



HAL
open science

**Etude de l'échantillonnage intégratif passif pour
l'évaluation réglementaire de la qualité des milieux
aquatiques : application à la contamination en pesticides
et en éléments trace métalliques des bassins versants du
Trec et de l'Auvézère**

Gaëlle Poulhier

► **To cite this version:**

Gaëlle Poulhier. Etude de l'échantillonnage intégratif passif pour l'évaluation réglementaire de la qualité des milieux aquatiques : application à la contamination en pesticides et en éléments trace métalliques des bassins versants du Trec et de l'Auvézère. Ingénierie de l'environnement. Université de Limoges, 2014. Français. NNT : 2014LIMO0032 . tel-01144157

HAL Id: tel-01144157

<https://theses.hal.science/tel-01144157>

Submitted on 21 Apr 2015

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.

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Gay Lussac – Sciences pour l'Environnement

Groupe de Recherche Eau Sol Environnement (GRESE)

Irstea de Bordeaux (Equipe CARMA)

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Chimie environnementale

présentée et soutenue par

Gaëlle POULIER

le 5 Novembre 2014

Etude de l'échantillonnage intégratif passif pour l'évaluation réglementaire de la qualité des milieux aquatiques : application à la contamination en pesticides et en éléments trace métalliques des bassins versants du Trec et de l'Auvézère

Thèse dirigée par Gilles GUIBAUD et Nicolas MAZZELLA

JURY :

Michel Baudu – HDR, Université de Limoges (Président du jury)

Jean-Marie Mouchel – HDR, Université Pierre and Marie Curie (Rapporteur)

Patrick Mazellier – HDR, Université de Bordeaux (Rapporteur)

Ian J. Allan, Chercheur Sénior, Norwegian Institute for Water Research (NIVA) ((Examinateur)

Jean-Pierre Rebillard (Agence de l'Eau Adour-Garonne) (Examinateur)

Gilles Guibaud, HDR, Université de Limoges (Co-directeur de thèse)

Nicolas Mazzella, HDR, Irstea de Bordeaux (Co-directeur de thèse)

Adeline Charriau, Maître de Conférences, Université de Limoges (Co-directrice de thèse)

Sophie Lissalde, Ingénieure de recherche, Université de Limoges (Co-directrice de thèse)

Rémy Buzier, Maître de Conférences, Université de Limoges (Co-directeur de thèse)

Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu à Gilles Guibaud, Nicolas Mazzella, Sophie Lissalde, Adeline Charriau et Rémy Buzier pour avoir accepté de me confier ce travail de thèse. Gilles, merci pour ta confiance, pour le partage de ton expérience, pour tes recadrages. Sophie, merci pour ta patience, grâce à toi la petite agronome que j'étais a pu bénéficier d'une formation accélérée et de haut niveau en chimie analytique. Adeline, merci pour ta rigueur, tes conseils avisés, ta disponibilité sans faille. Nicolas, je n'ai pas de mots pour dire tout ce que tu m'as apporté au cours de trois ans en termes d'expérience, de savoir, de.... la liste est bien trop longue. Merci. Rémy, merci d'avoir partagé avec moi ton expérience sur les DGTs, et pour tes précieux conseils au cours de nombreux échanges scientifiques. A vous tous, merci. Cette thèse n'aurait pas été ce qu'elle est sans votre soutien constant. Votre complémentarité a fait la force de l'encadrement dont j'ai bénéficié.

Je tiens à remercier Michel Baudu et Daniel Poulain pour avoir accepté de m'accueillir au sein de leurs équipes respectives, GRESE et CARMA.

Merci à Patrick Mazellier et Jean-Marie Mouchel pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je remercie également Ian Allan et Jean-Pierre Rebillard pour avoir examiné ce manuscrit.

Je dois également remercier la Région Limousin et l'Agence de l'Eau Adour Garonne, qui ont financé ce travail.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Dominique Lagorce et Bruno Moine pour avoir partagé leurs connaissances et leur expérience du bassin versant limousin.

Un grand merci à l'équipe CARMA et au GRESE, pour m'avoir accueillie et intégrée à la vie du laboratoire.

Au GRESE je remercie, Patrice Fondanèche et Karine Clériès pour leur soutien technique et humain. Je n'aurais pu mener ce projet à terme sans votre aide. Je remercie aussi mes camarades thésard, Alex, Loïc, Sonda, Isabelle et Nejma pour les pauses café/déjeuner.

A l'Irstea, il serait impensable de ne pas remercier « les filles du labo » : Brigitte, Mélissa, Aurélie, Karine, ainsi que Sylvia, Sandra, Nathalie, Nina, Julie. Merci pour votre bonne humeur, vos encouragements, les discussions, les sorties, les fou rires, les stages de danse... Ces années n'auraient pas eu la même saveur sans vous. Merci à mon binôme de bureau Vincent pour ses conseils de « grand frère de thèse ». Merci à Kewin pour avoir été un super stagiaire. Merci à Seb pour les stats,

les Kinder et les pauses déjeuner. Merci aussi à Thibault. Merci à Guilherm pour son efficacité sur le terrain.

Un grand merci à mes parents, ma mère Francette, mon père Jacky et mon beau-père Edgard, à mon frère Stanley et à mon « double », ma sœur Wyllène. Même à 700 ou 9000 km de distance, vos encouragements et votre confiance en moi ont été précieux. Ils m'ont permis de me remotiver lors des petits « coups de mou ». Merci d'avoir fait de moi ce que je suis. Cette thèse, c'est aussi à vous que je la dois.

Enfin, merci à toi Jo. Pour avoir partagé les moments de joie (et y avoir contribué souvent) et les moments d'infortune. Pour avoir supporté le stress, la fatigue, la distance et mon caractère « difficile » sans une seule plainte. Ce titre de docteur, tu le mérites autant que moi. Du fond du cœur, merci !

Résumé

Parce qu'ils sont peu coûteux, faciles d'utilisation, et surtout très efficaces, les pesticides sont devenus une composante majeure de l'agriculture moderne et se sont imposés dans de nombreuses activités urbaines et domestiques. Ces molécules se retrouvent aujourd'hui dans tous les compartiments de l'environnement notamment dans les milieux aquatiques. Le suivi resserré des substances actives et de leurs résidus, présents dans l'environnement à des concentrations potentiellement dommageables pour les écosystèmes, apparaît aujourd'hui comme une nécessité. L'application de la Directive cadre sur l'eau, l'une des principales réglementations européenne ciblant les eaux, requiert des techniques d'échantillonnage et d'analyse performantes, alliant haute sensibilité, facilité de mise œuvre, coûts abordables, et surtout précision et fiabilité. Actuellement, la méthodologie employée consiste en des prélèvements ponctuels d'eau à pas de temps lâche (une fois par mois en général) suivi de l'analyse en laboratoire. Cette approche souffre d'un manque de représentativité temporelle, couplée à une sensibilité analytique souvent peu satisfaisante. Les techniques d'échantillonnage passif développées au cours des 20 dernières années pourraient être intégrées dans les réseaux de surveillance réglementaires afin de pallier ces manques, mais des questions subsistent encore quant à leur opérationnalité. Ces travaux de thèse visent à développer puis tester les échantillonneurs passifs sur le terrain afin de déterminer leur adéquation avec les exigences de la Directive cadre sur l'Eau, et le cas échéant, mettre en évidence les principaux verrous scientifiques résiduels. L'originalité de ce travail réside dans:

- la variété des outils évalués : trois échantillonneurs différents ont été étudiés (Le Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS), le Chemcatcher et le Diffusive Gradient in Thin film (DGT)). Les méthodes classiques de prélèvement ponctuels ont également été mise en œuvre.

- la variété des environnements étudiés : deux bassins versant très différents ont été considérés, l'un présentant une contamination en pesticides forte, l'autre une contamination modérée.

- La mise en œuvre des échantillonneurs passifs dans un réel contexte réglementaire, les cours d'eau choisis faisant l'objet d'un contrôle opérationnel. Les données acquises avec les échantillonneurs passifs ont ainsi pu être comparées avec les suivis de l'Agence de l'Eau.

Abstract

The intensive use of pesticides in agriculture and urban activities since the 1950s has led to diffuse contamination of environmental compartments (air, soil, water). The presence of these molecules can lead to toxic effects for biota. The implementation of the Water Framework Directive (WFD) requires the use of an efficient monitoring network, based on reliable sampling and analytical techniques. Nowadays, grab sampling followed by extraction of analytes and chromatographic analysis is the most widespread strategy because of its simplicity of implementation but it also has numerous drawbacks. The crux of the issue lies in the lack of temporal representativeness and the low analytical sensibility. An alternative strategy to overcome some of these problems could be the use of passive samplers. This contribution aims at discuss about the possible application of passive samplers in regulatory monitoring programs. The originality of this work lies in :

The variety of tested devices: three different samplers was studied (The Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS), the Chemcatcher and the Diffusive Gradient in Thin Film (DGT). Conventional grab sampling strategies were also evaluated.

The variety of studied environments: two very different watersheds were selected. The first one presented a high level of contamination; the second had a low contamination in pesticides.

The implementation of passive samplers in a real regulatory context, as the selected streams were monitored by the Water Agency for operational control. Data from the Water Agency could therefore be compared with passive sampler data.

Sommaire

INTRODUCTION	17
OBJECTIFS DES TRAVAUX.....	23
CHAPITRE 1 : GENERALITES	25
1.1 LES PESTICIDES DANS L'ENVIRONNEMENT.....	27
1.1.1 Familles, modes d'action et usages.....	27
1.1.2 Les phénomènes de dispersion.....	31
1.1.3 Impact des pesticides sur les écosystèmes et évaluation du risque.....	35
1.1.4 Etat des lieux de la contamination des eaux douces.....	38
1.2 LA REGLEMENTATION : DIRECTIVE CADRE SUR L'EAU (EU, 2000)	40
1.2.1 Les contrôles de surveillance.....	41
1.2.2 Les contrôles opérationnels.....	41
1.2.3 Les contrôles d'enquête.....	42
1.3 L'ECHANTILLONNAGE ACTIF (OU CONVENTIONNEL)	42
1.4 L'ECHANTILLONNAGE PASSIF	43
1.4.1 Histoire et Théorie.....	43
1.4.2 Caractéristiques du POCIS.....	47
1.4.3 Caractéristiques du Chemcatcher.....	47
1.4.4 Caractéristiques du DGT.....	48
1.4.5 Fraction échantillonnée.....	49
1.4.6 Influence des facteurs environnementaux sur l'échantillonnage.....	51
1.4.7 Méthodes de correction du biais lié à la variation des facteurs environnementaux.....	53
CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES	57
2.1 SITES ETUDIES	59
2.1.1 Le PAT du Trec-Canaule.....	60
2.1.2 Le PAT de l'Auvézère	63
2.2 SELECTION DES MOLECULES ETUDIEES	64
2.3 PREPARATION DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS.....	67
2.3.1 POCIS.....	67
2.3.2 Chemcatcher	68
2.3.3 DGT.....	71
2.4 ETALONNAGE DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS.....	73
2.4.1 Détermination des constantes cinétiques d'accumulation et de désorption : POCIS et Chemcatcher	73
2.4.2 Détermination des coefficients de diffusion : DGT.....	75
2.5 EXPOSITION DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS SUR LE TERRAIN ET PRELEVEMENTS PONCTUELS D'EAU	76
2.5.1 Conditions de déploiement.....	76

2.5.2	<i>Plan d'échantillonnage</i>	77
2.6	TECHNIQUES ANALYTIQUES	81
2.6.1	<i>Principes généraux</i>	81
2.6.2	<i>Méthode instrumentale HPLC-ESI-MS/MS</i>	81
2.6.3	<i>Méthode instrumentale GC-MS/MS</i>	84
2.6.4	<i>Méthodes instrumentales ICP-MS et SAA-FG</i>	86
2.6.5	<i>Extraction en phase solide (cartouche Chromabond HR-X) des pesticides polaires neutres dans les eaux et analyse LC-ESI-MS/MS</i>	86
2.6.6	<i>Validation selon la norme AFNOR NF T90 210 (2009) d'une méthode d'analyse des pesticides hydrophobes dans les eaux par extraction sur Empore disque C₁₈ et analyse GC-MS MS</i>	89
2.6.7	<i>Validation selon la norme AFNOR NF T90 210 (2009) d'une méthode d'analyse des pesticides dans les matières en suspension par ASE et analyse LC-ESI-MS/MS</i>	93
2.7	CONCLUSION PARTIELLE	97
CHAPITRE 3 : ETALONNAGE DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS EN LABORATOIRE		99
3.1	AVANT-PROPOS.....	101
3.2	CALIBRATION DU POCIS EN LABORATOIRE ET DETERMINATION DES R _s	103
3.3	PUBLICATION 1 "CALIBRATION OF THE CHEMCATCHER PASSIVE SAMPLER AND PROPOSITION OF A NOVEL MODEL FOR ESTIMATING SAMPLING RATES OF HYDROPHOBIC PESTICIDES"	107
3.4	CONCLUSION PARTIELLE	125
CHAPITRE 4 : VALIDATION DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS SUR LE TERRAIN.....		127
4.1	AVANT-PROPOS.....	129
4.2	CORRECTION DU BIAIS ENVIRONNEMENTAL : EVALUATION DES DEMARCHES PRC ET ETALONNAGE <i>IN SITU</i> POUR LE POCIS	131
4.2.1	<i>Evaluation de la démarche PRC</i>	131
4.2.2	<i>Evaluation de la démarche « étalonnage in situ »</i>	137
4.3	PUBLICATION 2 "CAN POCIS BE USED IN WATER FRAMEWORK DIRECTIVE (2000/60/EC) MONITORING NETWORKS?" A STUDY FOCUSING ON PESTICIDES IN A FRENCH AGRICULTURAL WATERSHED.....	141
4.4	PUBLICATION 3 "DGT-LABILE AS, CD, CU AND NI MONITORING IN FRESHWATER: TOWARD A FRAMEWORK FOR INTERPRETATION OF IN SITU DEPLOYMENT"	169
4.5	CONCLUSION PARTIELLE	187
CHAPITRE 5 : MISE EN ŒUVRE DU POCIS POUR LE SUIVI DE LA CONTAMINATION EN PESTICIDES DES BASSINS VERSANTS DU TREC ET DE L'AUVEZERE		189
5.1	ETUDE D'UN ENVIRONNEMENT PRESENTANT UN FORT NIVEAU DE CONTAMINATION : PAT DU TREC-CANAULE .	191
5.1.1	<i>Aspect quantitatif : Evolution des concentrations en pesticides estimées par le POCIS</i> ...	192
5.1.2	<i>Aspect qualitatif : fréquence d'apparition des molécules détectées avec les POCIS</i>	195

5.2	PUBLICATION 4 “ESTIMATES OF PESTICIDE CONCENTRATIONS AND FLUXES IN TWO RIVERS OF AN EXTENSIVE FRENCH MULTI-AGRICULTURAL WATERSHED: APPLICATION OF THE PASSIVE SAMPLING STRATEGY”	201
5.3	CONCLUSION PARTIELLE	223
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	225
	REFERENCES	233
	ANNEXES	243
ANNEXE 1.	PUBLICATION N°5: OVERVIEW OF THE CHEMCATCHER FOR THE PASSIVE SAMPLING OF VARIOUS POLLUTANTS IN AQUATIC ENVIRONMENTS. PART A- PRINCIPLES, CALIBRATION, PREPARATION AND ANALYSIS OF THE SAMPLER.....	245
ANNEXE 2.	PUBLICATION N°6: OVERVIEW OF THE CHEMCATCHER FOR THE PASSIVE SAMPLING OF VARIOUS POLLUTANTS IN AQUATIC ENVIRONMENTS. PART B – FIELD HANDLING AND ENVIRONMENTAL APPLICATIONS FOR THE MONITORING OF POLLUTANTS AND THEIR BIOLOGICAL EFFECTS	275
ANNEXE 3.	PHOTOGRAPHIES DES SITES ETUDIES.....	297
ANNEXE 4.	VALORISATIONS	301

Liste des figures

FIGURE 1 CHRONOLOGIE D'APPARITION DES DIFFERENTES FAMILLES DE PESTICIDES (EN GRIS, SUBSTANCE ACTIVE REPRESENTATIVE DE LA FAMILLE)	29
FIGURE 2 ÉVOLUTION DE LA CONSOMMATION EN PRODUITS PHYTOSANITAIRES OU BIOCIDES EN FRANCE (UIPP, 2012)	31
FIGURE 3 MODES DE PROPAGATION ET DEVENIR DES PESTICIDES DANS L'ENVIRONNEMENT (LISSALDE, 2010)	33
FIGURE 4 LES PESTICIDES LES PLUS QUANTIFIES DANS LES COURS D'EAU EN FRANCE METROPOLITAINE EN 2011 (SOES, 2013)	39
FIGURE 5 LES PESTICIDES LES PLUS QUANTIFIES DANS LES EAUX SOUTERRAINES DE FRANCE METROPOLITAINE EN 2011 (SOES, 2013)	40
FIGURE 6 VISUALISATION DES DIFFERENTS MODES D'ECHANTILLONNAGE. L'AXE DES ABCISSES CORRESPOND AU TEMPS, Q REPRESENT LE DEBIT ET V_{ech} EST LE VOLUME ECHANTILLONNE (ADAPTE DE ORT ET AL. (2010A)).	43
FIGURE 7 DOMAINES D'APPLICATION DES PRINCIPAUX ECHANTILLONNEURS PASSIFS (EN BLEU) ET GAMME DE POLARITE DE QUELQUES FAMILLES DE CONTAMINANTS ORGANIQUES (EN GRIS). HAP : HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES, PPCP : PHARMACEUTICAL AND PERSONAL CARE PRODUCTS, PCB : POLYCHLOROBYPHENYLS. APPLICABILITE DU DIFFUSIVE GRADIENT IN THIN FILM (DGT) SPECIFIEE.	44
FIGURE 8 DIFFUSION DANS LES DIFFERENTS COMPARTIMENTS D'UN ECHANTILLONNEUR PASSIF (MAZZELLA ET AL., 2011).....	45
FIGURE 9 CINETIQUE D'ACCUMULATION DES CONTAMINANTS DANS UN ECHANTILLONNEUR PASSIF (VRANA ET AL., 2005B).....	46
FIGURE 10 SCHEMA ET PHOTO D'UN POCIS.....	47
FIGURE 11 PHOTO ET SCHEMA D'UN CHEMCATCHER	48
FIGURE 12 SCHEMA ET PHOTO D'UN DGT	49
FIGURE 13 SEUIL DE COUPURE DE DIFFERENTS ECHANTILLONNEURS INTEGRATIFS. LE SCHEMA PRESENTE LES SEUILS DE COUPURE THEORIQUES DE DIFFERENTS OUTILS D'ECHANTILLONNAGE PASSIF (NM) AINSI QUE LES SEUILS DE FRACTIONNEMENT (DIAMETRE DE PORES DE LA MEMBRANE QUI ENGLOBE LA PHASE ADSORBANTE) DES DIFFERENTS COMPARTIMENTS DE L'ENVIRONNEMENT (DISSOUS, COLLOÏDES ET MATIERES EN SUSPENSION) (VRANA ET AL., 2005B; ALLAN ET AL., 2006; LARDY-FONTAN. ET LALERE., 2010).	50
FIGURE 14 LOCALISATION GEOGRAPHIQUE DU PAT DU TREC-CANAULE ET DES SITES ETUDIES (ETOILES JAUNES), ET OCCUPATION DES SOLS (CHAMBRE D'AGRICULTURE DU LOT ET GARONNE, 2009).....	60
FIGURE 15 LOCALISATION GEOGRAPHIQUE DU PAT DE L'AUVEZERE ET DES SITES ETUDIES (ETOILES JAUNES), ET OCCUPATION DES SOLS (CHAMBRE D'AGRICULTURE DE LA CORREZE, 2006).....	63
FIGURE 16 DOPAGE DE DISQUE EMPORE C_{18} MAINTENUS PAR « HOLDERS » SUR UN DISPOSITIF VISIPREP.....	68
FIGURE 17 RENDEMENTS DE DOPAGE DU DISQUE EMPORE C_{18} (VOLUME 250 ML)	69
FIGURE 18 RENDEMENTS DE DOPAGE DU DISQUE EMPORE C_{18} (VOLUME 100 ML)	70
FIGURE 19 MONTAGE D'UN CHEMCATCHER.....	70
FIGURE 20 SCHEMA DU DISPOSITIF UTILISE POUR LA CALIBRATION DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS	74
FIGURE 21 SCHEMA DU DISPOSITIF UTILISE POUR LA DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DES ELEMENTS TRACE DANS LE DGT.....	76

FIGURE 22 CAGETTES PRETES A ETRE POSEES SUR LE TERRAIN. LES POCIS SONT POSITIONNES FACE AU COURANT TANDIS QUE LES DGTS (SUR LE COTE DE LA CAGETTE) SONT PLACES DANS LE SENS PARRALLELE AU COURANT. LES CHEMCATCHER SONT A L'INTERIEUR DE LA CAGETTE	77
FIGURE 23 DROITE D'ETALONNAGE DE LA METHODE DE MESURE	90
FIGURE 24 DETERMINATION THEORIQUE DE LA SPECIFICITE D'UNE METHODE D'ANALYSE	92
FIGURE 25 CINETIQUES D'ACCUMULATION DE LA DIA, DU METHOMYL ET DE L'IMIDACLOPRIDE OBTENUES LORS DE LA CALIBRATION AU LABORATOIRE DU POCIS	103
FIGURE 26 CINETIQUE DE DESORPTION DE LA DIA D5 OBTENUE LORS DE LA CALIBRATION AU LABORATOIRE DU POCIS.....	105
FIGURE 27 CONSTANTES CINETIQUES D'ACCUMULATION OBTENUES POUR LE POCIS PAR LISSALDE ET AL (2011) ET AU COURS DE LA PRESENTE ETUDE APRES APPLICATION D'UN FACTEUR DE CORRECTION (K_{ij} CORRIGE).....	105
FIGURE 28 COMPARAISON ENTRE LES CONCENTRATIONS MESUREES DANS L'EAU DU PRELEVEUR AUTOMATIQUE ET DANS LES PRELEVEMENTS PONCTUELS HEBDOMADAIRES (CONCENTRATIONS DE REFERENCE) ET LES CONCENTRATIONS MESUREES GRACE AU POCIS ET CALCULEES AVEC LES K_{ij} LABO (C POCIS), LES K_{ij} CORRIGES AVEC LE PRC (C POCIS) OU LES K_{ij} MESURES <i>IN SITU</i> . 135	135
FIGURE 29 COMPARAISON DES CONSTANTES CINETIQUES D'ACCUMULATION OBTENUES POUR LE POCIS LORS DE LA CALIBRATION EN LABORATOIRE (K_{ij} LABO) NET LORS DE L'ETALONNAGE <i>IN SITU</i> (K_{ij} <i>IN SITU</i>).....	138
FIGURE 30 PRECIPITATIONS, DEBIT ET CONCENTRATIONS EN PESTICIDES (POCIS) MESUREES SUR LE PAT DU TREC EN 2012	192
FIGURE 31 FREQUENCES DE DETECTION (%), CONCENTRATIONS MAXIMALES ($\mu\text{G/L}$) ET CONCENTRATIONS MOYENNES EN PESTICIDES MESUREES SUR LE TREC (A), LE MANET (B) ET LA CANAULE (C) EN 2012 (LIMITE DE QUANTIFICATION COMPRISE ENTRE 2 ET 6 $\mu\text{G L}^{-1}$)	196
FIGURE 32 EVOLUTION DES CONCENTRATIONS INTEGREES (A) ET DES RAPPORTS DEA/ATRAZINE ET DIA/ATRAZINE (B) MESURES SUR LE TREC EN 2012.....	198

