides, Brest, 2008.*

C-ACT 6. Validation d'un composé de référence et de performance et calibration *in situ* du Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS). S. Lissalde, N. Mazzella, F. Delmas, P. Mazellier. *38<sup>ème</sup> congrès du Groupe Français des Pesticides, Brest, 2008.*

C-ACT 7. Méthode d'analyse de 33 pesticides dans les eaux potables et naturelles par SPE off line-HPLC-ESI-MS/MS. S. Lissalde, V. Fauvelle, N. Mazzella, B. Mechin, P. Mazellier. *39<sup>ème</sup> congrès du Groupe Français des Pesticides, Toulouse, 2009.*

C-ACT 8. Développement et validation d'une méthode permettant le dosage du glyphosate et de l'AMPA dans les eaux surface par HPLC-ESI-MS/MS. N.-T. Tran-Thi, N. Mazzella, B. Delest, F. Delmas. *39<sup>ème</sup> congrès du Groupe Français des Pesticides, Toulouse, 2009.*

C-ACT 9. Etalonnage et déploiement *in situ* d'échantillonneurs passifs de type POCIS afin de quantifier les pesticides dans les cours d'eau. V. Fauvelle, N. Mazzella, B. Delest, F. Delmas, S. Lissalde, B. Mechin, H. Budzinski. *40<sup>ème</sup> Congrès du Groupe Français des Pesticides, Banyuls, 2010.*

C-ACT 10. Variations in periphytic diatom tolerance to agricultural pesticides in a contaminated river: An analysis from community to population level. V. Roubeix, S. Pesce, N. Mazzella, M. Coste, F. Delmas. *3<sup>rd</sup> International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2011) & SECOTOX Conference, Skiathos, Grèce, 2011.*

C-ACT 11. Evaluation and modification of the Polar Organic Chemical Integrative Sampler for the monitoring of both neutral and acidic pesticides into the tributaries of the Arcachon's Bay. V. Fauvelle, N. Mazzella, F. Delmas, M. Eon, H. Budzinski. *7<sup>th</sup> European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment and 13<sup>th</sup> Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides, Porto, Portugal, 2012.*

C-ACT 12. L'échantillonnage passif des pesticides dans les cours d'eau : application dans le cadre des plans d'actions locaux de réduction des pollutions. G. Poulier, N. Mazzella, G. Guibaud, S. Lissalde, A. Charriau, R. Buzier, F. Delmas, B. Delest, A. Moreira, S. Moreira, G. Jan, P. Fondaneche, E. Renaudie. *43<sup>ème</sup> Congrès du Groupe Français des Pesticides, Albi, 2013.*

### **Conférencier invité**

C-INV 1. Développement des techniques d'échantillonnage passif pour surveiller la qualité de l'eau en continu. N. Mazzella, S. Lissalde, B. Mechin, B. Delest, F. Delmas. *Colloque de l'ORP « Mieux connaître les usages de pesticides pour comprendre les expositions », Paris, 2009.*

C-INV 2. Développement et application de l'échantillonneur passif POCIS pour le suivi des pesticides et l'estimation du potentiel toxique dans les cours d'eau. N. Mazzella, V. Fauvelle, S. Lissalde, S. Morin, C. Margoum, S. Pesce, V. Roubex, F. Delmas. *4<sup>ème</sup> Séminaire d'Ecotoxicologie de l'INRA, Saint Lager, 2011.*

C-INV 3. Adsorption based samplers, coupling of passive samplers extracts with bioassays and field studies. N. Mazzella. *8<sup>th</sup> Summer School of Environmental Chemistry and Ecotoxicology 2012, RECETOX, Masaryk University, Brno, République Tchèque, 2012.*

C-INV 4. Passive sampling research at Irstea. N. Mazzella. *Conférence au Niva, Oslo, Norvège, 2013.*

### **Rapports et expertises**

R 1. N. Mazzella. 2001. Influence de la source de carbone sur la composition en acides gras phospholipidiques de la souche bactérienne *Corynebacterium* sp (8). Proposition d'une nouvelle approche de l'estimation de l'activité hydrocarbonoclaste bactérienne. *Rapport de stage de DEA*, Université de Provence, Aix-Marseille I. 55 p.

R 2. N. Mazzella. 2004. Etude de la composition phospholipidique de bactéries hydrocarbonoclastes marines cultivées sur différentes sources de carbone et application *in situ*. *Mémoire de thèse*, Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III. 302 p.

R 3. N. Mazzella. 2006. Intérêt de dispositifs d'échantillonnage passif utilisables *in situ* pour rendre compte de l'exposition des milieux aquatiques aux pesticides et à leurs métabolites. *Rapport post-doctoral Cemagref*. 26 p.

R 4. J.-F. Dubernet, F. Delmas, M.-C. Hennion, N. Mazzella, P. Scribe, F. Vernier. 2006. Recherche sur le déterminisme du transfert des pesticides et leur devenir dans les eaux de surface : incidence sur l'évaluation des risques. *Rapport d'étude Cemagref, Programme Transpest 16 - MEDD pesticides*, 213 p.

R 5. N. Mazzella, M. Bonnet, M. Boudigues, B. Delest, J. Huppert, C. Madigou, B. Méchin, S. Moreira, C. Obeidy, F. Delmas. 2008. Suivi de la contamination du bassin versant charentais par les pesticides : Améliorations méthodologiques et propositions pour les réseaux de surveillance - Volet analytique et campagne 2007. *Rapport d'étude Cemagref*, Agence de l'eau Adour-Garonne, 114 p.

R 6. N. Mazzella, S. Lissalde, M. Bonnet, M. Boudigues, S. Boutry, B. Delest, J. Huppert, B. Méchin, S. Moreira, F. Delmas. 2009. Suivi de la contamination du bassin versant charentais par les pesticides : Améliorations méthodologiques et propositions pour les réseaux de surveillance – Rapport final et campagne 2008. *Rapport d'étude Cemagref*, Agence de l'eau Adour-Garonne, 123 p.