Liste des Tableaux

TABLEAU 1 LISTE ET PROPRIETES DES PESTICIDES ORGANIQUES ETUDIES (SUBSTANCES PRIORITAIRES DCE EN BLEU).....	66
TABLEAU 2 PARAMETRES FIXES LORS DE LA CALIBRATION AU LABORATOIRE DU POCIS.....	74
TABLEAU 3 PARAMETRES ENREGISTRES LORS DE LA CALIBRATION <i>IN SITU</i> DU POCIS.....	75
TABLEAU 4 PARAMETRES UTILISES LORS DE LA CALIBRATION AU LABORATOIRE DES CHEMCATCHERS.....	75
TABLEAU 5 PLAN D'ECHANTILLONNAGE REALISE SUR LE BASSIN VERSANT DU TREC-CANAULE EN 2012, 2013 ET 2014	79
TABLEAU 6 PLAN D'ECHANTILLONNAGE REALISE SUR LE BASSIN VERSANT DE L'AUVEZERE EN 2012 ET 2013	80
TABLEAU 7 CONDITIONS DE GRADIENT UTILISEES EN CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE	82
TABLEAU 8 PARAMETRES DE DETECTION DES PESTICIDES EN CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE (DP, DECLUSTERING POTENTIAL ; EC, ENERGIE DE COLLISION, CXP, CELL EXIT POTENTIAL). ETALONS INTERNES EN GRIS, TRACEURS EN BLEU ET PRC EN VERT.....	83
TABLEAU 9 RAMPE DE TEMPERATURE POUR L'ANALYSE DES PESTICIDES EN CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE	84
TABLEAU 10 PARAMETRES DE MASSE DES PESTICIDES ET HAP ANALYSES EN CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE (PRCS EN VERT, ETALONS INTERNES EN GRIS).....	85
TABLEAU 11 RENDEMENTS D'EXTRACTION MOYENS ET COEFFICIENTS DE VARIATION (% CV) OBTENUS AVEC UNE CARTOUCHE CHROMABOND HR-X POUR LES PESTICIDES POLAIRES NEUTRES	88

TABLEAU 12 PARAMETRES DE VALIDATION DE LA METHODE D'ANALYSE DES PESTICIDES HYDROPHOBES DANS LES EAUX (EN GRISE, MOLECULES NON VALIDEES ET PARAMETRES DECLASSANTS).....	91
TABLEAU 13 PARAMETRES DE LA METHODE ASE DES PESTICIDES DANS LES MES	94
TABLEAU 14 PARAMETRES DE VALIDATION DE LA METHODE D'ANALYSE DES PESTICIDES POLAIRES NEUTRES DANS LES MATIERES EN SUSPENSION PAR HPLC-ESI/MS/MS (EN GRISE, MOLECULES NON VALIDEES OU EXCLUES ET PARAMETRES DECLASSANTS)	96
TABLEAU 15 CONSTANTES CINETIQUES D'ACCUMULATION (K_u) ET TAUX D'ECHANTILLONNAGE (R_s) OBTENUS POUR LES PESTICIDES DANS LE POCIS SUITE A LA CALIBRATION AU LABORATOIRE	104
TABLEAU 16 POURCENTAGES D'EQUIVALENCE ENTRE LES CONCENTRATIONS MESUREES DANS L'EAU DU PRELEVEUR AUTOMATIQUE (CONCENTRATION DE REFERENCE) ET LES CONCENTRATIONS MESUREES GRACE AU POCIS ET CALCULEES AVEC LES K_u LABO (C POCIS), OU LES K_u CORRIGES AVEC LE PRC (C POCIS PRC) EN 2012.....	132
TABLEAU 17 POURCENTAGES D'EQUIVALENCE ENTRE LES CONCENTRATIONS MESUREES DANS L'EAU DU PRELEVEUR AUTOMATIQUE (CONCENTRATION DE REFERENCE) ET LES CONCENTRATIONS MESUREES GRACE AU POCIS ET CALCULEES AVEC LES K_u LABO (C POCIS), OU LES K_u CORRIGES AVEC LE PRC (C POCIS PRC) EN 2013.....	134
TABLEAU 18 POURCENTAGES D'EQUIVALENCE ENTRE LES CONCENTRATIONS MESUREES DANS L'EAU DU PRELEVEUR AUTOMATIQUE (CONCENTRATION DE REFERENCE) ET LES CONCENTRATIONS MESUREES GRACE AU POCIS ET CALCULEES AVEC LES K_u <i>IN SITU</i> (C POCIS <i>IN SITU</i>) EN 2013.....	138

Liste des abréviations

AEAG : Agence de l'Eau Adour Garonne

AFNOR : Agence Française de Normalisation

AMPA: Acide aminométhylphosphonique

ASE: Accelerated pressurized Solvent Extraction

CE : Energie de Collision

CT : Contrat Territorial

CV : Coefficient de Variation

CXP : Cell Exit Potential

D : Coefficient de Diffusion

DAR : Rapport DEA/Atrazine

DCE : Directive Cadre sur l'Eau

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

DCPU: 3,4 Dichlorophényl-méthyl-urée

DDT: Dichlorodiphényltrichloroéthane

DEA: Déséthylatrazine

DEDIA : Déisopropyl-déséthyl-atrazine

DET: Déséthylterbutylazine

DGT : Gradient de Diffusion en couche mince

DIA: Déisoprpopylatrazine

DIREN : Direction régionale de l'Environnement

DOM: Département d'Outre-Mer

DP: Decleustering Potential

DT50: Temps de demie-vie

EFSA: European Food Safety Authority

GC-MS/MS: Gas Chromatography / Tandem Mass Spectrometry

HAP: Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

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

ICP-MS : Inductive Coupled Plasma / Mass Spectrometry

IFEN : Institut Français de l'Environnement

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

IPPU: 1-(4-isopropyl phenyl) urea

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

LDPE: Low Density Polyethylene

LQ: Limite de Quantification
MAEt: Mesure Agro-Environnementale territorialisée
MES : Matières en Suspension
MESCO : Membrane-Enclosed Sorptive Coating sampler
NQE : Norme de Qualité Environnementale
NQE-CMA : Norme de Qualité Environnementale – Concentration Maximale Admissible
NQE-MA : Norme de Qualité Environnementale – Moyenne Annuelle
PAT: Plan d’Action Territorial
PCB: Polychlorobiphényle
PEC: Predicted Exposure Concentration
PNEC: Predicted No Effect Concentration
POCIS: Polar Organic Chemical Integrative Sampler
PPCP: Pharmaceutical and Personal Care Product
PRC: Composé de Performance et de Référence
PTFE: Polytetrafluoroéthylène
PVE: Plan Végétal Environnement
RCS: Réseau de Contrôle et de Surveillance
R_s: Taux d’échantillonnage
SAA-FG : Spectrométrie d’Absorption Atomique à Four en Graphite
SAU : Surface Agricole Utile
SOEs: Service de l’Observatoire et des Statistiques
SPE: Solid Phase Extraction
SPMD: Semi Permeable Membrane Device
SR: Silicone Rubber
SRM : Selective Reaction Monitoring
S_w: Solubilité dans l’eau
TEMED: Tétraméthyléthylènediamine
TWAC : Time Weighted Average Concentration
UE : Union Européenne
UIPP : Union des Industriels de la Protection des Plantes

Introduction

Au lendemain de la seconde guerre mondiale, la France peinait à assurer son autosuffisance alimentaire. Soixante-dix ans plus tard, elle est le premier producteur européen de produits agricoles et représente 18 % de la production de l'Union Européenne (UE) à vingt-sept (Ministère de l'agriculture de l'agroalimentaire et de la forêt, 2012). Cette évolution majeure a pu être réalisée grâce à la généralisation de pratiques culturales qui ont profondément transformé le monde agricole.

Les propriétés antifongiques et insecticides des composés minéraux comme le soufre, le cuivre et l'arsenic sont connues depuis longtemps (Calvet et al., 2005) et ont été utilisées depuis l'antiquité par les Grecs, puis les Romains pour lutter contre les ravageurs des cultures. Mais les recherches sur les armes chimiques réalisées au cours de la Première, puis de la Seconde Guerre Mondiale ont fait grandement progresser les connaissances dans le domaine de la chimie organique de synthèse. Tirant profit de ces avancées, de nouveaux composés organiques tels que les organochlorés et les organophosphorés ont été mis au point, et ont peu à peu remplacé les pesticides minéraux. Parce qu'ils sont souvent peu coûteux, faciles d'utilisation, et surtout très efficaces, les pesticides se sont imposés dans la plupart des pratiques agricoles et sont devenus une composante majeure de l'agriculture moderne. Ainsi, de 1945 à 1985 la consommation mondiale de pesticides a doublé tous les dix ans (Gatignol et Etienne, 2010), et s'est accompagnée d'une hausse continue des rendements agricoles. Bien que la lutte contre les ravageurs des cultures soit l'usage le plus connu des pesticides, il faut noter que cette pratique s'est généralisée dans bien d'autres domaines. Sur les aspects sanitaires, certains insecticides ont par exemple été largement utilisés pour lutter contre le moustique, vecteur de maladies telles que la malaria ou la dengue. Dans les habitations, les campagnes de dératisation et de désinsectisation font également appel à des produits phytosanitaires, de même que l'usage ponctuel par les particuliers, dans les jardins ou en intérieur. D'autre part, l'urbanisation croissante des villes appelle à un entretien régulier d'espaces tels que les voies routières, les voies ferrées, les aérodromes, etc., impliquant l'emploi d'herbicides (Gatignol et Etienne, 2010).

Toutefois, l'utilisation des produits phytosanitaires est de plus en plus remise en question. Pendant cinquante ans, les conséquences de leur usage sur l'environnement ont été largement ignorées ou sous-évaluées, mais l'apparition de phénomènes de résistance chez les organismes ciblés, et la mise en évidence de perturbations des systèmes endocrinien et nerveux chez l'animal sont autant de signaux d'alarme quant à l'usage systématique et répété des pesticides (Caquet et Ramade, 1995). A la fin des années 1980, les gouvernements prennent conscience que la dispersion des pesticides dans différents compartiments de l'environnement (eaux, sols, air ...) peut devenir préoccupante pour la qualité des milieux et la santé humaine. À la demande du ministère chargé de l'environnement, le Service de l'Observatoire et des Statistiques (SOeS, anciennement IFEN Institut

Français de l'Environnement) a réalisé, en 1998, le premier état national relatif à la présence de pesticides dans les eaux. Ce premier bilan, établissait sans conteste la présence de pesticides dans les eaux françaises à des niveaux de concentrations potentiellement dommageables pour les écosystèmes et la santé humaine (IFEN, 2000). Le suivi resserré des substances actives et de leurs résidus dans l'environnement apparaît dès lors comme une nécessité. Au niveau européen, l'application de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), adoptée en 2000, oblige les états membres à atteindre ou maintenir un bon état biologique et chimique pour toutes les masses d'eau d'ici 2015. Dans ce contexte, il a été établi une liste de 45 substances chimiques prioritaires, parmi lesquelles on dénombre 18 pesticides. Ces substances, ainsi que certains produits de leur dégradation, font l'objet d'une attention particulière en matière de suivi des contaminations. Actuellement, le réseau de contrôle et de surveillance mis en place par les Agences de l'Eau consiste en 4 à 12 échantillons d'eau prélevés et analysés annuellement, à des dates fixées à l'avance (environ tous les trois mois pour un échantillonnage de 4 prélèvements). Ce mode d'échantillonnage pose la question de la représentativité des données récoltées. En effet, le niveau de contamination d'un cours d'eau peut varier de façon brutale et imprévisible, par exemple après une crue, ou lorsque les applications ont lieu juste avant un épisode pluvieux (favorisant les phénomènes de ruissellement et le transport des polluants vers les milieux aquatiques). De tels pics de contamination des milieux aquatiques passent souvent inaperçus dans les réseaux de mesures, qui ne délivrent donc qu'une image partielle de la qualité réelle du milieu. De plus, l'échantillonnage ponctuel nécessite souvent de prélever et de traiter de gros volumes d'eau (en fonction des contaminants), afin d'extraire des quantités suffisantes d'analytes et ainsi atteindre des limites de détection satisfaisantes. C'est un enjeu d'autant plus important que les nouvelles molécules phytosanitaires s'utilisent à des doses beaucoup plus faibles qu'auparavant (1000 g/ha/an pour l'atrazine contre 15 g/ha/an pour le prosulfuron par exemple). La sensibilité analytique dépend en grande partie du mode de préparation des échantillons (filtrations, extractions, pré-concentration, etc) et des performances instrumentales des appareils utilisés. Pour les pesticides, les laboratoires développent généralement des méthodes multirésidus, tant au niveau de la préparation que de l'analyse (en chromatographie liquide ou gazeuse). Cela aboutit le plus souvent à un compromis pour certains composés "délicats", car la mise au point de méthodes spécifiques (par exemple pour le glyphosate et ses métabolites), bien que préférable, engendre des coûts et des moyens supplémentaires prohibitifs pour un laboratoire d'analyses de routine. Par ailleurs, le transport et la conservation d'échantillons d'eau peut poser des problèmes d'intégrité (dégradation des analytes au cours du transport et du stockage), notamment lorsque la distance entre le lieu de prélèvement et le laboratoire est grande (cas spécifique des départements d'Outre-Mer (DOM)). Dans ce contexte, le développement croissant des techniques d'échantillonnage passif au cours des deux dernières décennies laisse envisager un moyen plus fiable

et plus efficace pour le suivi de la qualité des milieux aquatiques, pour un coût et des moyens logistiques équivalents.

Les principes théoriques et les modèles descriptifs de l'échantillonnage intégratif passif ont été largement développés dans la littérature (Huckins et al, 1993; Alvarez et al, 2004; Stuer - Lauridsen, 2005; Vrana et al, 2005). Pour simplifier, un échantillonneur passif est généralement constitué d'une phase réceptrice (solide ou liquide) présentant une grande affinité pour les molécules d'intérêt, et séparée du milieu par une membrane. Les échantillonneurs passifs peuvent être exposés dans le milieu étudié de plusieurs heures à plusieurs semaines, permettant ainsi l'accumulation et la pré-concentration des analytes à l'intérieur de la phase réceptrice. L'analyse de la quantité d'analytes piégée dans l'échantillonneur permet de calculer une concentration moyenne pondérée dans le temps (TWAC) pour la molécule considérée, à condition que les constantes cinétiques d'échantillonnage (taux d'échantillonnage (R_s) ou coefficient de diffusion (D)) des analytes soient connues.

Plusieurs échantillonneurs passifs ont été développés au cours des vingt dernières années. On peut citer par exemple les membranes semi-perméables (SPMD) ou Chemcatcher® pour les composés hydrophobes, ou le Gradient de Diffusion en couche mince (DGT) pour les métaux et métalloïdes (Huckins et al., 1993; Davison et Zhang, 1994; Zhang et Davison, 1995; Kingston et al., 2000). Le Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS), dédié aux composés neutres moyennement polaires a été développé plus récemment (Alvarez et al., 2004). Les caractéristiques des échantillonneurs passifs (pré-concentration des analytes *in situ* et obtention d'une TWAC permettent de détecter des composés à des concentrations plus faibles que dans les échantillons ponctuels, et de réduire le risque de manquer des pics possibles de contaminants. Ces caractéristiques pourraient être très utiles dans les réseaux de surveillance de la DCE, pour améliorer la fiabilité des données recueillies.

Objectifs des travaux

Au cours des dernières décennies, les échantillonneurs passifs sont apparus comme un moyen de résoudre certaines des contraintes liées à l'échantillonnage ponctuel. Leurs performances en termes de sensibilité (baisse des limites de détection) et de représentativité temporelle (obtention d'une concentration moyenne pondérée dans le temps) en font un outil de choix pour l'analyse des contaminants en général, et des pesticides en particulier, dans les milieux aquatiques. Toutefois, leur utilisation n'est toujours pas autorisée dans les réseaux réglementaires, notamment dans le cadre de la DCE, l'une des principales réglementations ciblant les eaux. Ce paradoxe s'explique en partie par la méconnaissance de certaines caractéristiques et processus entourant l'échantillonnage passif.

L'objectif principal de cette thèse est donc de définir le domaine d'application des échantillonneurs passifs POCIS, Chemcatchers et DGT, et de vérifier leur validité pour la surveillance réglementaire de la qualité de l'eau.

De cet objectif principal découlent plusieurs questions :

Quel est le degré de fiabilité des échantillonneurs passifs ? Quelle incertitude associer aux données ? L'une des principales limitations des échantillonneurs passifs réside dans l'influence des conditions environnementales sur la mesure. Les méthodologies couramment employées pour corriger ce biais (approche PRC et étalonnage *in situ*) permettent-elles d'améliorer la justesse des concentrations obtenues ?

Les Normes de Qualité Environnementales (NQE) définies dans la DCE pour les substances prioritaires sont établies pour la fraction totale (particulaire et dissoute) des contaminants. Quelle est exactement la fraction échantillonnée par les échantillonneurs passifs ? La comparaison des concentrations obtenues avec ces échantillonneurs avec les NQE est-elle possible (contrôle de surveillance) ?

Les échantillonneurs passifs sont-ils adaptés à une grande diversité d'environnements (cours d'eau faiblement ou fortement contaminé, petits ou grands bassins versants,) ?

Pour les gestionnaires de milieux aquatiques, qu'apportent les échantillonneurs passifs comme informations supplémentaires sur la connaissance des bassins versants ?

Pour répondre à ces questions, le manuscrit a été découpé en cinq grandes parties :

Le chapitre 1 consiste en une bibliographie générale, apportant des éléments de contexte nécessaires à la compréhension des travaux réalisés dans le cadre cette thèse. Les problématiques environnementales liées à l'utilisation des pesticides et à leur dispersion y sont abordées, ainsi que les aspects réglementaires de la surveillance des cours d'eau. Enfin, les différentes techniques d'échantillonnages sont présentées, avec un focus sur l'échantillonnage passif et les caractéristiques des outils spécifiquement étudiés au cours de ces travaux.

Le chapitre 2 est consacré à la description des développements analytiques réalisés pour le dosage des pesticides, sur une grande variété de matrices (eau filtrée, matières en suspension et sédiments, extraits d'échantillonneurs passifs). Les dispositifs utilisés pour l'étalonnage des échantillonneurs POCIS, Chemcatcher et DGT y sont également décrits.

Le chapitre 3 présente les résultats obtenus suite à la calibration du POCIS et du Chemcatcher. Pour ce dernier, les résultats sont présentés sous la forme d'une publication.

Le Chapitre 4 est consacré aux résultats issus de la validation des échantillonneurs passifs sur le terrain. La question de l'influence des conditions environnementales sur la justesse des données délivrées y est abordée, ainsi que celle de la fraction échantillonnée. Les principaux résultats concernant les outils DGT et POCIS sont présentés sous la forme de deux publications scientifiques.

Enfin, le Chapitre 5 concerne la mise en œuvre du POCIS sur le terrain, pour le suivi de la contamination en pesticides de deux bassins versants ruraux très différents en termes de contexte agricole: le Trec-Canaule (Lot-et-Garonne) et l'Auvézère (Corrèze).

Chapitre 1 : Généralités

1.1 Les pesticides dans l'environnement

Le mot « pesticide » est un terme générique qui englobe les produits phytopharmaceutiques (ou phytosanitaires) et les produits biocides. Les produits phytosanitaires sont régis par le règlement d'exécution (CE) n° 1107/2009 de l'Union Européenne (EU, 2009), qui en donne la définition suivante : il s'agit des produits destinés à :

- protéger les végétaux ou les produits végétaux contre tous les organismes nuisibles ou prévenir l'action de ceux-ci,
- exercer une action sur les processus vitaux des végétaux, assurer la conservation des produits végétaux,
- détruire les végétaux ou les parties de végétaux indésirables,
- freiner ou prévenir une croissance indésirable des végétaux.

Les produits biocides sont régis par la directive européenne 98/8/CE (EU, 1998), qui les définit comme l'ensemble des substances destinées « à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre de toute autre manière, par une action chimique ou biologique ». Cette directive a été instituée pour pallier l'absence de réglementation vis-à-vis des pesticides à usage non agricole.

Le terme pesticide regroupe donc les substances chimiques destinées à repousser, détruire ou combattre les ravageurs et les espèces indésirables de plantes ou d'animaux causant des dommages aux denrées alimentaires, aux produits agricoles, au bois et aux produits ligneux. Les pesticides sont utilisés aussi bien en agriculture que dans d'autres secteurs tels que le milieu hospitalier, la gestion des espaces urbains, l'entretien des voies ferrées, ou dans les jardins domestiques. Il faut distinguer les substances actives (responsables de l'effet létal ou protecteur du pesticide), des adjuvants ajoutés dans les formulations commerciales pour améliorer l'efficacité du produit, par exemple en facilitant l'accroche sur les surfaces foliaires (adhésif), ou la pénétration dans les tissus végétaux. Les formulations commerciales peuvent ainsi combiner une ou plusieurs matières actives en association avec différents adjuvants. Une fois appliquées, la plupart des substances actives (et des adjuvants) subissent des phénomènes de dégradation qui aboutissent à la formation de molécules appelées métabolites. Dans la suite du chapitre, le terme pesticide désignera indifféremment les substances actives et leurs produits de dégradation.

1.1.1 Familles, modes d'action et usages

Les pesticides présentent une très grande diversité de caractéristiques chimiques, structurales et fonctionnelles, qui rend toute tentative de classification particulièrement complexe. On peut néanmoins les distinguer en fonction du type d'organisme ciblé. On parle ainsi d'herbicide, de

fongicide ou d'insecticide, qui sont les familles les plus représentées. Certains pesticides sont spécifiquement acaricides, nématicides ou algicides par exemple, mais font l'objet d'un usage beaucoup plus restreint que les trois groupes précédemment cités. Une autre nomenclature très répandue inspirée de l'IUPAC (Union internationale de chimie pure et appliquée) est basée sur la structure chimique des molécules. Quelques familles parmi les plus connues sont listées ci-dessous, suivant l'ordre chronologique d'apparition :

Les organochlorés : ce sont des composés incluant un atome de chlore (chlordane, aldrine, endosulfan). Ce sont les pesticides de synthèse les plus anciens (Figure 1), les propriétés insecticides du dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) et du lindane (les organochlorés les plus connus) ayant été découverts avant 1950. Les organochlorés sont des insecticides de contact, dont le mode d'action repose sur une altération du fonctionnement des canaux sodium, indispensables à la transmission de l'influx nerveux. Leur action biocide est extrêmement efficace mais ces composés sont aujourd'hui interdits en Europe et dans de nombreux autres pays en raison de leur grande stabilité dans l'environnement, qui leur confère une rémanence excessive. Leur caractère lipophile les rend bioaccumulables et fait craindre une contamination généralisée des chaînes alimentaires.

Les urées substituées : Les premiers brevets décrivant l'activité herbicide des urées substituées sont parus à la fin des années 40, mais c'est à partir de 1951 avec la création du monuron, que leur utilisation se généralise. Ces substances sont bâties autour du motif urée ($\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$), substitué sur les atomes d'azote. Leur mode d'action est identique à celui des triazines, ce sont donc des herbicides. Le diuron, l'isoproturon ou le chlortoluron font partie de cette famille. Ils sont utilisés aussi bien en agriculture que dans les secteurs non agricoles.

Les carbamates : Depuis l'introduction du carbaryl en 1956 (Figure 1), plus de 50 matières actives appartenant au groupe des carbamates ont été synthétisées. Ces derniers sont dérivés de l'acide méthyl-ou diméthyl-carbamique et peuvent être dotés de propriétés insecticides (carbofuran, pyrimicarbe), fongicides (propamocarbe) ou herbicides (asulame).

Les triazines : Les triazines doivent leur nom à la présence de trois atomes d'azote dans un cycle aromatique. Ce sont des herbicides dont le mode d'action repose sur une inhibition de la photosynthèse, par blocage du photosystème II. L'atrazine en est le représentant le plus connu, mais on peut aussi citer la simazine ou la terbuthylazine. Ces molécules ont été massivement utilisées (essentiellement pour le traitement des cultures de maïs) sur de très grandes surfaces jusqu'en 2003, entraînant une contamination généralisée des sols et des cours d'eau. Bien que les composés de cette famille soient aujourd'hui tous interdits, le caractère persistant de certaines molécules telles que l'atrazine fait qu'il est encore possible de les quantifier dans la plupart des régions où elles ont

été appliquées. Ainsi en 2011, l'atrazine était encore détectée dans plus de 10 % des eaux de surface, alors qu'elle est interdite d'usage depuis 2003 (SOeS, 2013).

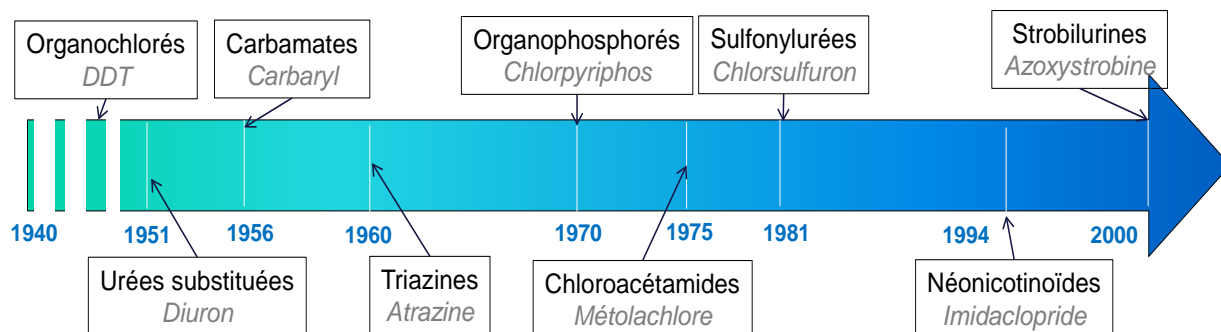


Figure 1 Chronologie d'apparition des différentes familles de pesticides (en gris, substance active représentative de la famille)

Les organophosphorés : Le développement des organophosphorés date du début des années 1970 (Figure 1), favorisé par l'interdiction d'utilisation des composés organochlorés. Contrairement aux organochlorés, certains de ces composés peuvent pénétrer dans les tissus végétaux et confèrent donc à la plante une protection systémique contre les insectes. Ils agissent en inhibant la cholinestérase (neurotoxicité). Ces composés sont donc hautement toxiques, mais sont rapidement dégradés dans l'environnement. Le malathion, le diméthoate ou le chlorpyrifos appartiennent à cette famille.

Les chloroacétamides (ou chloroacétanilides) : cette famille se développe vers 1975 (Figure 1), avec la commercialisation de l'alachlore, puis du métolachlore. Ce sont des herbicides inhibiteurs de la germination, un de leur mode d'action consistant à bloquer la synthèse des acides gras à longue chaîne (Pelmont, 2005). Les chloroacétanilides font partie des herbicides les plus fréquemment retrouvés dans les eaux, notamment en zone de culture de maïs (SOeS, 2013).

Les sulfonylurées : le premier composé sulfonylurée commercialisé est le chlorsulfuron, en 1981 (Figure 1). Actuellement, la famille comporte une vingtaine de molécules. Ce sont principalement des herbicides, caractérisés par une activité remarquable à des doses très réduites (10-100 fois moins que les herbicides plus anciens comme les triazines). Ce sont des herbicides de contact. Après absorption, le pesticide migre dans la plante dans la plante, où il inhibe l'acétolactate synthétase, responsable de la synthèse d'acides aminés essentiels, bloquant ainsi rapidement la croissance du végétal. Ce mode d'action explique la faible toxicité des sulfonylurées pour le règne animal.

Les néonicotinoïdes : commercialisée depuis 1994 (Figure 1), cette famille regroupe des pesticides aux propriétés insecticides neurotoxiques. La substance active se lie aux récepteurs

nicotiniques de certains neurones du système nerveux central de l'insecte, aboutissant à une paralysie totale puis à la mort. De par leur activité systémique, les néonicotinoïdes offrent une protection prolongée, du stade de semence au stade adulte de la plante, car ils peuvent être utilisés à la fois pour le traitement du sol, l'enrobage des semences, ou la protection des parties aériennes. Le plus connu est l'imidaclopride, composant principal du Gaucho, récemment suspecté d'être à l'origine du déclin des populations d'abeilles en milieu agricole par l'Autorité Européenne de Sécurité des Aliments (EFSA).

Les strobilurines : ce sont des fongicides à large spectres, dérivés des strobilurines naturelles produites par certains champignons lignicoles forestiers. La première strobilurine de synthèse, l'azoxystrobine, a été commercialisée en 2000 (Figure 1). Leur mode d'action consiste en une inhibition de la respiration, et confère à la plante une protection systémique et préventive contre les champignons. Le kresoxim-méthyl fait également partie de cette famille. Leur efficacité à faible dose, associée à leur large spectre, a très vite favorisé le succès de ces substances. Toutefois, la récente apparition de phénomènes de résistance (Leroux et al., 2004) a entraîné un net déclin de leur usage.

Avec plus de 62 000 tonnes de produits phytosanitaires vendus en 2011, la France est le 4ème consommateur mondial de pesticides derrière les Etats-Unis, le Brésil et le Japon, et le 1^{er} en Europe (UIPP, 2012). Environ 90 % des pesticides commercialisés sont destinés à l'agriculture, le reste se partage équitablement entre les usages domestiques et les usages collectifs (ANSES, 2010). L'analyse de l'évolution des tonnages de substances actives vendus entre 1998 et 2011 montre une très nette tendance à la baisse (Figure 2), mais cette observation à première vue encourageante doit être nuancée par l'apparition de nouvelles molécules s'utilisant à de très faibles doses à l'hectare et par l'interdiction ou la limitation d'usage des produits dont la dose d'emploi homologuée est élevée (Aubertot et al., 2005). Les produits les plus utilisés sont des herbicides, viennent ensuite les fongicides puis les insecticides. Les cultures les plus utilisatrices en pesticides sont la vigne, la pomme de terre et les céréales, oléagineux et protéagineux. Selon le ministère de l'agriculture (Ministère de l'agriculture, 2011) en 2010, un hectare de vigne a reçu en moyenne 12 traitements phytosanitaires, essentiellement des fongicides. Ce chiffre s'élève à 18,6 traitements pour la pomme de terre. Ces résultats s'expliquent par la sensibilité de ces deux cultures aux maladies fongiques que sont l'oïdium et le mildiou. A contrario, les traitements herbicides sont les plus fréquents sur les cultures céréalières.

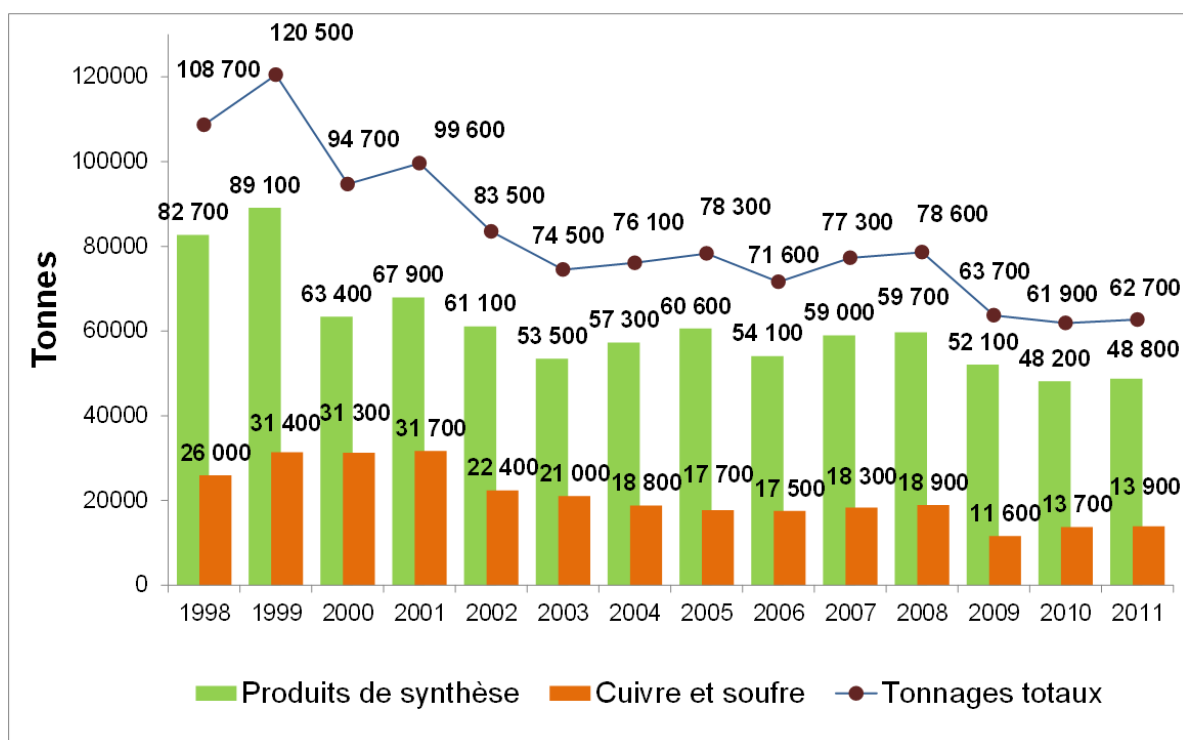


Figure 2 Evolution de la consommation en produits phytosanitaires ou biocides en France (UIPP, 2012)

Bien que la tendance actuelle soit au retrait des substances actives jugées les plus dangereuses pour l'environnement, 335 substances actives sont encore autorisées en France (EU pesticides database, 2014). Une fois appliquées, ces substances se retrouvent inévitablement dans différents compartiments de l'environnement (eau, air, sol, biosphère) via différents phénomènes de dispersion et de transfert.

1.1.2 Les phénomènes de dispersion

Hors déversement accidentel, l'introduction des pesticides dans l'environnement est le plus souvent intentionnelle (application au champ, dans les jardins ou sur les espaces urbains) mais les molécules appliquées peuvent se retrouver dans des compartiments de l'environnement qui n'étaient pas ciblés au départ : c'est par exemple le cas des pesticides appliqués sur la parcelle agricole et transportés vers les eaux de surfaces, ou des produits ingérés par des organismes auxiliaires, qui n'étaient pas considérés comme nuisibles pour la culture traitée. Ces pertes peuvent avoir lieu dès l'application : Voltz et al. (2005) estiment ainsi qu'une part importante des substances actives épandues par pulvérisation foliaire n'atteignent par leur cible et sont perdues dans le sol (10 à 70 %) ou dans l'air (30 à 50 %).

Le devenir des pesticides dans l'environnement va dépendre du compartiment dans lequel ils se trouvent (air, eau, sol), des conditions qui y règnent (température, pH, richesse en microorganismes), et des caractéristiques physico-chimiques intrinsèques de la molécule considérée.

a) Compartiment atmosphérique

Après application, les pesticides peuvent se retrouver dans le compartiment atmosphérique par volatilisation, depuis le sol nu ou depuis le couvert végétal. Lorsque la volatilisation a lieu spécifiquement pendant l'application, on parle de « dérive » (Figure 3). Les principaux facteurs influençant le flux de volatilisation sont la nature physico-chimique du composé (tension de vapeur, constante de Henry), les conditions pédoclimatiques locales (vent, température, humidité, etc...) et le mode de pulvérisation (Voltz et al., 2005). L'érosion éolienne (entraînement des particules de sol et des molécules qui y sont adsorbées sous l'effet du vent) peut également contribuer à la présence de pesticides dans l'atmosphère. Une fois dans l'air, les pesticides peuvent être transportés sur de très longues distances, puis retourner au sol par dépôt ou lessivage par les pluies. C'est ainsi qu'il a été possible de détecter du DDT ou du chlordane dans des régions telles que l'Arctique ou l'Antarctique, où ces molécules n'ont jamais été utilisées (Oehme, 1991).

b) Compartiment sol

Hormis les phénomènes de dérive, la plupart des mécanismes de transport des molécules concernent le sol (Figure 3). Une partie des pesticides présents sur les feuilles va ainsi retomber au sol à la faveur d'une pluie. Le lessivage foliaire est un phénomène très variable, qui dépend de la nature chimique du pesticide, du temps passé entre le traitement et l'occurrence de la pluie, de l'intensité et de la durée de la pluie (Voltz et al., 2005). Les pertes par lessivage foliaire sont maximales lorsque l'épisode pluvieux survient peu de temps après le traitement, et peuvent atteindre 70 à 80 % des quantités appliquées pour les molécules polaires (Leonard, 1990).



Figure 3 Modes de propagation et devenir des pesticides dans l'environnement (Lissalde, 2010)

Que les pesticides soient directement appliqués au sol, ou qu'ils y reviennent par lessivage foliaire ou dépôt après volatilisation, la rétention et la dégradation sont deux phénomènes fondamentaux qui vont conditionner leur devenir une fois au sol. La rétention est le résultat global d'un ensemble de processus élémentaires, impliquant des interactions avec les constituants organiques et minéraux des sols (Calvet et al., 2005; Voltz et al., 2005). Elle inclut la diffusion de la molécule dans la solution de sol, et son adsorption sur les particules solides. L'adsorption peut être décrite par l'équation 1 :

$$K_d = (x/m)/C_e \quad \text{équation 1}$$

où K_d est le coefficient de distribution des molécules entre les phases solide et liquide, x/m est la quantité de polluant (x) adsorbée sur une masse de sol (m) et C_e est la concentration en polluant dans la solution, en équilibre avec la phase adsorbée.

Etant donné l'affinité importante pour la matière organique de nombreux pesticides, le coefficient de partage K_d est couramment rapporté à la teneur en carbone organique du sol. Ce coefficient de partage normalisé est appelé K_{oc} :

$$K_{oc} = K_d \times 100 / (\%C)$$

équation 2

où %C est le pourcentage de la masse de C organique par masse de terre sèche.

D'une manière générale, l'affinité des molécules pour les particules de sol augmente avec le K_{oc} , et diminue lorsque la solubilité (S_w) de la molécule augmente (Calvet et al., 2005). Autrement dit, l'augmentation de l'affinité des molécules pour la matière organique s'accompagne de la diminution de leur solubilité dans l'eau et d'une façon générale de l'augmentation de leur adsorption par les sols. Pour les composés ionisables, compte tenu de ces phénomènes, le facteur principal conditionnant la rétention est le pH.

La rétention des pesticides diminue leur mobilité dans le sol, et les rend moins sujets aux processus de dégradation. La dégradation aboutit à l'apparition de métabolites, sous l'influence de phénomènes biologiques ou abiotiques (Voltz et al., 2005). La dégradation peut conduire à la minéralisation totale du pesticide, via des réactions d'oxydation, de réduction, d'hydrolyse, de déhalogénéation, etc... initiées par les constituants organiques et minéraux du sol, ou par la panoplie enzymatique des organismes du sol. Les mécanismes prépondérants (biologiques ou abiotiques) diffèrent en fonction des caractéristiques du sol et de la molécule (Barriuso et al., 2004). En général, la transformation par l'action de la microflore du sol est le processus dominant, mais des exceptions existent. Ainsi, il semble que les composés comportant de nombreux substituants halogénés soient particulièrement récalcitrants à la dégradation biologique (Voltz et al., 2005). Un exemple très illustratif est celui du chlordécone, un pesticide organochloré largement utilisé aux Antilles pour lutter contre le charançon du bananier. A ce jour, on ne connaît pas de produit de dégradation de cette molécule (dans les conditions naturelles), qui reste donc très stable dans les sols et pourrait s'y maintenir pendant plusieurs décennies (Cabidoche et al., 2009).

Les cinétiques de dissipation des pesticides dans les sols sont souvent caractérisées par la notion de temps de demi-vie (DT50), qui correspond au temps nécessaire pour diminuer de moitié la quantité initiale de pesticide. Généralement, le DT50 diminue lorsque la température et l'humidité augmentent (accélérant les réactions de dégradation) (Barriuso et al., 2004).

En pratique, c'est le couple rétention-dégradation qui détermine la mobilité des substances dans le sol (Voltz et al., 2005). Cette mobilité n'est pas figée, et peut évoluer lorsque les conditions physico-chimiques régnant dans le sol sont modifiées. Une partie de la fraction adsorbée d'un pesticide peut alors être progressivement remise en solution, ce qui explique que des molécules interdites d'usage depuis de nombreuses années soient encore détectées dans les cours d'eau ou les nappes phréatiques.

c) Compartiment eau

Le transport des pesticides présents dans le sol vers les milieux aquatiques a lieu par des mécanismes de ruissellement et de percolation (Figure 3).

Le ruissellement de surface des eaux de pluie survient lorsqu'une pluie est suffisamment forte ou d'une durée suffisamment longue pour que la couche superficielle du sol soit complètement saturée. La pluie supplémentaire qui ne peut pénétrer dans le sol s'écoule alors en surface jusqu'à rejoindre les cours d'eau. Le ruissellement est influencé par le type de sol, l'intensité de la pluie, la pente du terrain, la nature du couvert végétal et son importance, les techniques culturales, les caractéristiques physico-chimiques de chaque pesticide et le délai entre l'application du pesticide et la pluie qui suit cette application. En France, en milieu agricole, les concentrations maximales dans les eaux de ruissellement sont observées en avril, mai et juin (Miquel, 2003), période qui associe souvent des quantités appliquées élevées (par rapport au reste de l'année) et des épisodes pluvieux intenses et fréquents. En milieu urbain, la plus forte présence de surfaces imperméables, ainsi que l'importance du drainage direct sans infiltration dans le sol accroît le risque de ruissellement des pesticides qui peut atteindre 95 % sur du bitume non fissuré (Miquel, 2003). Ainsi, la quantité de produit phytosanitaire entraînée par ruissellement est estimée à 1 % pour les usages agricoles, et à 50 % en moyenne pour les usages non agricoles (Amalric et al., 2003). Le transport des pesticides dans les eaux de ruissellement se fait généralement sous forme dissoute, mais sur les sols sensibles à l'érosion une partie de la fraction adsorbée sur les particules solides peut également être entraînée. Cela est particulièrement vrai pour les composés hydrophobes les plus fortement retenus.

La contamination des nappes souterraines se fait suite à l'infiltration (ou percolation) des eaux de pluie contaminées, qui se sont chargées en pesticides en surface. La rapidité d'infiltration de l'eau dépend de la porosité du sol. Plus le sol est poreux (graviers, sables), plus l'eau s'infiltrerait rapidement et peut rejoindre la nappe d'eau souterraine. Dans ce cas, les pesticides sont soustraits à l'action des microorganismes et aux processus de rétention, ce qui rend la nappe particulièrement vulnérable à la contamination. À l'inverse, un sol à texture fine, comme l'argile, est moins perméable à la contamination, car l'eau s'y infiltre plus lentement (Amalric et al., 2003).

1.1.3 Impact des pesticides sur les écosystèmes et évaluation du risque

a) Effets sur les organismes vivants

Après épandage et dispersion dans l'environnement, les pesticides, même partiellement dégradés et/ou dissociés des adjuvants présents dans les formulations commerciales, peuvent affecter négativement des organismes vivants qui n'étaient pas ciblés au départ. Ces effets

concernent tous les compartiments du vivant, des microorganismes aux mammifères, quel que soit leur habitat (terrestre ou aquatique).

Organismes terrestres

Quel que soit le mode d'application (traitement sur sol nu ou application foliaire), l'exposition des organismes du sol aux pesticides est inévitable. Des espèces non cibles peuvent ainsi recevoir, selon les cas, la totalité ou une fraction (celle non retenue par le couvert végétal) de la dose appliquée. Des suivis de 10 ans en vergers ont montré des impacts de sulfonilurées sur la diversité bactérienne du sol. Les insectes volants sont exposés aux pesticides au moment de l'épandage, par contact avec les surfaces traitées, par ingestions d'aliments contaminés ou par inhalation (Voltz et al., 2005). Pour ces organismes, l'impact direct des pesticides provient généralement des propriétés neurotoxiques de certaines molécules (pyréthrinoides notamment) (Sommer et al., 2001). Le déclin des populations d'abeilles, plus connu sous le nom de syndrome d'effondrement, observé partout dans le monde a été lié à l'utilisation de néonicotinoïdes (van der Sluijs et al., 2013; Laycock et al., 2014) bien que les causes de ce déclin semblent être multifactorielles (EFSA, 2014). L'ingestion d'aliments contaminés constitue souvent la voie principale d'exposition des vertébrés terrestres, du fait de la tendance des animaux à quitter les parcelles lors des traitements (Voltz et al., 2005). La raréfaction des sources de nourriture, et l'aversion gustative induite par la présence du pesticide sur des aliments qui sont ensuite délaissés (dégoût qui se maintient même longtemps après que le pesticide a disparu), sont des causes avancées pour expliquer le déclin des populations d'oiseaux insectivores dans les zones traitées avec des organochlorés, des carbamates ou des organophosphorés (Nicolaus et Lee, 1999; Genghini et al., 2006; Nocera et al., 2012).