R 7. N. Mazzella, B. Delest, B. Méchin, S. Moreira, F. Delmas, H. Budzinski, N. Tapie, A. Crespo, K. Le Menach, C. De Perre, E. Parlanti, N. Abou Mrad. 2009. Développement et application des techniques de micro-extraction et d'échantillonnage passif pour suivre la qualité des eaux du bassin d'Arcachon et de ses principaux tributaires. *Rapport d'étude Cemagref / ISM-LPTC, région Aquitaine*. 30 p.

R 8. N. Mazzella, M. Coquery, C. Miège, C. Berho, J.-P. Ghestem, A. Togola, J.-L. Gonzalez, C. Tixier, S. Lardy-Fontan. 2011. Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. *Rapport Aquaref*, 80 p.

R 9. C. Miège, N. Mazzella, S. Schiavone, M. Coquery, C. Berho, J.-P. Ghestem, A. Togola, C. Gonzalez, J.-L. Gonzalez, D. Munaron, C. Tixier, B. Lepot, B. Lalere, S. Lardy-Fontan. 2011. Exercices d'intercomparaison *in situ* des échantillonneurs intégratifs - Application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides. *Rapport Aquaref*, 36 p.

R 10. N. Mazzella, C. Berho, V. Fauvelle, N. Morin, A. Togola, C. Miège. 2013. Etalonnage des échantillonneurs passifs du type POCIS pour des pesticides polaires. Essai d'intercomparaison et recommandations pour l'harmonisation des données d'étalonnage. *Rapport Aquaref*, 32 p.

R 11. G. Poulhier, N. Mazzella, S. Lissalde, A. Charriau, R. Buzier, F. Delmas, G. Guibaud. 2013. Etude de la contamination en pesticides des bassins versants du Trec (47) et de l'Auvézère (19) : application de l'échantillonnage intégratif passif (campagne 2012), *Rapport d'étude Irstea, FST de Limoges et Agence de l'eau Adour-Garonne*, 82 p.

### *Projets de normes*

ISO/DIS 16308 -- Qualité de l'eau -- Détermination du glyphosate et de l'AMPA -- Méthode par chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) avec détection par spectrométrie de masse en tandem.

### *Article de revue à comité de lecture non répertoriée*

ACLN 1. C. Bockstaller, J. Wohlfahrt, A. Hubert, P. Hennebert, F. Zahm, F. Vernier, N. Mazzella, O. Keichinger, P. Girardin. 2008. Les indicateurs de risque de transfert de produits phytosanitaires et leur validation : exemple de l'indicateur I-Phy. *Ingénieries - EAT*, n° spécial Azote, phosphore et pesticides. Stratégies et perspectives de réduction des flux, 103-114.

ACLN 2. C. Gourlay-Francé, F. Delmas, N. Mazzella, M.H. Tusseau-Vuillemin. 2010. Que sait-on de la biodisponibilité des contaminants dissous dans le milieu aquatique ? *Sciences Eaux et Territoires* 1, p. 6-11.

ACLN 3. N. Mazzella, F. Delmas. 2010. Le POCIS, nouvel outil pour échantillonner et analyser les eaux. *Adour Garonne* 111, 19-20.

### *Articles publiés dans des journaux scientifiques internationaux avec comité de lecture*

ACL 1. N. Mazzella, J. Molinet, A. D. Syakti, A. Dodi, P. Doumenq, J. Artaud, J.-C. Bertrand. 2004. Bacterial phospholipid molecular species analysis by ion-pair reversed-phase liquid chromatography / electrospray ionization / mass spectrometry. *Journal of Lipid Research* 45, 1355-63.

ACL 2. N. Mazzella, J. Molinet, A. D. Syakti, A. Dodi, J.-C. Bertrand, P. Doumenq. 2005. Use of electrospray ionization/mass spectrometry for profiling of crude oil effects on the phospholipid molecular species of two marine bacteria. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 19, 3579-88.

ACL 3. N. Mazzella, J. Molinet, A. D. Syakti, A. Barriol, A. Dodi, J.-C. Bertrand, P. Doumenq. 2005. Effects of pure n-alkanes and crude oil on bacterial phospholipid classes and molecular species determined by electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography B* 822, 40-53.

ACL 4. N. Mazzella, A.D. Syakti, J. Molinet, M. Gilewicz, P. Doumenq, J. Artaud, J.-C. Bertrand. 2005. Effects of crude oil on phospholipid fatty acid compositions of marine hydrocarbon degraders: estimation of the bacterial membrane fluidity. *Environmental Research* 97, 300-11.

ACL 5. A.D. Syakti, N. Mazzella, F. Torre, M. Acquaviva, M. Gilewicz, M. Guiliano, J.-C. Bertrand, P. Doumenq. 2006. Influence of growth phase on phospholipidic fatty acid composition of two marine bacteria strains in pure and mixed cultures. *Research in Microbiology* 157, 479-86.

ACL 6. A.D. Syakti, N. Mazzella, D. Nerini, M. Guiliano, J.-C. Bertrand, P. Doumenq. 2006. Phospholipid fatty acid of a marine sedimentary microbial community in a laboratory microcosm: responses to petroleum hydrocarbon contamination. *Organic Geochemistry* 37, 1617-1628.

ACL 7. N. Mazzella, J. Molinet, A. D. Syakti, J.-C. Bertrand, P. Doumenq. 2007. Assessment of the effects of hydrocarbon contamination on the sedimentary bacterial communities and determination of the polar lipid fraction purity: relevance of intact phospholipid analysis. *Marine Chemistry* 103, 304-317.

ACL 8. N. Mazzella†, J.-F. Dubernet, F. Delmas. 2007. Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *Journal of Chromatography A* 1154, 42-51.

ACL 9. N. Mazzella†, T. Debenest, F. Delmas. 2008. Comparison between the polar organic chemical integrative sampler and the solid-phase extraction for estimating herbicide time-weighted average concentrations during a microcosm experiment. *Chemosphere* 73, 545-550.

ACL 10. N. Mazzella†, F. Delmas, B. Delest, B. Méchin, C. Madigou, J.-P. Allenou, R. Gabellec, Th. Caquet. 2009. Investigation of the matrix effects on a liquid chromatography/electrospray ionization/tandem mass spectrometry method and application for monitoring triazine, phenylurea and chloroacetanilide concentrations in fresh and estuarine waters. *Journal of Environmental Monitoring* 11, 108-115.

ACL 11. T. Debenest, E. Pinelli, M. Coste, J. Silvestre, N. Mazzella, C. Madigou F. Delmas. 2009. Sensitivity of freshwater periphytic diatoms to agricultural herbicides. *Aquatic Toxicology* 93, 11-17.

---

† Corresponding author.



- ACL 12. S. Morin, M. Bottin, N. Mazzella, F. Macary, F. Delmas, P. Winterton, M. Coste. 2009. Linking diatom community structure to pesticide input as evaluated through a spatial contamination potential (Phytopyxal): A case study in the Neste river system (South-West France). *Aquatic Toxicology* 94, 28-39.
- ACL 13. N. Mazzella†, S. Lissalde, S. Moreira, F. Delmas, P. Mazellier, J. N. Huckins. 2010. Evaluation of the use of performance reference compounds in an Oasis-HLB adsorbent based passive sampler for improving water concentration estimates of polar herbicides in freshwater. *Environmental Science and Technology* 44, 1713–1719.
- ACL 14. S. Pesce, S. Lissalde, D. Lavieille, C. Margoum, N. Mazzella, V. Roubex, B. Montuelle. 2010. Evaluation of single and joint toxic effects of diuron and its main metabolites on natural phototrophic biofilms using a pollution-induced community tolerance (PICT) approach. *Aquatic Toxicology* 99, 492-499.
- ACL 15. Vercaene–Eairmal, M., Lauga, B., Saint Laurent, S., Mazzella, N., Boutry, S., Simon, M., Karama, S., Delmas, F., Duran, R. 2010. Diuron biotransformation and its effects on biofilm bacterial community structure. *Chemosphere* 81, 837-843.
- ACL 16. Roubex, V., Mazzella, N., Delmas, F., Coste M. 2010. *In situ* evaluation of herbicide effects on the composition of river periphytic diatom communities in a region of intensive agriculture. *Life & Environment* 60, 233-241.
- ACL 17. Lissalde, S., Mazzella†, N., Fauvelle, V., Delmas, F., Mazellier, P., Legube, B. 2011. Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches. *Journal of Chromatography A* 1218, 1492-1502.
- ACL 18. Pesce, S., Morin, S., Lissalde, S., Montuelle, B., Mazzella, N. 2011. Combining the use of polar organic chemical integrative samplers (POCIS) and toxicity testing to evaluate pesticide mixture effects on natural phototrophic biofilms. *Environmental pollution* 159, 735-741
- ACL 19. Roubex, V., Mazzella, N., Méchin, B., Coste, M., Delmas, F. 2011. Impact of the herbicide metolachlor on river periphytic diatoms: Experimental comparison of descriptors at different biological organization levels. *Annales de Limnologie - International Journal of Limnology* 47, 239-249.
- ACL 20. Roubex, V., Mazzella, N., Schouler, L., Fauvelle, V., Morin, S., Coste, M., Delmas, F., Margoum, C. 2011. Variations of periphytic diatom sensitivity to the herbicide diuron and relation to species distribution in a contamination gradient: implications for biomonitoring. *Journal of Environmental Monitoring* 13, 1768-1774.
- ACL 21. Kim Tiam, S. Feurtet-Mazel, A., Delmas, F., Mazzella, N., Morin, S., Daffe, G., Gonzalez, P. 2012. Development of q-PCR approaches to assess water quality: Effects of cadmium on gene expression of the diatom *Eolimna minima*. *Water Research* 46, 934-942.
- ACL 22. Miège, C., Mazzella, N., Schiavone, S., Dabrin, A., Berho, C., Ghestem, J.-P., Gonzalez, C., Gonzalez, J.-L., Lalere, B., Lardy-Fontan, S., Lepot, B., Munaron, D., Tixier, C., Togola, A., Coquery, M. 2012. An *in situ* intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 36, 128-143.
- ACL 23. Roubex, V., Fauvelle, V., Rosebery, J., Mazzella, N., Coste, M., Delmas, F. 2012. Assessing the impact of chloroacetanilide herbicides and their metabolites on periphyton in the Leyre River (SW France) via short term growth inhibition tests on autochthonous diatoms. *Journal of Environmental Monitoring* 14, 1655-1663.
- ACL 24. Morin, S., Pesce, S., Kim-Tiam, S., Libert, X., Coquery, M., Mazzella, N. 2012. Use of Polar Organic Chemical Integrative Samplers to assess the effects of chronic pesticide exposure on biofilms. *Ecotoxicology* 21, 1570-1580.
- ACL 25. Roubex, V., Pesce, S., Mazzella, N., Coste, M., Delmas F. 2012. Variations in periphytic diatom tolerance to agricultural pesticides in a contaminated river: an analysis at different diversity levels. *Fresenius Environmental Bulletin* 21, 2090-2094.
- ACL 26. Fauvelle, V., Mazzella†, N., Delmas, F., Madarassou, K., Eon, M., Budzinski, H. 2012. Use of mixed mode ion exchange sorbent for the passive sampling of organic acids by polar organic chemical integrative sampler (POCIS). *Environmental Science and Technology* 46, 13344-13353.
- ACL 27. Caquet, Th., Roucaute, M., Mazzella, N., Delmas, F., Madigou, C., Farcy, E., Burgeot, Th., Allenouet J.-P., Gabellec, R. 2013. Risk assessment of herbicides and booster biocides along estuarine continuums in the Bay of Vilaine area (Brittany, France). *Environmental Science And Pollution Research* 20, 651-666.