Organismes aquatiques

Bien que généralement non intentionnelle, la contamination des milieux aquatiques peut avoir des effets notables sur les organismes qui y vivent. Ces effets peuvent être directs, ou indirects, voire les deux à la fois. Du fait de leurs propriétés physico-chimiques (solubilité et polarité), les pesticides les plus fréquemment détectés dans les cours d'eau sont des herbicides. Les conséquences directes de cette présence concernent la raréfaction des producteurs primaires photosynthétiques que sont le phytoplancton, les microalgues, le biofilm ou les macrophytes (Solomon et al., 1996; Fairchild et al., 1998; Ricart et al., 2009; Chang et al., 2011), beaucoup d'herbicides agissant par inhibition de la photosynthèse. Les effets indirects peuvent se traduire par une réorganisation des communautés, les espèces sensibles étant remplacées par des espèces plus tolérantes, mais potentiellement indésirables (exemple des cyanobactéries sécrétant des toxines), qui se mettent à proliférer (Voltz et al., 2005). Bien que les herbicides soient les pesticides majoritairement détectés dans les cours

d'eau, certaines molécules insecticides peuvent également être quantifiées, leur présence (le plus souvent fugace) résultant de pics de concentration d'après traitement. Il a été démontré *in situ* que certains insecticides (lindane, parathion, fenvalerate) peuvent avoir des effets extrêmement toxiques (disparition de certaines espèces pendant plus d'un an après exposition à un pic de concentration de $6 \mu\text{g L}^{-1}$ pendant 1h) sur les invertébrés aquatiques (Liess et Schulz, 1999; Schulz et Liess, 1999), et ce même à des concentrations inférieures au ng L^{-1} (Schulz et Liess, 1995). Concernant les vertébrés, les poissons sont affectés par des perturbations du système endocrinien (inversion de sexe, malformations des organes sexuels et altérations des fonctions reproductrices) occasionnées généralement par les molécules de la famille des organochlorés (DDT, endosulfan) (Baatrup et Junge, 2001; Hemmer et al., 2001) et certaines triazines (Hayes et al., 2011). Par ailleurs, les amphibiens subissent également les effets des pesticides perturbateurs endocriniens (Hayes et al., 2006).

b) Evaluation réglementaire du risque environnemental

La méthodologie utilisée dans le cadre réglementaire pour l'évaluation du risque environnemental consiste à mettre en relation l'évaluation de la contamination du milieu, exprimée en concentration prévisible, baptisée PEC ("Predicted Environmental Concentration") et l'évaluation des effets, exprimée en termes de concentration prévisible sans effets, baptisée PNEC ("Predicted No-Effect Concentration"). La PEC caractérise donc l'exposition des populations à la substance considérée, tandis que la PNEC évalue la toxicité de cette substance pour les organismes testés. Le risque environnemental est ensuite estimé au travers du rapport PEC/PNEC (la PNEC retenue étant celle de l'organisme le plus sensible). Si ce rapport est inférieur à 1 alors le risque est considéré comme acceptable. Ce système d'évaluation, dont la mise en œuvre est relativement simple, présente toutefois plusieurs lacunes, résidant justement dans son approche simplifiée : le risque est évalué pour une substance donnée, sur un organisme donné. Or dans, l'environnement, les êtres vivants sont exposés non pas à une substance, mais à des « cocktails » de contaminants, dont les effets peuvent s'annuler, s'additionner, ou s'amplifier (Lewis et al., 2012). En plus de la diversité des polluants, s'ajoute la complexité des écosystèmes, avec toutes les interactions possibles entre les individus, les espèces et les communautés (Foit et al., 2012). La question des effets « cocktails » commence tout juste à être abordée. Des études récentes ont montré que des concentrations de pesticides supposées sans effets quand on considère la substance individuelle, peuvent s'avérer toxiques en cas de mélange (Hayes et al., 2006; Relyea, 2009; Norgaard et Cedergreen, 2010). Dans ce cadre, de nouvelles approches sont proposées, consistant à évaluer l'effet des mélanges de contaminants par couplage d'extraits d'échantillonneurs passifs avec les tests de d'écotoxicité (Pesce et al., 2011; Morin et al., 2012c; Kim Tiam et al., 2014). Les extraits d'échantillonneur offrent ainsi la

possibilité d'obtenir des mélanges de contaminants « réalistes », représentatifs de ceux existant dans le milieu naturel.

Dans tous les cas, l'évaluation du risque nécessite de caractériser au mieux l'exposition des organismes. Pour cela, la réalisation d'un état des lieux régulier de la contamination est indispensable.

1.1.4 Etat des lieux de la contamination des eaux douces

a) Eaux de surface

Au niveau Européen, Loos et al. (2009) ont, au cours d'une étude de grande ampleur portant sur plus de 100 rivières dans 27 pays différents, récemment mis en évidence une contamination généralisée des principaux cours d'eau d'Europe par les pesticides, du Portugal à la Turquie. Les pesticides les plus fréquemment détectés étaient l'isproturon et le diuron.

Au niveau national, en 2011, des pesticides ont été décelés sur 93 % des points de mesure (cours d'eau) en France métropolitaine et sur 85 % des points en Guadeloupe, Martinique et à La Réunion. Ces résultats montrent la présence quasi-généralisée des pesticides dans les eaux de surface (SOeS, 2013).

Les 15 molécules de pesticides les plus quantifiées dans les cours d'eau de France métropolitaine en 2011 sont en majorité des herbicides ou leurs métabolites (Figure 4). Sur ces 15 molécules, 2 sont des métabolites (déséthylatrazine (DEA), acide aminométhylphosphonique (AMPA)) et 3 sont des substances interdites d'utilisation (atrazine, diuron, métolachlore) (Figure 4). Les zones géographiques les plus impactées correspondent aux zones de grande culture céréalière, maraîchère ou viticole : nord de la France, bassin parisien, Sud-Ouest, amont du Rhône, ainsi que la Martinique (SOeS, 2013).

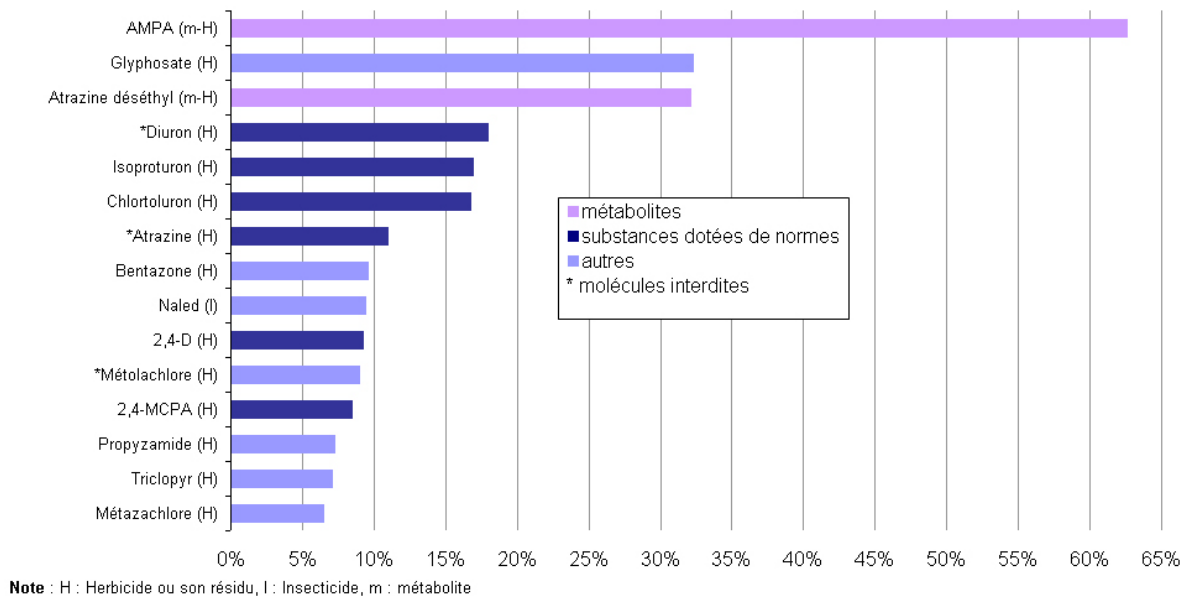
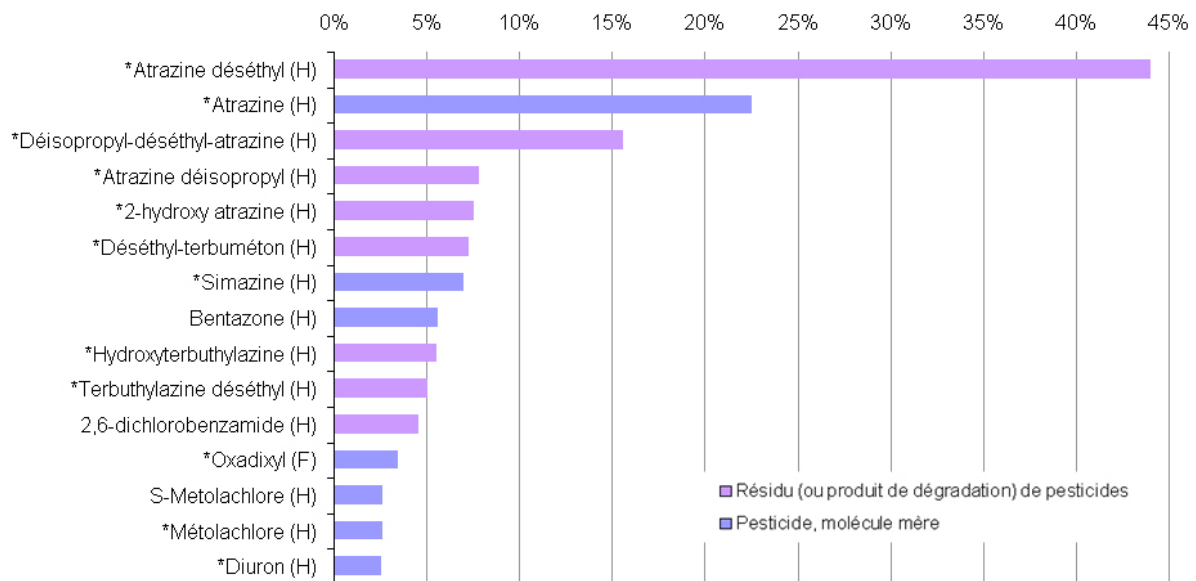


Figure 4 Les pesticides les plus quantifiés dans les cours d'eau en France métropolitaine en 2011 (SOeS, 2013)

b) Eaux souterraines

Sur les 597 pesticides et métabolites recherchés dans les eaux souterraines de France métropolitaine en 2011, 186, soit 31 %, ont été retrouvées au moins une fois dans les nappes (SOeS, 2013). Parmi les 15 pesticides les plus quantifiés, 14 sont des herbicides ou des produits issus de la dégradation d'un herbicide. Le dernier est un fongicide : l'oxadixyl (Figure 5). Les produits de dégradation des pesticides restent prépondérants dans les eaux souterraines (12 au total sur les 15 molécules de ce classement), avec en premier lieu la déséthylatrazine, quantifiée sur 44 % des analyses. Un autre métabolite de l'atrazine, la déisopropyl-déséthyl-atrazine (DEDIA), est également très quantifié (Figure 5).

Le glyphosate et son métabolite l'AMPA, très présents dans les cours d'eau, sont peu quantifiés dans les eaux souterraines.



Note : * Pesticide, ou son résidu, interdit.
H : Herbicide ou son résidu ; F : Fongicide.

Figure 5 Les pesticides les plus quantifiés dans les eaux souterraines de France métropolitaine en 2011 (SOEs, 2013)

Jusqu'en 2007, les milliers de données compilées annuellement par le SOEs (anciennement IFEN) pour évaluer la qualité des eaux provenaient de sources très diverses (Réseau National de Bassin, Direction générale de la santé via les DDASS, producteurs d'eau potable, DIREN...). Chaque fournisseur de données ayant des objectifs spécifiques (suivi patrimonial, suivi des usages de l'eau, contrôle sanitaire...), les réseaux de surveillance pouvaient être très différents en termes de choix des substances suivies, répartition géographique des stations, fréquences de prélèvement, méthodes d'analyses etc... L'hétérogénéité des données ainsi récoltées rendaient très difficile leur interprétation, et on ne pouvait en déduire des éléments objectifs et fiables sur le niveau moyen et la variabilité réelle spatiale et temporelle de la contamination des eaux continentales. Ce constat, généralisable à l'ensemble des pays européens, associé aux craintes que suscite la présence avérée de polluants d'origine anthropiques dans l'ensemble des masses d'eau pour les écosystèmes aquatiques et la santé humaine, est à l'origine de la création de la DCE (EU, 2000).

1.2 La réglementation : Directive cadre sur l'Eau (EU, 2000)

La DCE, adoptée le 23 octobre 2000 par le parlement européen et référencée 2000/60/EU, établit les bases d'une politique communautaire dans le domaine de l'eau, avec pour objectif de préserver et restaurer l'état des écosystèmes aquatiques. C'est une directive ambitieuse, qui impose une obligation de résultat : les milieux aquatiques doivent retrouver un « bon état » chimique et biologique d'ici 2015, avec des dérogations possibles pour 2021 et 2027, en fonction des substances (EU, 2013).

Dans le cadre de la mise en œuvre de cette directive, un programme de surveillance a été établi pour suivre l'état écologique (ou le potentiel écologique) et l'état chimique des eaux douces de surface (entre autres) et permettre la classification de l'état des masses d'eau. Ce programme comprend plusieurs volets : les contrôles de surveillance, les contrôles opérationnels, les contrôles d'enquête et les contrôles additionnels.

1.2.1 Les contrôles de surveillance

Les contrôles de surveillance sont destinés à donner l'image de l'état général des eaux. Ils suivent une logique de « suivi des milieux aquatiques » et non pas une logique de « suivi de flux polluants » ou de « suivi d'impacts d'altérations ». Ce suivi est réalisé au sein du RCS (Réseau de Contrôle et de Surveillance), mis en place par les Agences de l'Eau et constitué d'environ 1500 sites de prélèvements répartis sur tout le territoire français. L'état chimique est évalué à l'échelle des masses d'eau, par comparaison avec les normes de qualité environnementales (moyenne annuelle (NQE-MA), et concentration maximale admissible (NQE-CMA)) définies pour les 45 substances prioritaires de la directive 2013/39/EU (EU, 2013). Ces NQEs sont établies sur la base des PNEC. A ces 45 substances s'ajoutent les 9 polluants spécifiques de l'état écologique définis dans l'arrêté du 25 Juillet (2010), ce qui porte à 53 le nombre total de substance suivies pour le contrôle de l'état chimique. La fréquence minimale de suivi, précisée dans l'Arrêté du 29 juillet (2011), est de 12 fois par an pour les substances prioritaires, à raison de 2 fois par plan de gestion soit tous les trois ans.

1.2.2 Les contrôles opérationnels

Les contrôles opérationnels sont destinés à évaluer l'état de toutes les masses d'eau identifiées comme risquant de ne pas atteindre les objectifs environnementaux de la DCE et/ou dans lesquelles sont rejetées des substances prioritaires. Ces contrôles visent à suivre l'évolution de l'état de ces masses d'eau (toujours selon une logique de suivi de milieu aquatique), suite aux actions mises en place dans le cadre des programmes de mesures tels que les mesures agro-environnementales (MAE) ou plan d'action à l'échelle de territoire (plan d'action territorialisé (PAT) en Adour-Garonne ou Contrat Territoriaux (CT) en Loire-Bretagne). Ce type de contrôle, réalisé au sein du RCO (Réseau de Contrôle Opérationnel) consiste à suivre les paramètres les plus problématiques (identifiés comme responsables du risque de non atteinte du bon état écologique), à une fréquence inférieure à celle du contrôle de surveillance, soit 4 fois par an. Les contrôles opérationnels sont régulièrement mis à jour (au plus tard fin 2014 et ensuite tous les 6 ans) et ont pour vocation à disparaître lorsque la masse d'eau aura retrouvé un bon état.

1.2.3 Les contrôles d'enquête

Les contrôles d'enquête sont destinés à apporter des informations pour identifier les mesures nécessaires à la réalisation des objectifs environnementaux et les mesures pour remédier aux effets de pollutions accidentelles. Ils sont mis en place lorsque les raisons de tout excédent sont inconnues, pour déterminer les causes pour lesquelles une masse d'eau n'atteint pas les objectifs environnementaux (lorsqu'un contrôle opérationnel n'a pas encore été mis en place) et pour suivre les pollutions accidentelles.

Il est évident que la mise en œuvre de la DCE nécessite un réseau de surveillance efficace et adapté à ses objectifs ambitieux. Cela implique non seulement des techniques analytiques performantes, capables de détecter et de quantifier les substances prioritaires à des concentrations au moins inférieures aux NQE, mais aussi des méthodes et des fréquences d'échantillonnage adaptées. En effet, l'échantillonnage est souvent la principale source de dispersion des résultats d'une analyse (Fournier, 1995; Ort et al., 2010b). Cette erreur, difficile à estimer et souvent négligée peut mener à des écarts de mesure de plus de 100 % (Ort et al., 2010b). L'étape d'échantillonnage est donc essentielle pour garantir la fiabilité des résultats obtenus. Plusieurs techniques existent, qui correspondent à des prélèvements actifs ou passifs (Figure 6).

1.3 L'échantillonnage actif (ou conventionnel)

L'échantillonnage actif ponctuel (Figure 6) est actuellement la méthode la plus largement utilisée pour le suivi de la qualité des milieux, principalement en raison de sa simplicité de mise en œuvre. C'est aussi le seul mode d'échantillonnage autorisé dans le cadre de la DCE. Une simple bouteille d'eau suffit à réaliser un prélèvement, qui est ensuite analysé en laboratoire. Toutefois, ce type d'échantillonnage donne une « image » à un instant donné de la qualité de l'eau (Figure 6), et plus l'intervalle de temps entre deux prélèvements sera grand, plus « l'image » sera éloignée de la réalité. Ceci est particulièrement vrai sur les petits bassins versants, pour lesquels la contamination varie à l'échelle de quelques heures. Pour être certain de ne pas manquer des pics de contamination éventuellement très fugaces, et ainsi améliorer la fiabilité de « l'image » obtenue, il faut augmenter la fréquence et le nombre d'échantillons. Dans ce cas, on peut utiliser un préleveur automatique asservi au temps (un échantillon de volume V toutes les heures par exemple), au volume passé (l'intervalle entre chaque prélèvement est ajusté en fonction du débit afin de maintenir un volume échantillonné fixe), ou au débit (le volume échantillonné est ajusté au débit, mais l'intervalle de temps entre chaque prélèvement est fixe) (Figure 6). Cependant, dès lors que l'on multiplie le nombre d'échantillons, on augmente d'autant le nombre d'analyses et les coûts associés, qui peuvent rapidement devenir limitants. De ce fait, même s'il offre une meilleure estimation de la qualité du milieu, l'échantillonnage actif à pas de temps resserré est impossible à mettre en œuvre

dans le cadre du réseau de contrôle et de surveillance. L'échantillonnage passif pourrait représenter une bonne alternative en offrant une meilleure représentativité temporelle, une mise en œuvre simple et des coûts d'analyse équivalents par rapport aux prélèvements ponctuels. L'information fournie correspondrait à un échantillonnage continu et constant (Figure 6). Cette technique présente ainsi l'avantage d'offrir une mesure moyenne de la concentration dans le milieu, intégrant les pics potentiels de contamination. La dynamique de la pollution n'est donc pas accessible (fréquence, durée et intensité des pics individuels), mais tous les événements seraient pris en compte et retranscrits dans une mesure unique. L'échantillonnage passif n'est donc pas compatible avec la notion de NQE-CMA, mais cadre parfaitement avec celle de NQE-MA.

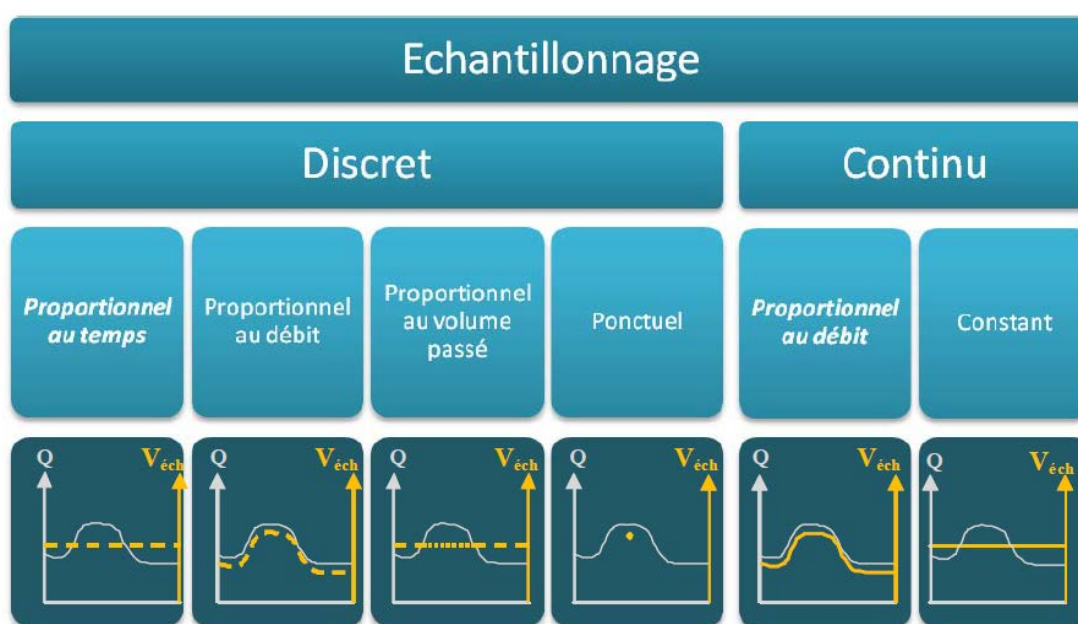


Figure 6 Visualisation des différents modes d'échantillonnage. L'axe des abscisses correspond au temps, Q représente le débit et $V_{éch}$ est le volume échantillonné (adapté de Ort et al. (2010a)).

1.4 L'échantillonnage passif

1.4.1 Histoire et Théorie

Les premières études par échantillonnage passif dans les milieux aquatiques datent des années 1970. Les premiers échantillonneurs utilisés consistaient en des membranes de dialyse (diamètres des pores de $0.45 \mu\text{m}$) remplies d'eau ultrapure, destinée à échantillonner les éléments traces présents dans l'eau (Beneš et Steinnes, 1974) ou à l'interface eau-sédiment (Hesslein, 1976). Les sacs de dialyse étaient conçus pour atteindre rapidement l'équilibre, de sorte que la concentration mesurée dans l'eau pure en fin d'exposition était identique à la concentration dans le milieu. Ces premiers échantillonneurs n'étaient donc pas pensés pour accumuler les composés étudiés, et

servaient essentiellement à mesurer la fraction dissoute des éléments traces sans altérer la matrice d'origine.

Il faut attendre une dizaine d'années pour voir apparaître le premier échantillonneur passif conçu pour accumuler les composés d'intérêt (Södergren, 1987) grâce au remplacement de l'eau ultrapure des sacs de dialyse par un solvant organique, l'hexane.

Depuis, un nombre important d'échantillonneurs passifs, adaptés à la détection et l'analyse de diverses familles de polluants organiques ou d'éléments traces métalliques ont été développés (Figure 7) : Semi permeable membrane devices (SPMD) (Huckins et al., 1990), Diffusive gradient in thin film (DGT) (Davison et Zhang, 1994; Zhang et Davison, 1995)), Chemcatcher (Kingston et al., 2000), Low density Polyéthylène (LDPE) (Müller et al., 2001), Polar organic chemical integrative sampler (POCIS) (Alvarez et al., 2004), Membrane enclosed silicone rubber (MESCO) (Paschke et al., 2006), silicone rubber (SR)(Rusina et al., 2010).

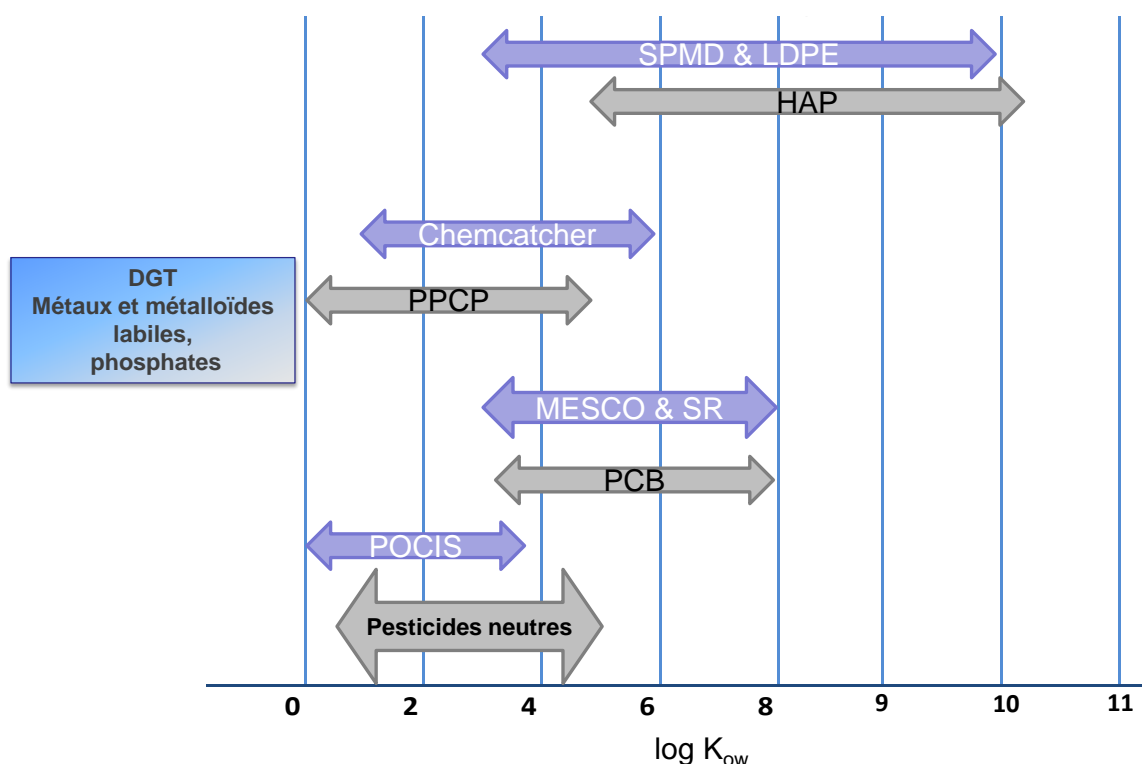


Figure 7 Domaines d'application des principaux échantillonneurs passifs (en bleu) et gamme de polarité de quelques familles de contaminants organiques (en gris). HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, PPCP : Pharmaceutical and Personal Care Products, PCB : Polychlorobiphényles. Applicabilité du Diffusive Gradient in Thin film (DGT) spécifiée.

D'une manière générale, un échantillonneur passif est constitué d'une phase réceptrice (liquide ou solide) emprisonnée dans une membrane, et présentant une affinité plus ou moins grande pour les molécules d'intérêt. Ces molécules présentes dans la colonne d'eau diffusent à

travers la couche d'eau statique (couche limite ou interface eau-membrane) entourant l'échantillonneur. La membrane est généralement l'élément principal responsable de la sélectivité de l'échantillonneur passif, soit par la taille des pores (les molécules de taille supérieure à ces pores sont bloquées), soit par ses interactions avec les composés (par exemple une membrane hydrophobe freinera la diffusion des composés polaires). Une fois la membrane traversée, les composés sont solubilisés dans (phase liquide) ou adsorbés sur (phase solide) la phase réceptrice. L'ensemble du processus repose sur l'existence d'un gradient de concentration entre le milieu échantillonné et les différents compartiments de l'échantillonneur (couche limite d'eau, membrane, phase réceptrice), ce qui rend possible le transfert des molécules par simple diffusion, sans besoin d'une source d'énergie supplémentaire (Figure 8).

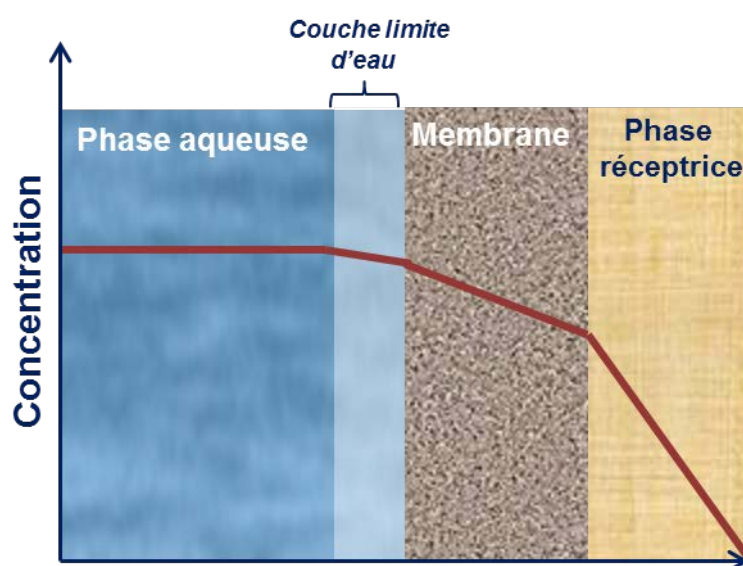


Figure 8 Diffusion dans les différents compartiments d'un échantillonneur passif (Mazzella et al., 2011)

La cinétique d'accumulation des composés dans un échantillonneur passif est le plus souvent décrite selon une loi de premier ordre (Vrana et al., 2005b), modélisable grâce à l'équation ci-dessous (équation 3) :

$$C_s(t) = C_w \frac{k_u}{k_e} \times (1 - e^{-k_e t}) \quad \text{équation 3}$$

Avec C_s (en $\mu\text{g j}^{-1}$ ou $\mu\text{g L}^{-1}$) la concentration dans l'échantillonneur passif, C_w ($\mu\text{g L}^{-1}$) la concentration dans l'eau, et k_u (en $\text{L j}^{-1} \text{g}^{-1}$ ou j^{-1}) et k_e (j^{-1}) respectivement les constantes cinétiques d'accumulation et d'élimination de l'analyte considéré.

Selon ce modèle cinétique, l'accumulation est dépendante du temps jusqu'à l'atteinte d'un équilibre (Figure 9). En phase d'équilibre, l'équation 3 devient :

$$C_{s(eq)} = C_w \times \frac{k_u}{k_e} = C_w \times K_{sw} \quad \text{équation 4}$$

La constante K_{sw} (en $L\ g^{-1}$ ou $L\ L^{-1}$), caractérise l'affinité du composé pour la phase réceptrice et varie donc en fonction des molécules pour un même échantillonneur passif. Elle peut être déterminée lors d'un étalonnage en laboratoire.

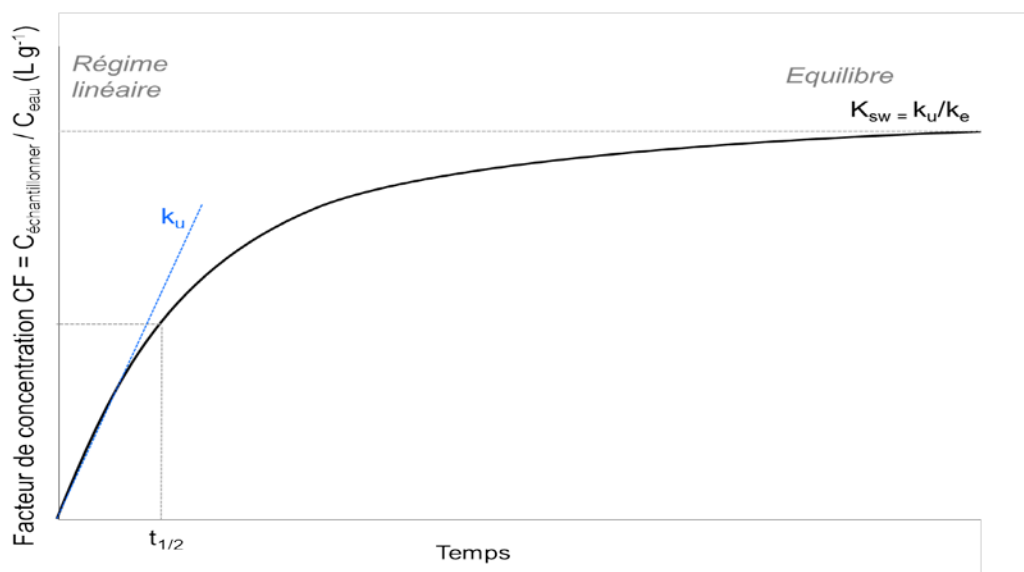


Figure 9 Cinétique d'accumulation des contaminants dans un échantillonneur passif (Vrana et al., 2005b)

Le $t_{1/2}$ représente le temps nécessaire pour atteindre la moitié de $C_{s(eq)}$. Lorsque $t < t_{1/2}$ ou encore $< \ln(2/k_e)$, alors l'accumulation est considérée comme pseudo-linéaire au cours du temps et le modèle cinétique se simplifie en :

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

L'équation 5 peut être réarrangée comme suit :

$$M_s(t) = C_w \times R_s \times t \quad \text{équation 6}$$

avec M_s la masse d'analyte accumulée dans l'échantillonneur passif. R_s ($L\ j^{-1}$) peut être interprété comme un volume d'eau « purifié » par unité de temps. Ce taux est indépendant de la concentration dans l'eau (Fauvelle et al., 2012) mais doit être déterminé préalablement pour chaque molécule étudiée. Cette étape est généralement réalisée en laboratoire, dans des conditions contrôlées en termes de température et d'hydrodynamisme.

Les généralités qui précèdent s'appliquent à l'ensemble des échantillonneurs passifs. Toutefois, chacun d'entre eux présente des caractéristiques spécifiques que nous allons expliciter dans les sous-parties qui suivent, pour trois modèles différents.

1.4.2 Caractéristiques du POCIS

Le POCIS a été développé au début des années 2000 pour pallier l'absence d'échantillonneur pour les composés organiques polaires ($\log K_{ow} < 4$) (Alvarez et al., 2004). Il est constitué d'un adsorbant solide sous forme de particules (microporeux) emprisonné entre deux membranes de polyéthersulfone (diamètre des pores $0,1 \mu\text{m}$). Le tout est maintenu au moyen de deux anneaux plats en inox (Figure 10) solidarisés par 3 boulons en inox. Il existe à ce jour 2 configurations du POCIS, qui diffèrent par le type de phase utilisée. Le POCIS « pesticides » incorpore un mélange de 3 phases (Isolute ENV +, Polystyrène/Divinylbenzène et Ambersorb), tandis que le POCIS « pharmaceutique » contient de la phase Waters Oasis HLB (divinylbenzène N-vinyl-pyrrolidone). Malgré leur dénomination, il a été démontré que le POCIS pharmaceutique était également adapté à l'échantillonnage des pesticides polaires neutres (Mazzella et al., 2007).

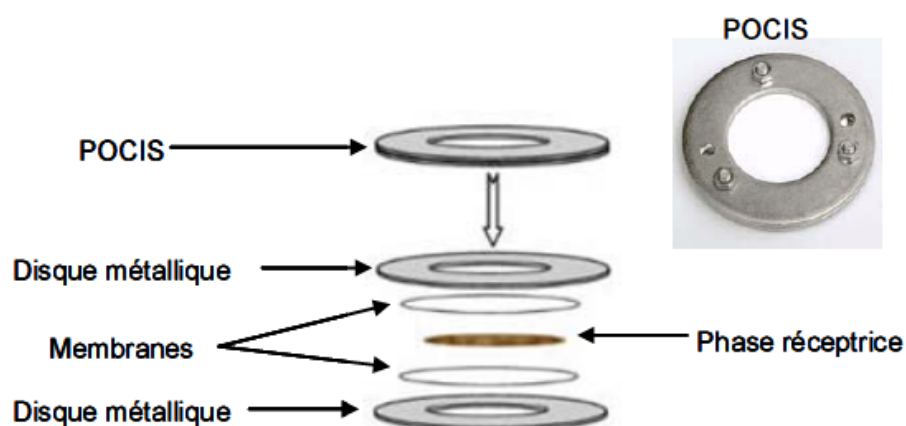


Figure 10 Schéma et photo d'un POCIS

1.4.3 Caractéristiques du Chemcatcher

Le Chemcatcher (Kingston et al., 2000) est composé d'une phase réceptrice solide de 47mm de diamètre et d'une membrane maintenues dans un support en PTFE (Figure 11). Cet échantillonneur a été utilisé pour une très grande diversité de polluants (composés organiques polaires et apolaires, et éléments traces métalliques). Sa sélectivité est fonction du choix de la membrane de diffusion et surtout de la phase réceptrice. La version « polaire » ($\log k_{ow} < 3$) comprend généralement un disque Empore SDB RPS associé à une membrane en polyéthersulfone (diamètre de pore $0,1 \mu\text{m}$). La version apolaire ($\log k_{ow} > 3$) comprend un disque Empore C18 associé à une membrane non poreuse en LDPE (Low density polyéthylène). Cette dernière version inclue l'ajout de *n*-octanol entre la phase

réceptrice et la membrane, afin d'améliorer la diffusion des composés les plus hydrophobes (Vrana et al., 2005a). La version « inorganique » est constituée d'un disque chélatant (3M Empore iminodiacetic) en tant que phase réceptrice et d'une membrane de diffusion en acétate de cellulose. Une revue bibliographique complète du Chemcatcher et de ses différentes versions est disponible en annexes 1 et 2.

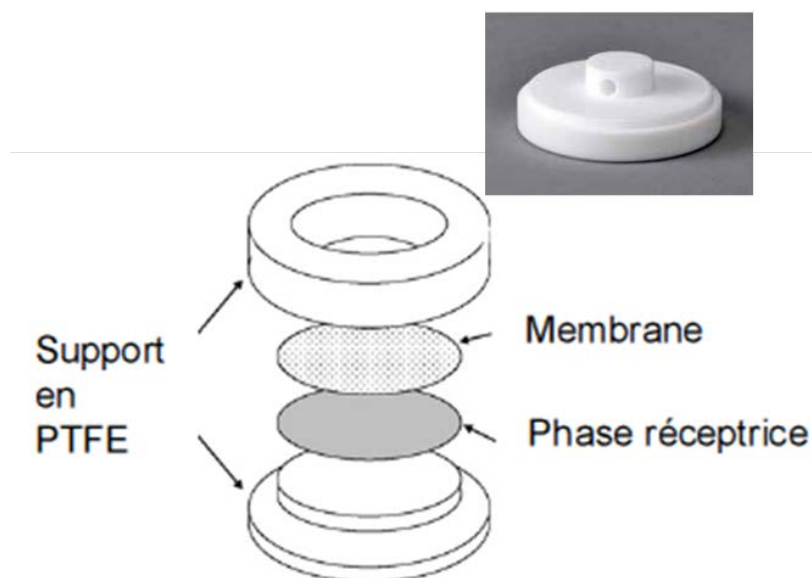


Figure 11 Photo et Schéma d'un Chemcatcher

1.4.4 Caractéristiques du DGT

Le "gradient de diffusion en couche mince" ("Diffusive Gradient in Thin film", DGT), est un dispositif d'échantillonnage passif des éléments sous forme "labile" (ions hydratés, complexes minéraux, "petits" complexes organiques) (Davison et Zhang, 1994; Zhang et Davison, 1995). Il est constitué d'un corps en Teflon, sur lequel reposent successivement une phase spécifique des cations (chelex) ou des anions (ferrihydrite), un gel de diffusion (polyacrylamide, environ 0,8 mm d'épaisseur) et une membrane microporeuse de protection en polycarbonate ou en acétate de cellulose (diamètre des pores 0,45 μm) (Figure 12). L'originalité de ce dispositif réside dans la présence du gel de diffusion, suffisamment épais pour négliger (en théorie) la couche d'eau statique à l'interface avec le milieu (Figure 8). En conséquence, l'accumulation des composés dans le DGT est indépendante de la vitesse du courant (contrairement au Chemcatcher et au POCIS). La connaissance des coefficients de diffusion à travers le gel permet d'appliquer la loi de Fick pour calculer la concentration dans le milieu échantillonné (équation 7):

$$C_e(t) = \frac{M \times \delta_g}{D_g \times S \times t}$$

équation 7

Avec $C_e(t)$ (ng cm^{-3}) la concentration dans le milieu environnant sous forme soluble "labile", M (ng) la masse de l'élément accumulée dans la résine, δ_g (cm) l'épaisseur de la couche de diffusion (gel + membrane), D_g ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) le coefficient de diffusion de l'élément dans le gel (fonction de la température de l'eau durant la période d'immersion), t (s) le temps d'immersion et S (cm^2) la surface de diffusion.

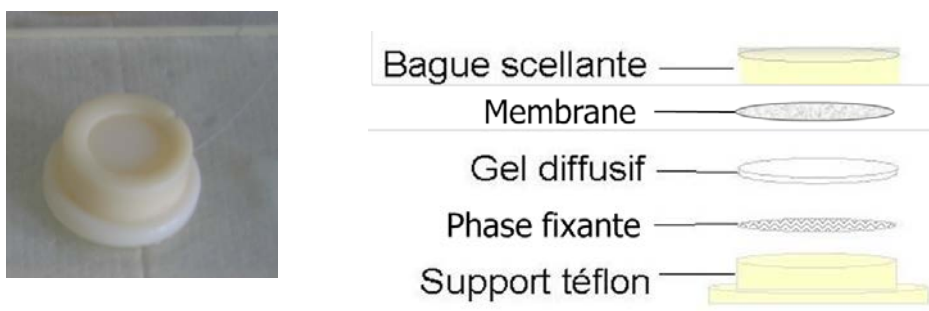


Figure 12 Schéma et photo d'un DGT

1.4.5 Fraction échantillonnée

Dans l'environnement aquatique, les contaminants peuvent être présents sous forme dissoute (fraction dissoute) associés ou pas à des ligands organiques et/ou minéraux de très petites tailles, ou adsorbés aux colloïdes (fraction colloïdale) et aux matières en suspension (fraction particulaire). La répartition entre ces différentes phases dépend des propriétés intrinsèques de l'analyte, ainsi que de celles du milieu. Il est admis que l'hydrophobicité de la molécule (caractérisée par le log du coefficient de partage octanol-eau K_{ow}) joue un rôle primordial car il conditionne en partie l'affinité pour la matière organique, mais d'autres facteurs peuvent être impliqués, notamment des interactions de type électrostatique. Les normes de qualité environnementales définies dans la DCE pour les contaminants organiques sont établies pour la fraction totale : c'est l'échantillon d'eau brut qui doit être analysé.

Pour les polluants métalliques, une filtration préalable est préconisée. Cette fraction, opérationnellement définie par une filtration à $0,45 \mu\text{m}$, prend en compte les molécules présentes sous forme libre associées à des petits ligands organiques ou minéraux, et celles faiblement associées aux colloïdes et qui peuvent être remises en solution. Elle est considérée comme correspondant majoritairement aux fractions labiles de l'élément. L'utilisation des échantillonneurs passifs dans le cadre réglementaire de la DCE impliquant la comparaison de l'information délivrée avec les NQEs, la question de la fraction échantillonnée est cruciale. Or, on ne connaît pas précisément les fractions

mesurées, qui dépendent 1) de la taille de la molécule et celle des pores de la membrane sélective, 2) de l'affinité de la molécule pour la membrane 3) de la diffusion des analytes à travers la couche limite d'eau.

Dans le cas du Chemcatcher (version apolaire), la membrane en LDPE, non poreuse, devrait limiter l'échantillonnage à la fraction dissoute (Vrana et al., 2005b) (Figure 13). Concernant le POCIS et la version polaire du Chemcatcher, la membrane en PES (diamètre des pores de 0,1 μm) ne limite pas totalement la diffusion des colloïdes, aussi une partie des polluants associés à ces complexes est susceptible d'être échantillonnée (Figure 13). Pour ces deux outils, la question de la fraction échantillonnée est très peu documentée. La présente étude a pour but d'apporter des éclaircissements sur ce point, car cela conditionne fortement la possible application de ceux échantillonneurs pour la comparaison avec les NQEs.