ACL 28. Farcy, E., Burgeot, Th., Haberkorn, H., Auffret, M., Lagadic, L., Allenou, J.-P., Budzinski, H., Mazzella, N., Pete, R., Heydorff, M., Menard, D., Mondeguer, F., Caquet Th. 2013. An integrated environmental approach to investigate biomarker fluctuations in the blue mussel *Mytilus edulis* L. in the Vilaine estuary, France. Environmental Science and Pollution Research. ***Environmental Science And Pollution Research*** 20, 630-650.

ACL 29. Assoumani, A., Lissalde, S., Margoum, C., Mazzella, N., Coquery, M. 2013. *In situ* application of stir bar sorptive extraction as a passive sampling technique for the monitoring of agricultural pesticides in surface waters. ***Science of the Total Environment*** 463–464, 829–835.

ACL 30. Babut, M. Arts, G. H., Caracciolo, A. B., Carluer, N., Domange, N., Friberg, N., Gouy, V., Grung, M., Lagadic, L., Martin-Laurent, F., Mazzella, N., Pesce, S., Real, B., Reichenberger, S., Roex, E. W. M., Romijn, K., Röttele, M., Stenrød, M., Tournebize, J., Vernier, F., Vindimian, E. Pesticide risk assessment and management in a globally changing world - Report from a European interdisciplinary workshop. ***Environmental Science And Pollution Research*** (Sous Presse).

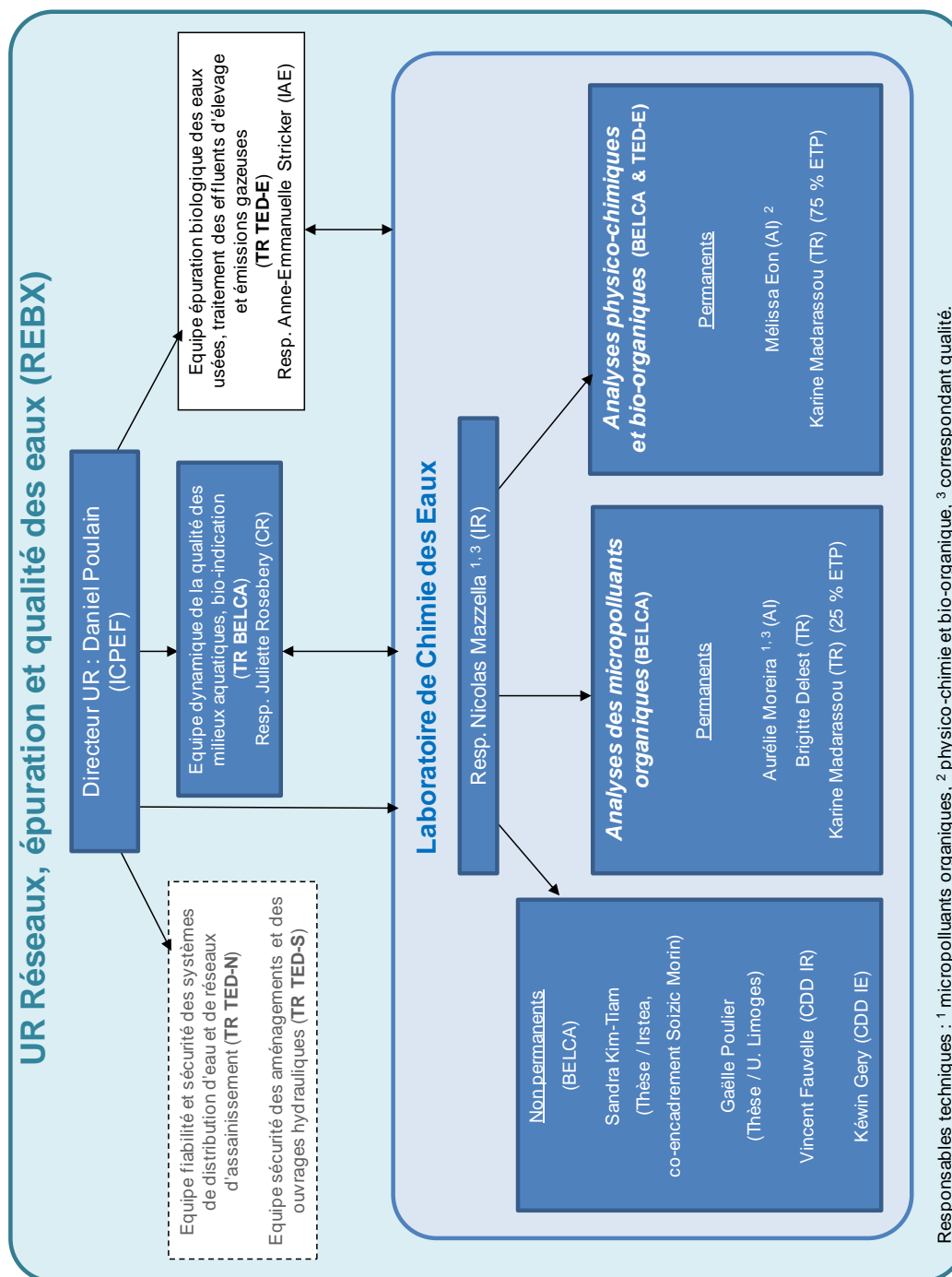


Figure 32. Organigramme fonctionnel du laboratoire de Chimie des eaux au sein de l'UR REBX (septembre 2013).

## Annexe 3 : Références bibliographiques

---

ISO/DIS 16308 Qualité de l'eau - Détermination du glyphosate et de l'AMPA - Méthode par chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) avec détection par spectrométrie de masse en tandem.

1995. ISO 5667-12 - Qualité de l'eau. Échantillonnage. Partie 12 : guide général pour l'échantillonnage des sédiments.

2007. NF EN ISO 5667-1 - Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 1 : lignes directrices pour la conception des programmes et des techniques d'échantillonnage.

2009. NF T90-210 - Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire.

2013. NF EN ISO 5667-3 - Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 3 : conservation et manipulation des échantillons d'eau.

Allan, I.J., Booij, K., Paschke, A., Vrana, B., Mills, G.A., Greenwood, R., 2009. Field performance of seven passive sampling devices for monitoring of hydrophobic substances. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5383-5390.

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

Allan, I.J., Vrana, B., Greenwood, R., Mills, G.A., Roig, B., Gonzalez, C., 2006b. A "toolbox" for biological and chemical monitoring requirements for the European Union's Water Framework Directive. *Talanta* 69, 302-322.

Alvarez, D.A., 1999. Development of an integrative sampling device for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. University of Missouri-Columbia, p. 160.

Alvarez, D.A., Huckins, J.N., Petty, J.D., Jones-Lepp, T., Stuer-Lauridsen, F., Getting, D.T., Goddard, J.P., Gravell, A., R. Greenwood, G.M.a.B.V., 2007. Chapter 8 Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS), *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, pp. 171-197.

Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P., Manahan, S.E., 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 1640-1648.

Alvarez, D.A., Stackelberg, P.E., Petty, J.D., Huckins, J.N., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Meyer, M.T., 2005. Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream. *Chemosphere* 61, 610-622.

Arditsoglou, A., Voutsas, D., 2008. Passive sampling of selected endocrine disrupting compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environ. Pollut.* 156, 316-324.

Badot, P.-M., Degiorgi, F., Adam, O., Crini, G., 2011. Combined Exposure to Mixture of Chemicals. An Impossible Challenge? Prof. Margarita Stoytcheva (Ed.), *Pesticides - The Impacts of Pesticides Exposure*. InTech, p. 446.

Bandow, N., Altenburger, R., Streck, G., Brack, W., 2009. Effect-Directed Analysis of Contaminated Sediments with Partition-Based Dosing Using Green Algae Cell Multiplication Inhibition. *Environmental Science & Technology* 43, 7343-7349.

Bäuerlein, P.S., Mansell, J.E., Ter Laak, T.L., De Voogt, P., 2012. Sorption behavior of charged and neutral polar organic compounds on solid phase extraction materials: Which functional group governs sorption? *Environmental Science and Technology* 46, 954-961.

Belles, A., Pardon, P., Budzinski, H., In Press-a. Development of an adapted version of polar organic chemical integrative samplers (POCIS-Nylon). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.

Belles, A., Tapie, N., Pardon, P., Budzinski, H., In Press-b. Development of the performance reference compound approach for the calibration of “polar organic chemical integrative sampler” (POCIS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.

Booij, K., Smedes, F., 2010. An improved method for estimating in situ sampling rates of nonpolar passive samplers. *Environ Sci Technol.* 44, 6789

Booij, K., Smedes, F., van Weerlee, E.M., 2002. Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere* 46, 1157-1161.

Brack, W., 2003. Effect-directed analysis: a promising tool for the identification of organic toxicants in complex mixtures? . *Anal. Bioanal. Chem.* 377, 397-407.

Brumbaugh, W.G., Petty, J.D., Huckins, J.N., Manahan, S.E., 2002. Stabilized liquid membrane device (SLMD) for the passive, integrative sampling of labile metals in water. *Water, Air, & Soil Pollut.* 133, 109-119.

Camilleri, J., Morin, N., Miège, C., Coquery, M., Cren-Olivé, C., 2012. Determination of the uptake and release rates of multifamilies of endocrine disruptor compounds on the polar C18 Chemcatcher. Three potential performance reference compounds to monitor polar pollutants in surface water by integrative sampling. *Journal of Chromatography A* 1237, 37- 45.

Charlestra, L., Amirbahman, A., Courtemanch, D.L., Alvarez, D.A., Patterson, H., 2012. Estimating pesticide sampling rates by the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in the presence of natural organic matter and varying hydrodynamic conditions. . *Environmental Pollution* 169, 98-104.

Chen, C.-E., Zhang, H., Jones, K.C., 2012. A novel passive water sampler for in situ sampling of antibiotics. *Journal of Environmental Monitoring* 14, 1523-1530.

Creusot, N., Kinani, S., Balaguer, P., Tapie, N., Lemenach, K., Maillot-Maréchal, E., Porcher, J.-M., Budzinski, H., Ait-Aïssa, S., 2010. Evaluation of an hPXR reporter gene assay for the detection of aquatic emerging pollutants: screening of chemicals and application to water samples. *Anal. BioAnal. Chem.* 396, 569-583.

Davison, W., Zhang, H., 1994. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* 367, 546-548.

EFSA, 2005. Opinion of the Scientific Panel on Plant Health, Plant Protection Products and their Residues on a Request from EFSA Related to the Assessment of the Acute and Chronic Risk to Aquatic Organisms with Regard to the Possibility of Lowering the Uncertainty Factor if Additional Species were Tested. *The EFSA (European Food Safety Authority) Journal* 301, 1-45.

EU-TGD, 2003. Technical guidance document on risk assessment in support of the commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances Commission Regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances directive 98/8/EC of the European Parliament and

of the council concerning the placing of biocidal products on the market. Environmental Chemicals Bureau, Ispra, Italy, European Union.

Fauvelle, V., 2012. Evaluation de la contamination en pesticides des tributaires du bassin d'arcachon et développement d'un échantillonneur passif spécifique des herbicides anioniques. Université Bordeaux 1, p. 253.

Fauvelle, V., Mazzella, N., Delmas, F., Madarassou, K., Eon, M., Budzinski, H., 2012. Use of Mixed-Mode Ion Exchange Sorbent for the Passive Sampling of Organic Acids by Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS). *Environmental Science & Technology* 46, 13344-13353.