Cette question se pose aussi pour le DGT. Le seuil de coupure de 0,45 μm imposé pour l'analyse des échantillons d'eau intègre la fraction dite labile des éléments traces, incluant une petite partie de la fraction complexée aux colloïdes. Toutefois, si on compare la fraction intégrée dans les échantillons d'eau et celle échantillonnée par le DGT, une divergence existe (Lardy-fontan. et Lalère., 2010) (Figure 13). Cette difficulté devra donc être résolue afin d'envisager l'utilisation du DGT pour la surveillance réglementaire.

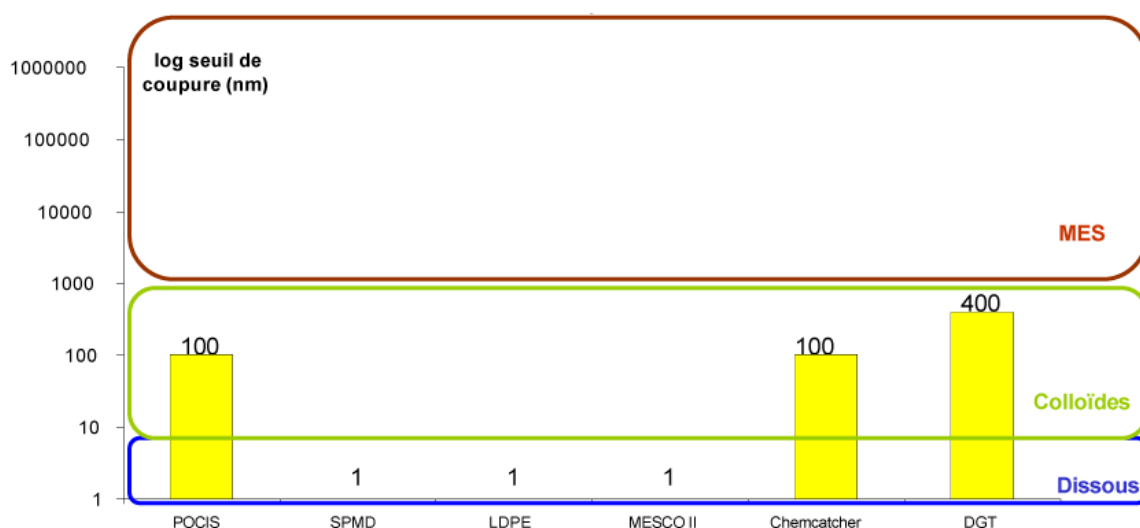


Figure 13 Seuil de coupure de différents échantillonneurs intégratifs. Le schéma présente les seuils de coupure théoriques de différents outils d'échantillonnage passif (nm) ainsi que les seuils de fractionnement (diamètre de pores de la membrane qui englobe la phase adsorbante) des différents compartiments de l'environnement (dissous, colloïdes et matières en suspension) (Vrana et al., 2005b; Allan et al., 2006; Lardy-fontan. et Lalère., 2010).

1.4.6 Influence des facteurs environnementaux sur l'échantillonnage

Par analogie avec un modèle développé et validé par Huckins et al. (1999) pour les SPMDs, R_s peut être défini par l'équation 8 :

$$R_s = k_0 \times S \quad \text{équation 8}$$

Où S correspond à l'aire de la surface d'échange (cm^2) et k_0 représente le coefficient global de transfert de masse (cm j^{-1}). On définit souvent la résistance au transfert de masse I_0 comme étant l'inverse du coefficient de transfert, soit :

$$I_0 = \frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_M} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_M}{D_M K_{MW}} \quad \text{équation 9}$$

où k_w et k_M (cm s^{-1}) sont les coefficients de transfert de masse dans l'eau et dans la membrane respectivement, δ (cm) est l'épaisseur de la couche considérée, K_{MW} (L.g^{-1}) est la constante d'équilibre eau-membrane, D_w ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) est constante de diffusion de l'analyte dans l'eau et D_M ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) est la constante de diffusion de l'analyte dans la membrane. Le terme $1/k_w$ représente donc l'influence de la couche limite d'eau sur le transfert, tandis que le terme $1/k_M$ représente l'influence de la membrane. Dans le cas du DGT, le transfert est contrôlé par le gel de diffusion placé entre la membrane et la phase réceptrice (Figure 12). L'équation 9 devient alors :

$$I_0 = \frac{1}{k_g} = \frac{\delta_g}{D_g} \quad \text{équation 10}$$

où δ_g (cm) représente l'épaisseur du gel de diffusion et D_g ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) le coefficient de diffusion de l'analyte à travers ce gel.

$1/k_w$, $1/k_M$ et $1/k_g$ sont dépendants des paramètres environnementaux tels que la température, la vitesse du courant. Par ailleurs, la présence de salissures sur la membrane (fouling) représente un compartiment supplémentaire qui s'oppose au transfert de masse avec un coefficient de résistance $1/k_f$. Ainsi, l'une des limitations connue des échantillonneurs passifs réside dans l'influence de ces paramètres environnementaux sur la valeur de la constante d'échantillonnage R_s , un paramètre clé pour déduire la concentration dans l'eau à partir des concentrations mesurées dans les échantillonneurs passifs (équation 6).

a) La vitesse du courant

En l'absence de courant, l'épaisseur δ_w de la couche limite de diffusion à l'interface eau-membrane (Figure 8) est maximale, et réduit lorsque la vitesse du courant augmente. Ces variations d'épaisseur affectent le transfert des analytes à travers le POCIS ou le Chemcatcher, et donc la valeur de R_s . Le niveau d'influence est fonction de la géométrie de l'échantillonneur passif (Lobpreis et al.,

2008), mais aussi des caractéristiques des molécules. Ainsi, l'accumulation des composés les plus hydrophobes ($\log K_{ow} > 4$) est principalement gouvernée par la couche d'eau statique, et ils seront donc plus affectés par les variations de la vitesse du courant (Booij et al., 1998).

La vitesse de courant peut également avoir une influence sur l'accumulation dans un système DGT, en cas d'exposition dans des milieux peu agités, où l'épaisseur de la couche limite de diffusion n'est pas négligeable devant l'épaisseur du gel diffusif (Uher et al., 2013).

b) Le fouling

Tout corps exposé dans un écosystème aquatique est susceptible de servir de support pour la faune et la flore, qui s'organisent alors en biofilm. Par ailleurs, les matières en suspension présentes dans l'eau peuvent également se déposer sur la membrane. Cette mince couche de salissures recouvrant l'échantillonneur augmente la résistance au transfert de masse I_0 en induisant une rétention des analytes, ou en obstruant les pores de la membrane. Huckins et al. (2002a) ont montré que l'accumulation des HAP à travers le SPMD pouvait être réduite de 20 à 70 % en présence de biofilm. L'influence du biofouling a également été démontrée pour le DGT (Uher et al., 2012), et pour le POCIS (Morin et al., 2012b), bien que la membrane en polyéthèresulfone utilisée pour cet échantillonneur soit moins sujette aux biosalissures (Lissalde, 2010).

c) La température

Une augmentation de la température diminue la viscosité de l'eau et facilite donc la diffusion des molécules dans la couche limite d'eau. Les transferts dans la membrane sont également facilités. L'influence de la température a été démontrée pour les Chemcatcher polaires concernant des herbicides (Kingston et al., 2000) et les POCIS concernant des composés pharmaceutiques (Togola et Budzinski, 2007), mais aussi pour des composés organiques hydrophobes dans le cas du Chemcatcher apolaire (Vrana et al., 2006). Dans le cas du DGT, l'augmentation de la température améliore le transfert à travers le gel diffusif et s'accompagne d'une augmentation du coefficient de diffusion D_g (Zhang et Davison, 1995).

La température, la vitesse du courant et le (bio)fouling peuvent donc fortement affecter l'accumulation des contaminants dans les échantillonneurs passifs. En conséquence, lorsque les conditions environnementales du milieu diffèrent de celles utilisées lors de l'étape de calibration, les R_s *in situ* peuvent être différents de ceux mesurés en laboratoire. Une difficulté supplémentaire est que ces conditions peuvent varier au cours de l'exposition. Si le biais lié à la variation des conditions environnementales n'est pas corrigé, les concentrations calculées avec les R_s (ou les coefficients de diffusion pour le DGT) obtenus au laboratoire peuvent être erronées. Concernant le POCIS et le Chemcatcher, différentes méthodes ont été suggérées pour corriger ce biais.

1.4.7 Méthodes de correction du biais lié à la variation des facteurs environnementaux

a) L'approche PRC (Composé de référence et de performance)

Une solution envisagée pour corriger ce biais consiste en l'utilisation d'un composé de référence et de performance (PRC), dont la désorption dans le milieu serait directement corrélée à l'accumulation des molécules. En dopant la phase adsorbante avec ce PRC avant l'exposition (C_{PRC0}), puis en mesurant sa concentration dans l'échantillonneur en fin d'exposition (C_{PRCf}), on en déduit sa vitesse de désorption dans les conditions du laboratoire (k_{ecal}) ou de terrain ($k_{einsitu}$). La cinétique d'élimination d'un PRC d'un échantillonneur passif est basée sur le modèle cinétique décrivant l'échantillonnage passif (équation 11) :

$$C_{PRC(t)} = C_{PRC0} \times e^{-k_e t} \quad \text{équation 11}$$

Les PRCs utilisés sont généralement des composés organiques marqués avec un isotope stable (le plus souvent du deuterium), et sont donc facilement identifiable lors de l'analyse des extraits d'échantillonneurs. De ce fait, C_w est nulle dans le cas du PRC et l'équation 11 peut être réarrangée comme suit :

$$k_e = \frac{\ln(C_{PRC0} / C_{PRCf})}{t} \quad \text{équation 12}$$

Si les échanges au sein de l'échantillonneur sont supposés isotropes, alors désorption et accumulation sont corrélées. Un $R_{s\text{ in situ}}$ (ou $k_{u\text{ in situ}}$) peut alors être estimé pour chacune des molécules à partir de la désorption du PRC. Le facteur de correction est déterminé grâce au ratio des k_e obtenus au laboratoire (k_{ecal}) et sur le terrain ($k_{einsitu}$) (équation 13).

$$k_{u\text{ in situ}} = \frac{k_{e\text{ in situ}}}{k_{ecal}} \times k_{u\text{ cal}} \quad \text{équation 13}$$

Cette démarche a d'abord été suggérée et appliquée pour les SPMDs (Booij et al., 2002; Huckins et al., 2002a; Booij et Smedes, 2010). La méthode PRC est facilement applicable à ce type d'échantillonneur car les phases utilisées font appel à des mécanismes de partage et favorisent les conditions d'échange isotrope entre l'échantillonneur et l'eau. Pour les échantillonneurs tels que le POCIS et le Chemcatcher (version polaire) qui incluent des phénomènes d'adsorption (supposés anisotropes), l'application de la démarche PRC est plus complexe. La difficulté principale consiste à identifier un composé capable d'être relargué à l'extérieur de l'échantillonneur. Pour le POCIS,

Mazzella et al. (2007) ont montré que la DIA d5 présentait un potentiel de désorption satisfaisant, et vérifié l'isotropie pour cette molécule. Son utilisation en tant que PRC dans les conditions de terrain a permis d'obtenir des R_s *in situ* fiables (Mazzella et al., 2010). Toutefois, l'ensemble des mécanismes mis en jeu et pouvant expliquer que certains composés puissent désorber sont encore peu ou mal compris. Il semble que le processus d'accumulation dans le POCIS soit sous l'influence de plusieurs phénomènes complexes incluant l'adsorption des molécules les plus hydrophobes sur la membrane en PES, la diffusion via la micro et macroporosité de la phase réceptrice et enfin la fixation sur l'un des deux sites d'interaction (hydrophiles et hydrophobes) de la phase Oasis HLB (Bauerlein et al., 2012; Belles et al., 2014a; Fauvelle et al., 2014). Le couplage de tous ces processus pourrait rendre caduque l'hypothèse d'échanges isotropes pour certains composés. Fauvelle et al. (2014) ont ainsi observé des phénomènes biphasiques pour l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique dans le POCIS pharmaceutique. Les composés cibles, capables de désorber et d'être utilisés en tant que PRCs, et les molécules plus hydrophobes plus fortement retenues, sont contrôlés différemment par ces mécanismes. Harman et al. (2011a) ont donc récemment soulevé la question de l'applicabilité de la démarche PRC pour le POCIS, qui implique de corriger des analytes modérément hydrophobes avec d'autres, plus polaires, alors que les mécanismes d'accumulation (et de désorption) mis en jeu dans les deux cas sont probablement différents. Aussi, bien que la démarche PRC ait parfois donné des résultats satisfaisants pour le POCIS, elle n'a pour le moment pas pu être généralisée pour ce type d'échantillonneur.

Pour le Chemcatcher (version apolaire), la mise en œuvre de la démarche PRC repose sur l'existence d'un modèle empirique liant le R_s au $\log K_{ow}$ (coefficient de partage octanol-eau) des analytes. Ce modèle, développé par Vrana et al. (2007) définit R_s comme :

$$\log R_s = Pi + 22.755 \log K_{ow} - 4.061 (\log K_{ow})^2 + 0.2318 (\log K_{ow})^3 \quad \text{équation 14}$$

Ce polynôme empirique, validé pour des molécules au $\log k_{ow}$ compris entre 3,8 et 7, prédit donc une augmentation du R_s avec le $\log k_{ow}$ ($\log k_{ow} < 5$), puis une diminution. Ce changement a été interprété comme marquant le passage entre un contrôle de l'accumulation par la membrane (molécules hydrophiles), vers un contrôle par la couche limite d'eau (pour les molécules plus hydrophobes).

Dans ce modèle, l'influence des paramètres environnementaux sur le R_s est prise en compte au travers du facteur Pi , qui représente donc l'effet lié à l'exposition. La valeur de Pi peut être estimée à partir de la désorption des PRCs introduits dans la phase réceptrice. Si les échanges sont supposés

isotropes, alors l'équation 4 est applicable, et l'équation 15 est obtenue en remplaçant la concentration par la masse :

$$R_{s\text{ in situ}} = k_{e\text{ in situ}} K_{sw} V - \frac{\ln\left(\frac{m_{PRCt}}{m_{PRC0}}\right)}{t} K_{sw} V \quad \text{équation 15}$$

avec V (L) le volume de l'échantillonneur. Selon Vrana et al. (2006) la constante d'équilibre K_{sw} peut également être liée à l'hydrophobicité des analytes d'après le modèle empirique :

$$\log K_{sw} = 1.382 \log K_{ow} - 1.77 \quad \text{équation 16}$$

Ainsi, tous les termes de l'équation 15 sont connus et le R_s *in situ* obtenu peut être reporté dans l'équation 6 pour revenir à la concentration dans l'eau.

Vrana et al. (2006) ont suggéré le phenanthrène d10 et l'acenaphtène d10 comme PRCs possibles. Et, après vérification de l'isotropie des échanges, les ont appliqués sur le terrain avec succès pour améliorer la justesse du Chemcatcher (Vrana et al., 2007; Vrana et al., 2010). Toutefois, le modèle empirique (équation 14) sur lequel repose la démarche explicitée ci-dessus a été développé et validé sur un ensemble de molécules incluant principalement des HAPs. Seuls trois pesticides ont été étudiés. Par conséquent, l'applicabilité de ce modèle pour des composés très différents des HAPs en termes de propriétés physico-chimiques doit encore être vérifiée.

b) L'étalonnage *in situ*

Une autre méthode utilisée pour s'affranchir de l'influence des paramètres environnementaux sur la vitesse d'accumulation des composés consiste à réaliser l'étalonnage des échantillonneurs directement dans le milieu étudié (*in situ*). Les R_s *in situ* sont alors obtenus directement, et n'ont pas besoin d'être corrigés si les conditions d'étude ne changent pas. Cette méthode permet d'améliorer la justesse de l'échantillonneur (Meadows et al., 1998; Lissalde, 2010; Harman et al., 2011b). Malheureusement, les coûts associés à sa mise en œuvre sont très élevés (important nombre d'échantillonneurs exposés dans différents milieux, pour différentes molécules et dans différentes conditions). Par ailleurs, il est possible que les conditions environnementales caractérisant le site étudié changent en cours d'année (en raison des changements de saison par exemple), nécessitant un nouvel étalonnage des outils. Par conséquent, cette méthode n'est pas adaptée pour la surveillance de routine.

Chapitre 2 : Matériel et Méthodes

2.1 Sites étudiés

De manière à disposer d'un maximum de données et de bénéficier de la mobilisation des acteurs locaux de la gestion de l'eau, nous avons choisi d'étudier des zones où l'Agence de l'Eau Adour-Garonne apporte son concours financier dans le cadre de Plan d'Action Territoriaux (PAT). Deux territoires ont été retenus : le PAT du Trec-Canaule (47), et celui de l'Auvézère (19), qui présentent des caractéristiques très différentes tant en terme d'occupation des sols que de pratiques culturelles ou de contexte pédo-climatique. Pour chaque bassin versant, un point est choisi sur le linéaire du cours d'eau étudié et deux autres points sont choisis sur un ou deux affluents, afin d'étudier leur contribution à la contamination du cours d'eau principal. Des photographies de chacun des six sites sont disponibles en Annexe 3.

2.1.1 Le PAT du Trec-Canaule

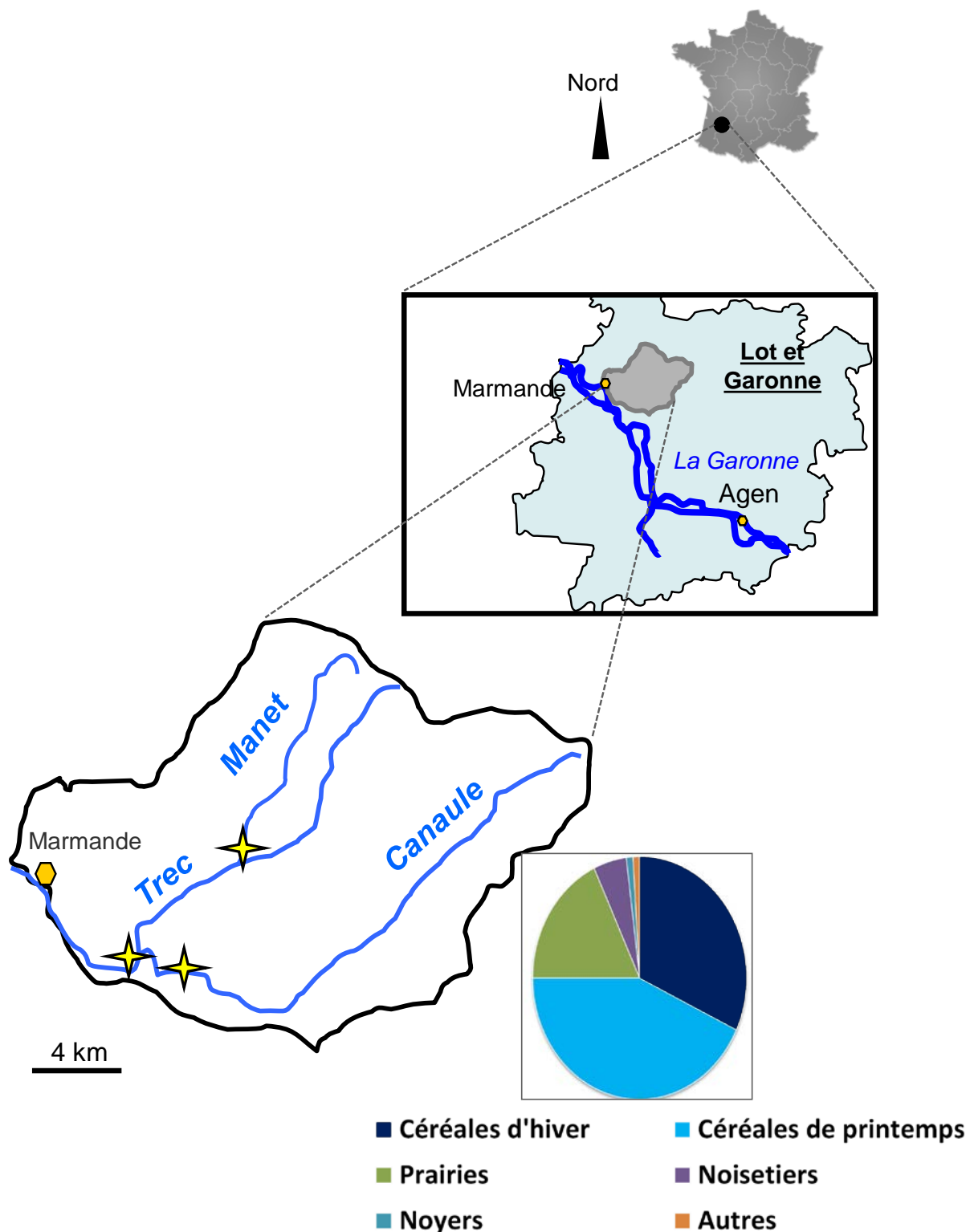


Figure 14 Localisation géographique du PAT du Trec-Canaule et des sites étudiés (étoiles jaunes), et occupation des sols (Chambre d'agriculture du Lot et Garonne, 2009)

Le bassin versant du Trec-Canaule (Figure 14) a une surface de 202 km² et se situe dans le Nord-Ouest du Lot-et-Garonne (47). On y dénombre 23 communes, près de 300 agriculteurs et 2

syndicats de rivières. C'est une zone au relief très légèrement vallonné, majoritairement constituée de terrains molassiques. Les pentes sont faibles à modérées (0 à 10%). La région bénéficie d'un climat océanique avec des influences méditerranéennes avec des vents asséchants et des précipitations plus faibles. La moyenne annuelle des précipitations est de 737 mm/an (Chambre d'Agriculture du Lot et Garonne, 2009). L'hiver est relativement doux avec des températures au mois de janvier aux alentours de 5°C. Le printemps se caractérise par une pluviométrie aléatoire et des températures en hausse régulière. Cette période, qui coïncide avec une grande partie des traitements phytosanitaires, favorise ainsi le lessivage de ces matières actives et leur transfert en dehors de la parcelle. L'été est chaud et en alternance sec ou humide selon que prédomine l'influence océanique ou méditerranéenne. L'évapotranspiration potentielle est en moyenne de 84 mm, mais les écarts peuvent être grands entre l'hiver et l'été. Les périodes de sécheresse estivale sont régulières, entrecoupées de violents orages, aux précipitations importantes mais ponctuelles (Chambre d'Agriculture du Lot et Garonne, 2009).