Gale, R.W., 1998. Three-Compartment Model for Contaminant Accumulation by Semipermeable Membrane Devices. *Environmental Science & Technology* 32, 2292-2300.

Gery, K., 2013. Développement, validation et application d'une méthode de dosage des pesticides organiques dans les matières en suspension par HPLC-MS/MS. Rapport de Master 2 chimie analytique et qualité, Université de Poitiers, p. 55.

Gimpel, J., Zhang, H., Hutchinson, W., Davison, W., 2001. Effect of solution composition, flow and deployment time on the measurement of trace metals by the diffusive gradient in thin films technique. *Analytica Chimica Acta* 448, 93-103.

Gorecki, T., Namiesnik, J., 2002. Passive sampling. *TrAC-Trend Anal. Chem.* 21, 276-291.

Górecki, T., Yu, X., Pawliszyn, J., 1999. Theory of analyte extraction by selected porous polymer SPME fibres. *Analyst* 124, 643-649.

Gourlay, C., Miege, C., Noir, A., Ravelet, C., Garric, J., Mouchel, J.M., 2005. How accurately do Semi-Permeable Membrane Devices measure the bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to *Daphnia magna*? *Chemosphere* 61, 1734-1739.

Greco, W., Unkelbach, H.D., Pösch, G., Sühnel, J., Kundi, M., Boedeker, W., 1992. Consensus on concepts and terminology for combined-action assessment: the Saariselkä agreement. *Arch. Complex Environ. Stud.* 4, 65-72.

Gunold, R., Schäfer, R.B., Paschke, A., Schüürmann, G., Liess, M., 2008. Calibration of the Chemcatcher passive sampler for monitoring selected polar and semi-polar pesticides in surface water. *Environ. Pollut.* 155, 52-60.

Harman, C., Allan, I.J., Bäuerlein, P.S., 2011a. The Challenge of Exposure Correction for Polar Passive Samplers—The PRC and the POCIS. *Environmental Science & Technology* 45, 9120-9121.

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

Harman, C., Reid, M., Thomas, K.V., 2011b. In Situ Calibration of a Passive Sampling Device for Selected Illicit Drugs and Their Metabolites in Wastewater, And Subsequent Year-Long Assessment of Community Drug Usage. *Environmental Science & Technology* 45, 5676-5682.

Harman, C., Thomas, K.V., Tollefsen, K.E., Meier, S., Bøyum, O., Grung, M., 2009. Monitoring the freely dissolved concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and alkylphenols (AP) around a Norwegian oil platform by holistic passive sampling. *Marine Pollution Bulletin* 58, 1671-1679.

Hecker, M., Hollert, H., 2009. Effect-directed analysis (EDA) in aquatic ecotoxicology: state of the art and future challenges. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 16, 607-613.

Huckins, J.N., Manuweera, G.K., Petty, J.D., Mackay, D., Lebo, J.A., 1993. Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2489-2496.

Huckins, J.N., Petty, J.D., Booij, K., 2006. *Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices*. Springer Science+Business Media, New York, NY (USA).

Huckins, J.N., Petty, J.D., Lebo, J.A., Almeida, F.V., Booij, K., Alvarez, D.A., Cranor, W.L., Clark, R.C., Mogensen, B.B., 2002. Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environ. Sci. Technol.* 36, 85-91.

Huckins, J.N., Petty, J.D., Orazio, C.E., Lebo, J.A., Clark, R.C., Gibson, V.L., Gala, W.R., Echols, K.R., 1999. Determination of Uptake Kinetics (Sampling Rates) by Lipid-Containing Semipermeable Membrane Devices (SPMDs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3918-3923.

Huckins, J.N., Tubergen, M.W., Manuweera, G.K., 1990. Semipermeable membrane devices containing lipid: a new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere* 20, 533-552.

Ibrahim, I., Togola, A., Gonzalez, C., 2013. Polar organic chemical integrative sampler (POCIS) uptake rates for 17 polar pesticides and degradation products: laboratory calibration. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 3679-3687.

Ipolyi, I., Brunori, C., Bercau, O., Ricci, M., Morabito, R., Muntau, H., Sahuquillo, A., 2007. 3rd SWIFT-WFD Proficiency Testing Schemes - Evaluation Report.

Jacquet, R., Miège, C., Bados, P., Schiavone, S., Coquery, M., 2012. Evaluating the polar organic chemical integrative sampler for the monitoring of beta-blockers and hormones in wastewater treatment plant effluents and receiving surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31, 279-288.

Kim Tiam, S., Feurtet-Mazel, A., Delmas, F., Mazzella, N., Morin, S., Daffe, G., Gonzalez, P., 2012. Development of q-PCR approaches to assess water quality: Effects of cadmium on gene expression of the diatom *Eolimna minima*. *Water Research* 46, 934-942.

Kim Tiam, S., Morin, S., Bonet, B., Guasch, H., Feurtet-Mazel, A., Eon, M., Gonzalez, P., Mazzella, N., In Prep. Comparative effects of river biofilm chronic exposure to POCIS extracts and reconstituted pesticide mixture.

Knauert, S., Dawo, U., Hollender, J., Hommen, U., Knauer, K., 2009. Effects of photosystem II inhibitors and their mixture on freshwater phytoplankton succession in outdoor mesocosms. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28, 836-845.

Knauert, S., Escher, B., Singer, H., Hollender, J., Knauer, K., 2008. Mixture toxicity of three Photosystem II inhibitors (atrazine, isoproturon, and diuron) toward photosynthesis of freshwater phytoplankton studied in outdoor mesocosms. *Environmental Science & Technology* 42, 6424-6430.

Lam, P.K.S., Gray, J.S., 2001. Predicting Effects of Toxic Chemicals in the Marine Environment. *Marine Pollution Bulletin* 42, 169-173.

Lardy-Fontan, S., Lalere, B., 2010. UNE VISION METROLOGIQUE SUR LES APPROCHES INTEGRATIVES DE SUIVI DE L'ENVIRONNEMENT : Etat de l'art et perspectives. CONVENTION ONEMA LNE n°1187/09- Document DMSI/1, p. 18.

- Li, H., Helm, P.A., Paterson, G., Metcalfe, C.D., 2011. The effects of dissolved organic matter and pH on sampling rates for polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere* 83, 271-280.
- Li, H., Vermeirssen, E.L.M., Helm, P.A., Metcalfe, C.D., 2010. Controlled field evaluation of water flow rate effects on sampling polar organic compounds using Polar Organic Chemical Integrative Samplers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29, 2461-2469.
- Lissalde, S., 2010. Application et validation des échantillonneurs passifs du type POCIS pour l'échantillonnage intégré des pesticides dans les eaux du bassin versant charentais. Université de Poitiers, p. 267.
- Lissalde, S., Mazzella, N., Fauvelle, V., Delmas, F., Mazellier, P., Legube, B., 2011. Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches. *J. Chromatogr. A* 1218, 1492-1502.
- Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H., 1982. Handbook of chemical property estimation methods, environmental behavior of organic compounds. McGraw-Hill Book Company, New York.
- Martinez Bueno, M.J., Hernando, M.D., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., 2009. Application of passive sampling devices for screening of micro-pollutants in marine aquaculture using LC-MS/MS. *Talanta* 77, 1518-1527.
- Mazzella, N., Assoumani, A., Byers, H., Margoum, C., 2012. Evaluation expérimentale de la robustesse des échantillonneurs passifs POCIS et SBSE pour les pesticides. Rapport Aquaref- Irstea, p. 24.
- Mazzella, N., Bonnet, M., Boudigues, M., Delest, B., Huppert, J., Madigou, C., Méchin, B., Moreira, S., Obeidy, C., Delmas, F., 2008a. Suivi de la contamination du bassin versant charentais par les pesticides : Améliorations méthodologiques et propositions pour les réseaux de surveillance - Rapport intermédiaire (campagne 2007) et volet analytique. Cemagref, p. 112.
- Mazzella, N., Coquery, M., Miège, C., Berho, C., J.-P. Ghestem, A. Togola, J.-L. Gonzalez, C. Tixier, Lardy-Fontan., S., 2011. Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. Rapport Aquaref, p. 80.
- Mazzella, N., Debenest, T., Delmas, F., 2008b. Comparison between the polar organic chemical integrative sampler and the solid-phase extraction for estimating herbicide time-weighted average concentrations during a microcosm experiment. *Chemosphere* 73, 545-550.
- Mazzella, N., Dubernet, J.-F., Delmas, F., 2007. Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *J. Chromatogr. A* 1154, 42-51.
- Mazzella, N., Lissalde, S., Bonnet, M., Boudigues, M., Boutry, S., Delest, B., Huppert, J., Méchin, B., Moreira, S., Delmas, F., 2009. Suivi de la contamination du bassin versant charentais par les pesticides : Améliorations méthodologiques et propositions pour les réseaux de surveillance. Rapport final (campagne 2008). Cemagref, p. 123.
- Mazzella, N., Lissalde, S., Moreira, S., Delmas, F., Mazellier, P., Huckins, J.N., 2010. Evaluation of the use of performance reference compounds in an Oasis-HLB adsorbent based passive sampler for improving water concentration estimates of polar herbicides in freshwater. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1713-1719.
- Miège, C., Mazzella, N., Schiavone, S., Dabrin, A., Berho, C., Ghestem, J.-P., Gonzalez, C., Gonzalez, J.-L., Lalere, B., Lardy-Fontan, S., Lepot, B., Munaron, D., Tixier, C., Togola, A., Coquery,



- M., 2012. An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 36, 128-143.
- Miège, C., Raveleta, C., Crouéd, J.P., Garric, J., 2005. Semi-permeable membrane device efficiency for sampling free soluble fraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Anal. Chim. Acta* 536, 259-266.
- Morin, N., Miège, C., Coquery, M., Randon, J., 2012a. Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 36, 144-175.
- Morin, S., Bottin, M., Mazzella, N., Macary, F., Delmas, F., Winterton, P., Coste, M., 2009. Linking diatom community structure to pesticide input as evaluated through a spatial contamination potential (Phytopixal): A case study in the Neste river system (South-West France). *Aquatic Toxicology* 94, 28-39.
- Morin, S., Pesce, S., Kim-Tiam, S., Libert, X., Coquery, M., Mazzella, N., 2012b. Use of Polar Organic Chemical Integrative Samplers to assess the effects of chronic pesticide exposure on biofilms. *Ecotoxicology* 21, 1570-1580.
- Ort, C., Lawrence, M.G., Reungoat, J., Mueller, J.F., 2010. Sampling for PPCPs in Wastewater Systems: Comparison of Different Sampling Modes and Optimization Strategies. *Environmental Science & Technology* 44, 6289-6296.
- Panther, J.G., Teasdale, P.R., Bennett, W.W., Welsh, D.T., Zhao, H., 2010. Titanium Dioxide-Based DGT Technique for In Situ Measurement of Dissolved Reactive Phosphorus in Fresh and Marine Waters. *Environmental Science & Technology* 44, 9419-9424.
- Panther, J.G., Teasdale, P.R., Bennett, W.W., Welsh, D.T., Zhao, H., 2011. Comparing dissolved reactive phosphorus measured by DGT with ferrihydrite and titanium dioxide adsorbents: Anionic interferences, adsorbent capacity and deployment time. *Analytica Chimica Acta* 698, 20-26.
- Pesce, S., Lissalde, S., Lavieille, D., Margoum, C., Mazzella, N., Roubeix, V., Montuelle, B., 2010. Evaluation of single and joint toxic effects of diuron and its main metabolites on natural phototrophic biofilms using a pollution-induced community tolerance (PICT) approach. *Aquatic Toxicology* 99, 492-499.
- Pesce, S., Morin, S., Lissalde, S., Montuelle, B., Mazzella, N., 2011. Combining polar organic chemical integrative samplers (POCIS) with toxicity testing to evaluate pesticide mixture effects on natural phototrophic biofilms. *Environ. Pollut.* 159, 735-741.
- Poulier, G., Mazzella, N., Lissalde, S., Charriau, A., Buzier, R., Delmas, F., Guibaud, G., 2013. Etude de la contamination en pesticides des bassins versants du Trec (47) et de l'Auvézère (19) : application de l'échantillonnage intégratif passif - Rapport intermédiaire (campagne 2012), p. 82.
- Roubeix, V., Fauvelle, V., Rosebery, J., Mazzella, N., Coste, M., Delmas, F., 2012. Assessing the impact of chloroacetanilide herbicides and their metabolites on periphyton in the Leyre River (SW France) via short term growth inhibition tests on autochthonous diatoms. *Journal of Environmental Monitoring* 14, 1655-1663.
- Roubeix, V., Mazzella, N., Schouler, L., Fauvelle, V., Morin, S., Coste, M., Delmas, F., Margoum, C., 2011. Variations of periphytic diatom sensitivity to the herbicide diuron and relation to species distribution in a contamination gradient: implications for biomonitoring. *Journal of Environmental Monitoring*, 1768-1774.

Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J., Booij, K., Holoubek, I., 2007. Polymer selection for passive sampling: A comparison of critical properties. *Chemosphere* 68, 1344-1351.

Schäfer, R.B., Paschke, A., Liess, M., 2008. Aquatic passive sampling of a short-term thiacloprid pulse with the Chemcatcher: Impact of biofouling and use of a diffusion-limiting membrane on the sampling rate. *Journal of Chromatography A* 1203, 1-6.

Seethapathy, S., Górecki, T., Li, X., 2008. Passive sampling in environmental analysis. *Journal of Chromatography A* 1184, 234-253.

Sellin, M.K., Snow, D.D., Akerly, D.L., Kolok, A.S., 2009. Estrogenic Compounds Downstream From Three Small Cities in Eastern Nebraska: Occurrence and Biological Effect1. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association* 45, 14-21.

Shaw, M., Eaglesham, G., Mueller, J.F., 2009. Uptake and release of polar compounds in SDB-RPS Empore™ disks; implications for their use as passive samplers. *Chemosphere* 75, 1-7.

Söderström, H., Lindberg, R.H., Fick, J., 2009. Strategies for monitoring the emerging polar organic contaminants in water, with emphasis on integrative passive sampling. *Journal of Chromatography A* 1216, 623-630.

Tapie, N., Dévier, M.H., Soulier, C., Creusot, N., Le Menach, K., Aït-Aïssa, S., Vrana, B., Budzinski, H., 2011. Passive samplers for chemical substance monitoring and associated toxicity assessment in water. *Water Sci. Technol.* 63, 2418-2426.

Togola, A., Budzinski, H., 2007. Development of Polar Organic Integrative Samplers for Analysis of Pharmaceuticals in Aquatic Systems. *Analytical Chemistry* 79, 6734-6741.

Tusseau-Vuillemin, M.-H., Gilbin, R., Taillefert, M., 2003. A Dynamic Numerical Model To Characterize Labile Metal Complexes Collected with Diffusion Gradient in Thin Films Devices. *Environmental Science & Technology* 37, 1645-1652.

Vallejo, A., Prieto, A., Moeder, M., Usobiaga, A., Zuloaga, O., Etxebarria, N., Paschke, A., 2013. Calibration and field test of the Polar Organic Chemical Integrative Samplers for the determination of 15 endocrine disrupting compounds in wastewater and river water with special focus on performance reference compounds (PRC). *Water Research* 47, 2851-2862.

Vercaene-Eairmal, M., Lauga, B., Saint Laurent, S., Mazzella, N., Boutry, S., Simon, M., Karama, S., Delmas, F., Duran, R., 2010. Diuron biotransformation and its effects on biofilm bacterial community structure. *Chemosphere* 81, 837-843.

Vermeirssen, E.L.M., Asmin, J., Escher, B.I., Kwon, J.-H., Steimen, I., Hollender, J., 2008. The role of hydrodynamics, matrix and sampling duration in passive sampling of polar compounds with Empore SDB-RPS disks. *J. Environ. Monit.* 10, 119-128.

Vermeirssen, E.L.M., Dietschweiler, C., Escher, B.I., van der Voet, J., Hollender, J., 2012. Transfer Kinetics of Polar Organic Compounds over Polyethersulfone Membranes in the Passive Samplers Pocis and Chemcatcher. *Environ. Sci. Technol.* 46 6759-6766.

Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends Anal. Chem.* 24, 845-868.

Vrana, B., Gerrit Schüürmann, G., 2002. Calibrating the Uptake Kinetics of Semipermeable Membrane Devices in Water: Impact of Hydrodynamics. *Environ. Sci. Technol.* 36, 290-296.

Vrana, B., Mills, G.A., Dominiak, E., Greenwood, R., 2006. Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environ. Pollut.* 142, 333-343.

Vrana, B., Mills, G.A., Kotterman, M., Leonards, P., Booij, K., Greenwood, R., 2007. Modelling and field application of the Chemcatcher passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environ. Pollut.* 145, 895-904.

Vrana, B., Popp, P., Paschke, A., Schüürmann, G., 2001. Membrane-enclosed sorptive coating. An integrative passive sampler for monitoring organic contaminants in water. *Analytical Chemistry* 73, 5191-5200.

Xing, B., Pignatello, J.J., 1997. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environmental Science and Technology* 3, 792-799.

Zhang, H., Davison, W., 1995. Performance characteristics of the technique of diffusion gradients in thin-films (DGT) for the measurement of trace metals in aqueous solution. *Anal. Chem.* 67, 3391-3400.