Le bassin versant du Trec-Canaule présente une surface agricole utile de 120 km² (60% du territoire du PAT). On y trouve principalement de grandes cultures céréalières, des prairies et quelques cultures spécifiques (maraîchage, arboriculture, vignes) (Figure 14). C'est donc une zone qui comporte une pression agricole forte, avec des teneurs en nitrates et en phytosanitaires préoccupantes dans les eaux nautrelles. Le diagnostic réalisé par l'Agence de l'eau Adour-Garonne en 2006 a mis en évidence l'occurrence de pics de concentration en atrazine et en alachlore (toutes deux substances prioritaires au titre de la DCE), notamment au printemps. Des concentrations en nitrates dépassant le seuil de potabilisation de l'eau de 50 mg L⁻¹ (Arrêté du 11 janvier, 2007) ont fréquemment été relevées en 2006, souvent après des épisodes pluvieux.

L'un des 5 objectifs du PAT à atteindre fin 2012, était de tendre vers une somme des teneurs de phytosanitaires autour de 2 µg/l, seuil de potabilisation de l'eau brute (Arrêté du 11 janvier, 2007), même si cette eau n'est pas utilisée directement pour l'alimentation en eau potable. Les pics de contamination observés sur le réseau hydrographique peuvent s'expliquer par des pollutions ponctuelles (manque d'informations et d'équipements au niveau du remplissage des appareils de traitements, du lavage,...) et diffuses (pas de désherbage mécanique et/ou mixte, manque d'informations sur les produits, les conditions de traitements,...) au niveau agricole et non agricole. Ainsi, pour améliorer la qualité de l'eau, il a été proposé depuis 2008 des actions liées à l'amélioration de ces pratiques par de la formation, des investissements dans le cadre du PVE (Plan Végétal pour l'Environnement) volet 5, des comparaisons entre désherbage mécanique et chimique et par des journées de démonstration. Des MAEt (Mesures AgroEnvironnementales territorialisées) ont également été proposées comme la réduction de l'usage des herbicides.

Sur le PAT du Trec, les affluents étudiés sont la Canaule et le Manet (Figure 14). Les points de prélèvements sont placés juste avant la confluence avec le Trec, afin d'évaluer la contribution de ces deux cours d'eau à la contamination en pesticides. Ces deux stations sont également suivies dans le réseau de mesures de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne.

2.1.2 Le PAT de l'Auvézère

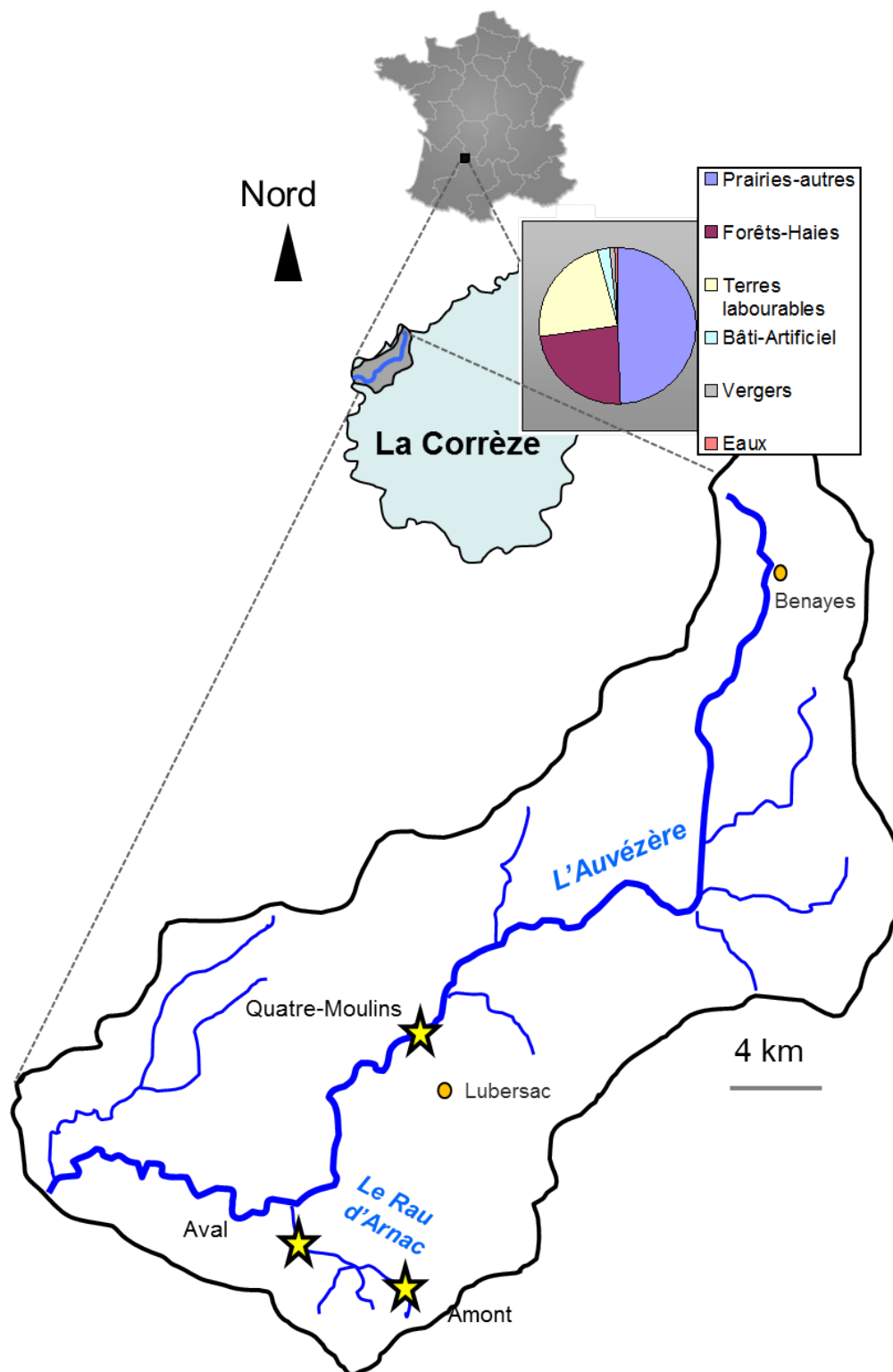


Figure 15 Localisation géographique du PAT de l'Auvézère et des sites étudiés (étoiles jaunes), et occupation des sols (Chambre d'agriculture de la Corrèze, 2006)

Le bassin versant de l'Auvézère subit une influence climatique océanique caractérisée par des saisons douces et relativement humides. Le climat moins rigoureux que sur la plupart de la Corrèze permet une présence plus marquée d'une agriculture céréalière et arboricole. Le territoire du PAT

Auvezère, situé sur le bassin versant Limousin de cette rivière (Figure 15), a une surface de 180 km² environ et est essentiellement rural. En plus des 40 premiers kilomètres de l'Auvezère, le périmètre du PAT englobe de nombreux affluents, représentant 138 km de réseaux permanents et 187 km de non permanents, définissant ainsi de nombreux petits sous-bassins versants. On y retrouve de l'élevage bovin extensif (50 % du territoire du PAT en prairie), des grandes cultures, essentiellement pour l'alimentation du bétail (23% du territoire du PAT en terre labourable) et de la pomiculture (1 % du territoire du PAT en vergers pour la production de pommes Golden).

D'après les documents du PAT (Chambre d'Agriculture de la Corrèze, 2006) : « Les pratiques phytosanitaires de la zone restent à améliorer, tant pour la protection de l'environnement (manipulations à risques, matériel non adapté ou obsolète) que pour la protection de l'applicateur et des tiers ». Les utilisateurs de produits phytosanitaires sont multiples sur le territoire du PAT : agriculteurs, particuliers, SNCF (une ligne ferroviaire traverse le bassin versant), collectivités, haras nationaux de Pompadour, service départemental de la voirie. Globalement, les concentrations en pesticides retrouvées sont faibles mais de fortes valeurs peuvent être relevées ponctuellement pour certaines substances (2,4-MCPA 1,9 µg/L ; glyphosate 3,4 µg/L en 2007).

En conclusion, sur le territoire du PAT Auvézère, l'emploi des produits phytosanitaires est multi-utilisateurs et un bruit de fond est présent dans les eaux avec parfois des valeurs qui posent problème dans le cadre de l'alimentation en eau potable ou pour le milieu naturel.

La station des Quatre-Moulins (Figure 15) est un point de captage pour l'alimentation en eau potable des villes environnantes. La contamination en pesticides se devrait donc d'y être la plus faible possible. Le choix du Rau d'Arnac est motivé par la taille relativement petite (10,5 km²) du bassin versant drainé par ce cours d'eau, ce qui devrait faciliter l'étude des transferts de pesticides, de la parcelle vers le ruisseau.

2.2 Sélection des molécules étudiées

La famille des pesticides inclut plusieurs centaines de molécules. En France, plus de 300 substances actives sont aujourd'hui utilisées et peuvent potentiellement être retrouvées dans les eaux de surface. A ces centaines de molécules s'ajoutent celles qui ont été utilisées par le passé et qui sont depuis interdites (mais qui sont encore présentes dans les sols et les eaux), ainsi que leurs produits de dégradation.

Les PAT du Trec-Canaule et de l'Auvézère sont suivis depuis au moins trois ans par l'Agence de l'eau Adour-Garonne ainsi que les Chambre d'Agriculture du Lot-et-Garonne et de la Corrèze. L'étude des chroniques de suivis des années précédentes nous a permis de sélectionner, dans un premier

temps, les molécules les plus fréquemment retrouvées sur chacun des bassins versants, en lien avec les pratiques culturales des agriculteurs. Sur le PAT du Trec, les herbicides associés à la culture du maïs et des céréales, étaient essentiellement des chloroacétanilides : parmi les plus détectées, on peut citer le métolachlore, l'acétochlore et le diméthénamide. Sur le PAT de l'Auvézère, les molécules détectées appartenaient à des familles très diverses, conséquence directe de la multiplicité des utilisateurs : herbicides de cultures d'hiver (chlortoluron, métazachlore), insecticides associés aux vergers (pyrimicarbe, carbofuran) et fongicides (tébuconazole). Dans un second temps, la liste a été adaptée aux caractéristiques des trois échantillonneurs passifs choisis. Le POCIS, le Chemcatcher et le DGT échantillonnent respectivement les molécules polaires neutres ($\log K_{ow} < 4$), les composés modérément hydrophobes ($2 < \log K_{ow} < 6$), et les métaux et métalloïdes (Figure 7). Bien qu'elles soient parfois détectées à des concentrations élevées sur certains sites, les molécules très polaires et ionisées (comme le glyphosate, son métabolite l'AMPA ou le dicamba ; $\log K_{ow} < 0$) ont dû être exclues car aucun des trois échantillonneurs étudiés n'est adapté à ce type de composé. Certaines molécules choisies étaient déjà intégrées dans les méthodes d'analyses du laboratoire de Chimie de l'Irstea de Bordeaux, tandis que d'autres ont fait l'objet de développements analytiques que nous décrirons ultérieurement. C'est le cas de la plupart des molécules hydrophobes analysées en GC (Chromatographie Gazeuse), et de quelques herbicides ajoutés à la méthode HPLC (Chromatographie Liquide Haute Performance). La liste définitive est disponible dans le Tableau 1.

Concernant les métaux et métalloïdes, le DGT étant capable d'échantillonner quasiment tous les éléments (à condition d'adapter la phase réceptrice), le choix s'est porté sur quelques éléments d'intérêt : Le Cu et l'As pour être ou avoir été utilisés comme produit phytosanitaire ; le Cd comme micropolluant faisant l'objet de suivi sur la qualité des eaux dans la DCE ; et le Ni comme élément pouvant se retrouver dans le bruit de fond géologique. Le choix du cuivre est bien sûr également motivé par son utilisation fréquente dans certaines préparations à action fongicide (bouillie bordelaise), essentiellement sur vignes et dans les vergers. Avec l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) le cuivre, le cadmium et le nickel, pourront être quantifiés à très faibles concentrations.

Tableau 1 Liste et propriétés des pesticides organiques étudiés (Substances prioritaires DCE en bleu)

Molécule	Famille	LogP ^a	Koc (L kg ⁻¹) ^b	DT50 (j) ^b	Hydrolyse ^b	Action ^b	Usage en France ^c	NQE-MA (µg L ⁻¹) ^d	NQE-CMA (µg L ⁻¹) ^d
1-(3,4-dichlorophenyl)-3-methyl urea (DCPMU)	Métabolite	2.46	-	-	-	Metabolite	-	-	-
1-(4-isopropylphenyl)-3-methyl urea (IPPMU)	Métabolite	2.63	-	-	-	Metabolite	-	-	-
1-(4-isopropylphenyl)-urea (IPPU)	Métabolite	2.16	-	-	-	Metabolite	-	-	-
3,4-dichlorophenyl urea (DCPU)	Métabolite	2.01	-	-	-	Metabolite	-	-	-
Acetochlore	Chloroacétanilide	3.03	203	13	Stable	Herbicide	Interdit (2013)	-	-
Alachlor	Chloroacétanilide	2.63	124	14	Instable	Herbicide	Interdit (2008)	0.3	0.7
Atrazine	Triazine	2.61	100	29	Très stable	Herbicide	Interdit (2003)	0.6	2.0
Azoxystrobine	Strobilurine	2.25	423	21	Très stable	Fongicide	Blé, maïs	-	-
Carbaryl	Carbamate	2.36	417	25.8	Instable	Insecticide	Interdit (2008)	-	-
Carbendazime	Carbamate	1.52	223	18	Très stable	Insecticide	Interdit (2008)	-	-
Carbofuran	Carbamate	2.32	22	20.8	Stable	Insecticide	Interdit (2008)	-	-
Chlorfenvinphos	Organophosphoré	3.8	680	30	Très stable	Insecticide	Interdit (2007)	0.1	0.3
Chlorpyrifos	Organophosphoré	4.7	8151	18.7	Très stable	Insecticide	Maïs, vergers	0.03	0.1
Chlortoluron	Urée substituée	2.41	208	34	Très stable	Herbicide	Blé	-	-
Cyproconazole	Triazole	2.91	442	48.5	Très stable	Fongicide	Blé	-	-
Desethylatrazine (DEA)	Métabolite	1.51	-	-	-	Metabolite	-	-	-
Desethylterbutylazine (DET)	Métabolite	1.98	-	-	-	Metabolite	-	-	-
Desisopropylatrazine (DIA)	Métabolite	1.15	-	-	-	Metabolite	-	-	-
Diflufenicanil	Amide	4.9	3417	315	Stable	Herbicide	Blé, jardins publics	-	-
Dimetachlore	Chloroacétanilide	2.59	63	16.5	Très stable	Herbicide	Colza	-	-
Dimethanamide	Chloroacétanilide	1.89	108	12	Stable	herbicide	Colza, maïs	-	-
Dimethoate	Chloroacétanilide	0.78	34	7.2	Très stable	Insecticide	Vergers	-	-
Dimetomorphe	Morpholine	2.68	408	42.1	Très stable	Fongicide	Arbres, flowers	-	-
Diuron	Urée substituée	2.68	920	78	Très stable	Herbicide	Interdit (2008)	0.2	1.8
Endosulfan 1	Organochloré	4.7	11500	6-11 ^f	stable	Insecticide	Interdit (2007)	0.005	0.01
Endosulfan 2	Organochloré	3.83	6761	19-36 ^f	stable	Insecticide	Interdit (2007)	0.005	0.01
Endosulfan Sulfate	Organochloré	3.66	-	75-161 ^f	-	Métabolite	-	-	-
Epoxyconazole	Triazole	3.44	1073	117	Très stable	Fongicide	Blé, maïs	-	-
Flurtamone	Furanone	3.2	329	55.5	Très stable	Herbicide	Blé, tournesol	-	-
Flusilazole	Triazole	3.87	1663	94	Stable	Fongicide	Blé, vergers	-	-
Hexazinone	Triazinone	1.17	54	105	Stable	Herbicide	Interdit (2007)	-	-
Imidaclopride	Néonicotinoïde	1.1	225	174	Très stable	Insecticide	Blé, vergers	-	-
Isoproturon	Urée substituée	2.5	122	22.5	Très stable	Herbicide	Blé	0.3	1.0
Kresoxim-méthyl	Strobilurine	3.4	308	13.5	Stable	Fongicide	Blé, vergers	-	-
Lindane	Organochloré	3.7	1100	121	Très stable	Insecticide	Interdit (1998)	0.02	0.04
Linuron	Urée substituée	3.21	436	47.5	Très stable	Herbicide	Herbes, P de terre	-	-
Metazachlore	Chloroacétanilide	2.13	110	9.8	Instable	Herbicide	Colza, tournesol	-	-
Methomyl	Carbamate	2.38	25.2	7	Stable	Insecticide	Interdit (2008)	-	-
Metoxuron	Urée substituée	1.64	120	30	Instable	Herbicide	Interdit (2007)	-	-
Norflurazon	Pyridazinone	2.31 ^e	2254	7004	-	Herbicide	Interdit (2004)	-	-
Norflurazon-desméthyl	Métabolite	2.41	-	-	-	Metabolite	-	-	-
Oxadiazon	Oxadiazole	4.9	2339	105	Instable	Herbicide	Vergers, jardins publics	-	-
Pendimethaline	Amine	5.2	15744	99.17	Stable	Herbicide	Blé, pois, jardins publics	-	-
Procymidone	Dicarboximide	3,14	378	224	Instable	Fongicide	Interdit (2008)	-	-
Prosulfocarbe	Thiocarbamate	4,65	1693	9,8	Très stable	Herbicide	Blé, carotte	-	-
Pyrimicarbe	Carbamate	2,83	290	65,8	Stable	Insecticide	Vergers, tournesol	-	-
Simazine	Triazine	2,18	130	90	Très stable	Herbicide	Interdit (2003)	1.0	4.0
S-Metolachlore	Chloroacétanilide	3,24	200	21	Stable	Herbicide	Maïs, tournesol	-	-
Spiroxamine	Spirocétalamine	2,89	1947	405	Très stable	Fongicide	Blé	-	-
Tebuconazole	Triazole	3,7	1022	31	Stable	Fongicide	Blé, vergers	-	-
Terbutylazine	Triazole	3,21	220	46	Stable	Herbicide	Interdit (2003)	-	-
Trifluraline	Amine	5,27	8765	170	Très stable	Herbicide	Interdit (2009)	0.03	-

a <http://www.ineris.fr/substances/fr> b <http://www.ineris.fr/siris-pesticides> c <http://e-phy.agriculture.gouv.fr> d Directive 2013/39/EC e <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm> f <http://www.fao.org>

2.3 Préparation des échantillonneurs passifs

2.3.1 POCIS

Les POCIS utilisés dans cette étude sont de type « pharmaceutique », c'est-à-dire comprenant une phase réceptrice Oasis HLB (taille des particules de 30 μm , surface spécifique 810 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, Waters France). Cette phase est préalablement dopée en DIA d5 (Dr Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Allemagne), utilisée comme PRC (Mazzella et al., 2010; Lissalde et al., 2011).

a) Dopage de l'adsorbant

La phase Oasis HLB est rincée avec 20 ml de méthanol (grade HPLC, Atlantic Labo Bruges, France) puis séchée sous flux d'azote pendant 30 min. Après quoi, la phase sèche est extraite de la cartouche et 5 g sont transférés dans un ballon et dopés en PRC par ajout de 35 ml de méthanol contenant 200 μl de DIA-d5 à 100 ppm. Le mélange est placé 15 min aux ultrasons (Modèle B3210E-DTH, 47 kHz, 335 watt, Branson, Connecticut, USA) afin d'assurer un dopage homogène, puis le méthanol est évaporé lentement au rotavapor (Hei-VAP value 560-01100-00, Heidolph Instruments, Schwabach, Allemagne) à 50°C. Enfin, la phase est séchée à l'étuve pendant 2 à 3h à 70°C et stockée au réfrigérateur. Afin de déterminer la quantité exacte de PRC ajoutée, des cartouches de référence sont préparées, éluées et analysées pour chaque lot de fabrication.

b) Montage des POCIS

Les POCIS sont préparés au laboratoire quelques jours avant l'exposition, avec 200 mg de phase Oasis HLB dopée en DIA-d5, emprisonnée entre deux membranes en polyéthersulfone (0,1 μm , PALL Holtzheim, France). Le tout est maintenu au moyen de deux anneaux plats en inox et de 3 boulons en inox (Figure 10). Ces dispositifs sont ensuite stockés au réfrigérateur et transportés sur le terrain dans des glacières à 4°C.

c) Démontage des POCIS et récupération de la phase Oasis HLB

Après exposition la phase Oasis HLB est récupérée dans un bécher avec 10 ml d'eau ultrapure (18,2 M Ω , Système Synergy UV Millipore, Billerica, USA) puis transféré dans une cartouche SPE vide préalablement pesée. Le bécher est rincé avec 5 ml d'eau ultrapure, également transférés sur la cartouche SPE. L'ensemble de ces étapes est réalisé sous vide partiel (environ 53,33 kPa) à l'aide d'un visiprep (Supelco, France). La cartouche est séchée sous flux d'azote pendant environ 30 min, puis de nouveau pesée afin de s'assurer de la quantité de phase récupérée. Enfin, la cartouche est stockée au congélateur jusqu'à l'éluion.

d) Elution des POCIS

L'éluion est réalisée avec 3 ml de méthanol, suivis de 3 ml d'un mélange méthanol/acétate d'éthyle (grade HPLC, Atlantic Labo Bruges, France) (75 :25 v/v). Le solvant est évaporé à l'aide d'un évaporateur automatisé (Speedvac concentrator SAVANT SPD121P, Thermo Scientific) jusqu'à ce qu'il n'en reste plus que quelques gouttes puis l'échantillon est repris dans 1 ml d'acétonitrile. Au cours de travaux précédents, Lissalde et al. (2011) ont mis en évidence l'existence d'effets de matrice, affectant l'analyse des extraits de POCIS par HPLC ESI-MS/MS. En plus de l'ajout d'étalons internes, la solution proposée consiste à diluer les échantillons de POCIS par un facteur 10 avant l'analyse, afin de limiter la présence des molécules interférentes. L'échantillon final est donc préparé avec 100 µl d'extrait de POCIS concentré, 890 µl d'eau ultrapure et 10 µl d'une solution de huit étalons internes (atrazine d5, carbaryl d3, carbofuran d3, DEA d6, diuron d6, méthomyl d3, métolachlore d6, pyrimicarbe d6, Dr Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Allemagne) à 1 ppm.

2.3.2 Chemcatcher

Les Chemcatchers utilisés dans cette étude, adaptés aux molécules hydrophobes, incorporent une phase réceptrice sous forme de disque Empore C₁₈ (47 mm de diamètre, Supelco, France) et une membrane en polyéthylène basse densité (LDPE, 50 µm d'épaisseur, 47 mm de diamètre, Sacs Direct, France). Le choix de PRCs adéquats a fait l'objet de plusieurs expérimentations et le protocole de dopage du disque a dû être adapté.

a) Dopage du disque Empore C₁₈

L'utilisation de « Disk Holder » (Supelco, France) adaptables sur dispositif Visiprep facilite grandement cette étape (Figure 16).



Figure 16 Dopage de disque Empore C₁₈ maintenus par « Holders » sur un dispositif Visiprep

Les disques C₁₈ sont immergés une nuit dans du méthanol, de même que les membranes en LDPE dans du *n*-hexane (grade HPLC, Atlantic Labo Bruges, France). Après quoi, les disques C₁₈ sont posés sur les dispositifs de maintien (préalablement rincés à l'acétone) et rincés avec 50 ml de méthanol. 150 ml d'eau ultrapure sont ensuite transférés sur le disque en guise de conditionnement, suivis de 250 ml de solution d'étalons analytiques non marqué (Figure 17) ou de PRCs (Figure 18) à 10 ppm (dans de l'eau ultrapure). L'ensemble de ces étapes est réalisé sous vide partiel (environ 53,33 kPa). L'emploi du vide peut occasionner un perçage du disque C₁₈, assez fragile. Ce problème a été solutionné par l'ajout d'un filtre Ashless (découpé à la main à 47 mm de diamètre, porosité 20 µm, Whatmann) en-dessous du disque C₁₈. Après le dopage, le vide est maintenu environ 1 h afin de laisser sécher les disques.

Les rendements de dopage obtenus à ce stade pour une trentaine de molécules sont disponibles dans la Figure 17.

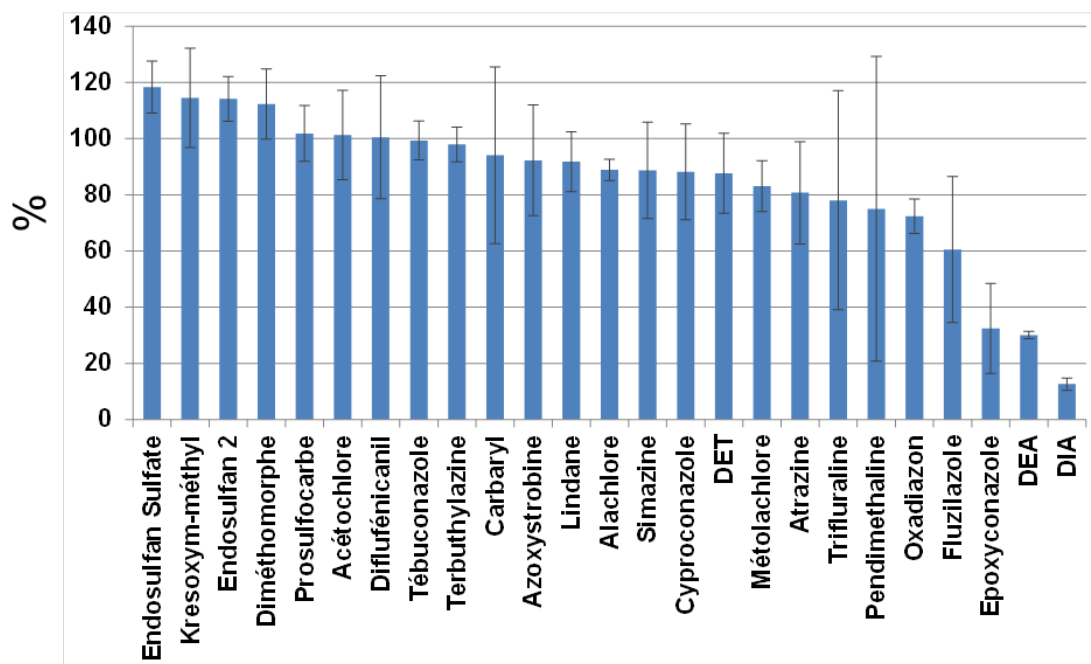


Figure 17 Rendements de dopage du disque Empore C₁₈ (volume 250 ml)

L'étude des rendements de dopage a montré que les molécules les plus polaires que sont la DEA et la DIA (log K_{ow} de 1,51 et 1,12 respectivement, (Tableau 1) sont mal retenues sur le disque C₁₈. Ceci est dû au fait que le volume d'eau dopée utilisé (250 ml) est plus important que le volume de fuite. Le volume des échantillons dopés a donc été réduit de 250 ml à 100 ml. Les rendements de dopage obtenus suite à cette modification sont représentés sur la Figure 18. Le rendement de dopage de la DEA a ainsi été amélioré passant de 30 à 86 %.

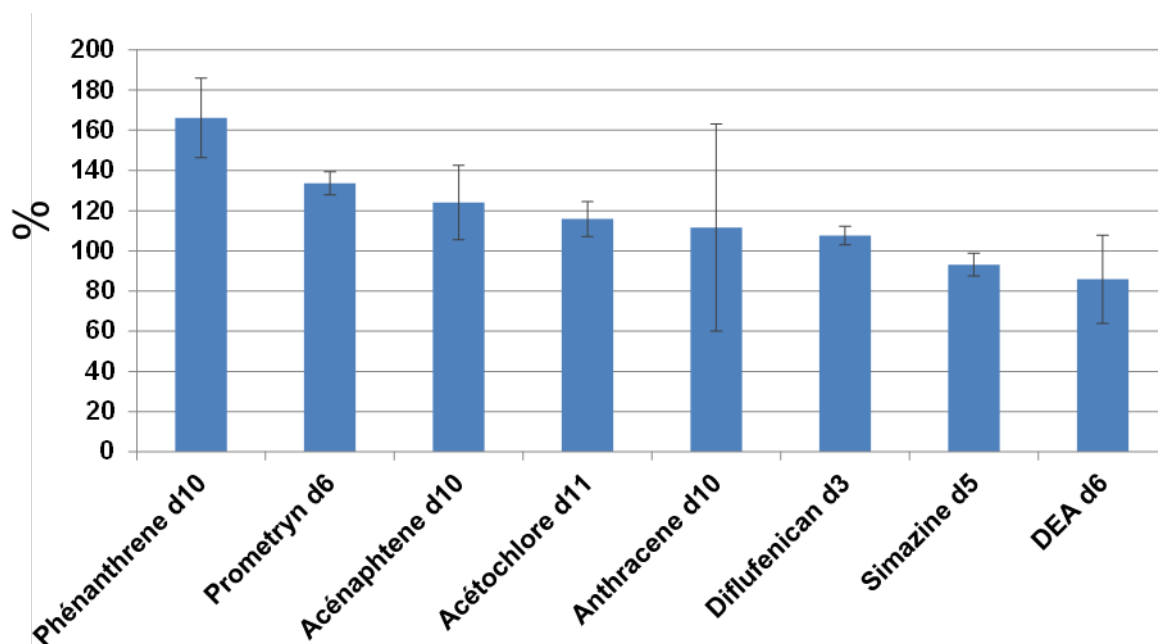


Figure 18 Rendements de dopage du disque Empore C₁₈ (volume 100 ml)

b) Montage des Chemcatchers

Après dopage et séchage, les disques sont posés sur le corps en PTFE des Chemcatchers, et imprégnés avec 1 ml de mélange méthanol/octanol (grade HPLC, Atlantic Labo, Bruges, France) (55 :45 v/v) (Vrana et al., 2005a). Après 5 min d'attente (pour laisser le méthanol s'évaporer), les disques sont recouverts d'une membrane en LDPE, en prenant garde d'éviter la formation de bulles d'air. Après quoi, l'ensemble est fermé avec la bague scellante en PTFE (Figure 19), recouvert du couvercle de protection et stocké au réfrigérateur.

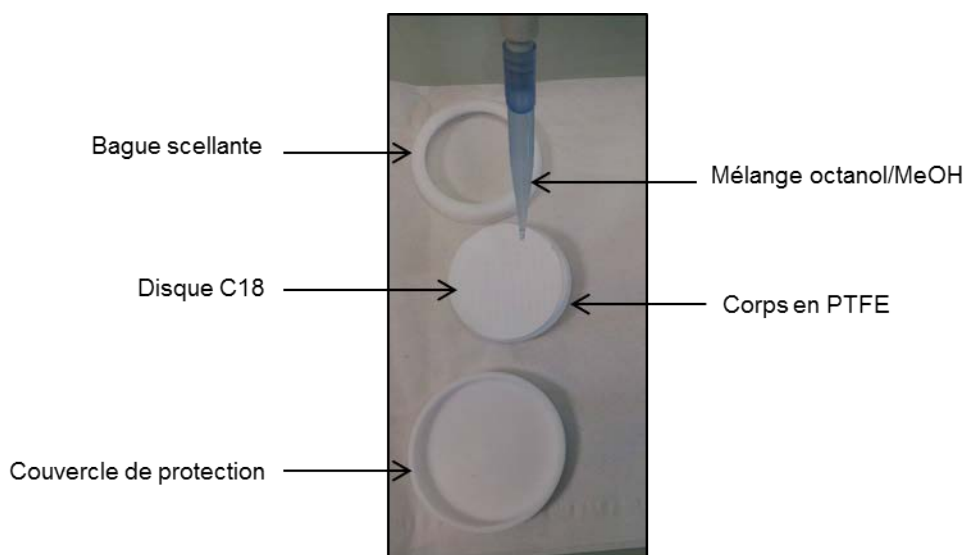


Figure 19 Montage d'un Chemcatcher

c) Elution

Après démontage des Chemcatchers, la membrane est rincée au-dessus d'un bécher en verre avec 5 ml d'acétone (grade HPLC, Atlantic Labo, Bruges, France), transférés ensuite dans un tube en verre de 15 ml contenant le disque C₁₈ récupéré. Le tout placé aux ultrasons pendant 5 min. L'éluat est ensuite transféré sur des cartouches SPE vides, remplies avec 2 g de Na₂SO₄ (Fluka, Sigma Aldrich, Schnelldorf, Allemagne) anhydre, afin d'éliminer toute trace d'eau. 5 ml de mélange 2,2,4-triméthylpentane (grade HPLC, Atlantic Labo, Bruges, France)/acétate d'éthyle (50 :50 v/v) sont ajoutés dans le tube contenant le disque, qui est de nouveau passé 5 min aux ultrasons. Tout comme précédemment, l'éluat est transféré sur la cartouche de Na₂SO₄. Le tube est rincé avec 2 ml du mélange précédent, transférés également sur la cartouche de Na₂SO₄. Toutes les fractions d'élutions sont reconstituées dans un tube en verre de 15 ml, et les 12 ml ainsi obtenus sont évaporés sous flux d'azote, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que l'octanol (idéalement 450 µl). L'octanol est transféré dans des vials d'analyse de 1,5 ml préalablement tarés, puis pesés afin de déterminer le volume exact d'octanol récupéré. Après quoi, l'échantillon est ajusté à 1 ml avec le volume d'acétate d'éthyle adéquat.

Les éluats de Chemcatchers ainsi préparés contiennent environ 45 % d'octanol. Comme souligné par Vrana et al. (2005a), les premiers tests d'analyse en GC-MS/MS ont mis en évidence un fort encrassement de la colonne capillaire par l'octanol, aboutissant très rapidement à une altération de l'allure des pics sur les chromatogrammes, qui s'évalent et deviennent illisibles. Ce problème a été solutionné en partie en diluant les échantillons par un facteur trois avant l'analyse, réduisant ainsi le pourcentage d'octanol à 15 %. L'échantillon final est donc préparé avec 333 µl d'extrait de Chemcatcher concentré, 656 µl d'acétate d'éthyle, et 10 µl d'une solution de quatre étalons internes (atrazine d5, chlorpyrifos d10, lindane d6, métolachlore d6) à 1 ppm.

2.3.3 DGT

Le DGT comprend un gel de diffusion et une phase réceptrice, également sous forme de gel, préparés selon le protocole décrit par Zhang et al. (1998).

a) Préparation du gel de diffusion

Le gel de diffusion est préparé à partir d'une solution de gel contenant 15 % d'acrylamide (Fisher Scientific) et 0,3 % de d'agent réticulant (DGTResearch Ltd) dans de l'eau ultrapure. Pour 4 ml de cette solution, 28 µl de persulfate d'ammonium (10 %, préparée fraîchement) et 10 µl de Tétraméthyléthylènediamine (TEMED) (Sigma Aldrich, Schnelldorf, Allemagne) sont ajoutés. A ce stade, la polymérisation commence, le gel est donc coulé précautionneusement entre deux plaques en verre séparées par des espaceurs de 0,5 mm (sauf mention contraire, cf §0). L'ensemble est placé

à l'étuve environ 45 min à 45°C, puis le gel est démoulé et réhydraté dans 500 ml d'eau ultrapure (renouvelée quatre fois minimum) pendant 24 h. L'épaisseur du gel ainsi réhydraté est de 0,77 (\pm 0,02) mm. Le gel est stocké au réfrigérateur dans une solution de NaNO₃ (0,01 M) jusqu'à utilisation.

b) Préparation des phases réceptrices Chelex et ferrihydrite

Les phases réceptrices Chelex, adaptées à l'échantillonnage des cations métalliques, sont préparées à partir de 2 ml de solution de gel (voir ci-dessus) auxquels sont ajoutés 0,400 g de résine Chelex-100 (forme sodique, 200-400 mesh, Bio-rad), 12 μ l de persulfate d'ammonium (10 %) et 3,2 μ l de TEMED (Zhang et al., 1998). La solution est ensuite coulée entre deux plaques en verre séparées par des espaceurs de 0,25 mm, puis mise à l'étuve 45 min à 45 °C (en position horizontale pour que les particules de Chelex se déposent sur l'une des faces du gel). Après démoulage, la phase est réhydratée dans 500 ml d'eau ultrapure (renouvelée quatre fois) pendant 24 h, puis découpée en disques de surface 4,9 cm², et stockée au réfrigérateur dans de l'eau ultrapure. L'épaisseur des phases réhydratées est de 0,40 (\pm 0,03) mm.

Les phases réceptrices ferrihydrite, adaptées à l'échantillonnage des anions, sont préparées selon le protocole décrit par Luo et al. (2010). Un gel de diffusion d'épaisseur 0,40 mm est immergé dans une solution de 4,04 g de Fe(NO₃)₃ · 9H₂O dissous dans environ 40 ml d'eau ultrapure, puis le volume est complété à 100 ml. Les gels sont immergés pendant au moins 2 h afin de permettre une distribution uniforme des ions Fe³⁺. Une fois l'équilibre atteint, chaque gel est rincé avec de l'eau ultrapure pendant quelques secondes, puis immergé dans 100 ml de solution tampon de MES (acide 2-(N-morpholino)ethanesulfonic (Sigma Aldrich, Schnellendorf, Allemagne) à 0,05 M ajustée à pH = 6,7 avec 4 ml de solution de NaOH (1M, Sigma Aldrich, Schnellendorf, Allemagne). La précipitation de la ferrihydrite est visible après 1 min d'immersion. La solution tampon contenant les gels est agitée pendant environ 40 min afin de permettre le développement complet de la ferrihydrite. Les gels sont ensuite rincés plusieurs fois pour éliminer l'excès de réactifs (500 ml d'eau ultrapure renouvelée quatre fois pendant 24 h, puis découpés (surface 4,9 cm²) et stockés au réfrigérateur (dans de l'eau ultrapure).

c) Montage des DGT

Quelques jours avant exposition, les DGTs sont montés avec une phase réceptrice (Chelex ou ferrihydrite), surmontée d'un gel de diffusion, puis d'un filtre en acétate de cellulose (0,12 mm d'épaisseur, porosité 0,45 μ m, Sartorius, France) (Figure 12). Les systèmes sont stockés avant utilisation à 4°C dans un sachet hermétique en polyéthylène contenant quelques gouttes d'eau ultrapure.

d) Elution

L'élution est réalisée dès le retour de terrain ou le lendemain. Après démontage des DGTs, Les résines sont récupérées et placées dans des tubes en plastique contenant 2 ml d'acide nitrique suprapur (HNO₃, 1 M) pendant au moins 24 h. Le coefficient d'élution des cations dans la résine Chelex est de 92 % pour le cadmium, 85 % pour le cuivre et 89 % pour le nickel. Pour la résine ferrihydrite, le coefficient d'élution est de 100 % pour l'arsenic.

2.4 Etalonnage des échantillonneurs passifs

2.4.1 Détermination des constantes cinétiques d'accumulation et de désorption : POCIS et Chemcatcher

Le calcul de la concentration moyenne dans l'eau, à partir de la masse d'analyte mesurée dans les échantillonneurs de type POCIS et Chemcatcher (équation 6), nécessite de connaître les constantes cinétiques d'accumulation de chacune des molécules cibles, pour chaque dispositif. En cas d'utilisation de PRC, les constantes cinétiques de désorption des molécules choisies doivent également être connues.

Dans un premier temps, cette étape a été réalisée au laboratoire, à l'aide d'un dispositif en microcosme précédemment décrit par Fauvelle et al. (2012). L'aquarium a une contenance d'environ 80 L. Une pompe immergée associée à une rampe de diffusion maintient un courant constant en face de chaque échantillonneur, tandis qu'une pompe péristaltique et un pousse-seringue alimentent le dispositif en continu en eau de ville et en solution de pesticides concentrée (Figure 20). La pompe péristaltique évacue également le surplus d'eau (surverse). Le taux de renouvellement de l'eau est fixé à 25 % par jour. Les échantillonneurs passifs sont récupérés en triplicats, à intervalles de temps réguliers.

Ce dispositif a été utilisé pour la calibration en laboratoire des POCIS, puis des Chemcatchers, en ajustant certains paramètres tels que la concentration dans l'eau, la vitesse du courant, la température, et le temps d'exposition.

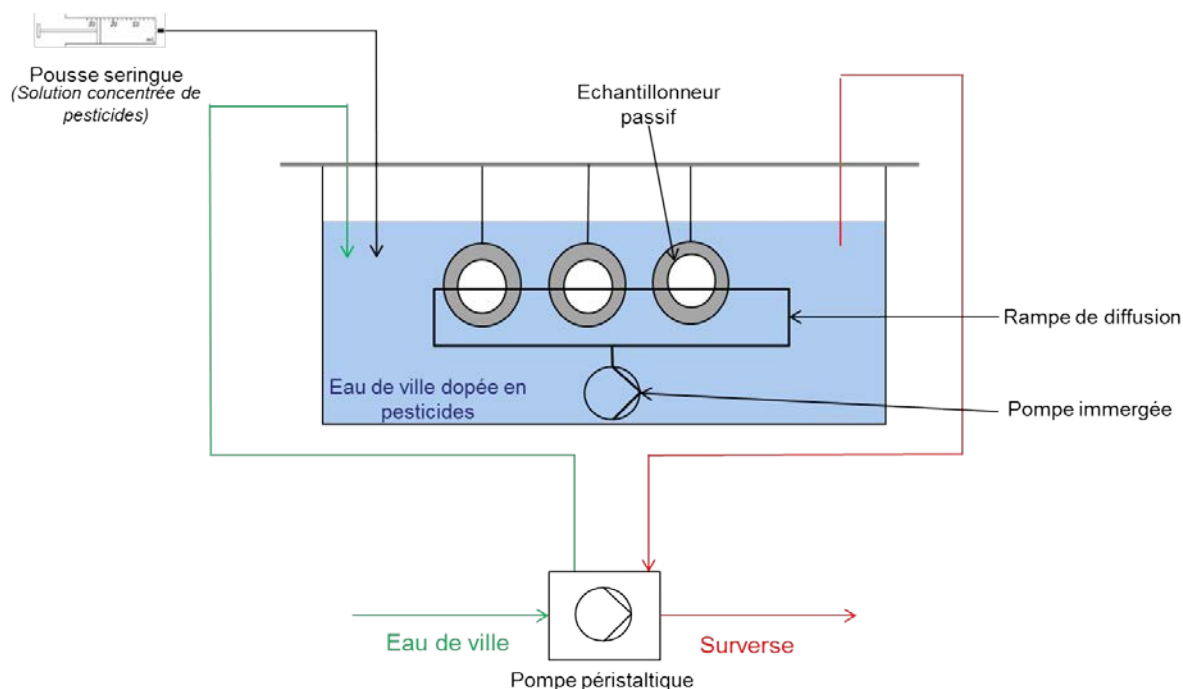


Figure 20 Schéma du dispositif utilisé pour la calibration des échantillonneurs passifs

Les paramètres utilisés pour la calibration en laboratoire des POCIS sont résumés dans le Tableau 2. Les 18 POCIS exposés ont été dopés en DIA-d5, afin d'étudier sa cinétique de désorption et vérifier son potentiel en tant que PRC. Trois cartouches sont préparées avec 200 mg de phase Oasis HLB dopée afin de déterminer la concentration initiale en PRC. Des échantillons ponctuels sont également prélevés tous les deux jours en moyenne afin de vérifier la concentration en pesticides dans l'eau d'exposition.

Tableau 2 Paramètres fixés lors de la calibration au laboratoire du POCIS

Nombre de POCIS exposés	18
Jours de récupération	1, 2, 5, 14, 21, 28
Vitesse du courant	4 – 6 cm s ⁻¹
Température	25 °C (± 2)
Concentration dans l'eau	≈ 0,9 µg L ⁻¹
PRC	DIA d5

Un étalonnage *in situ* du POCIS, a également été réalisé sur le Trec au printemps 2013. Les paramètres enregistrés au cours de cette calibration sont disponibles dans le Tableau 3. Des échantillons composites hebdomadaires ont également été prélevés sur le terrain (Tableau 5).

Tableau 3 Paramètres enregistrés lors de la calibration *in situ* du POCIS en 2013

Nombre de POCIS	15
Jours de récupération	1, 2, 7, 13, 27
Vitesse du courant	2 – 10 cm s ⁻¹
Température	14 °C (± 2)
PRC	DIA d5

Les paramètres utilisés pour la calibration des Chemcatcher sont résumés dans le Tableau 4. Les 24 Chemcatchers exposés ont été dopés avec 6 pesticides et 3 hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP) deutérés, afin d'évaluer leur potentiel en tant que PRC. Des échantillons ponctuels sont également prélevés tous les deux jours en moyenne afin de vérifier la concentration en pesticides dans l'eau d'exposition.

Tableau 4 Paramètres utilisés lors de la calibration au laboratoire des Chemcatchers

Nombre de Chemcatchers exposés	24
Jours de récupération	1, 2, 5, 7, 9, 14, 21, 28
Vitesse du courant	2,5 – 3 cm s ⁻¹
Température	17 °C (± 2)
Concentration dans l'eau	≈ 0,8 µg L ⁻¹
PRC	Acétochlore d11 DEA d6 Diflufénican d3 Prométryn d6 Simazine d5 Trifluralin d14 Acenaphtène d10 Anthracène d10 Phénanthrène d10

2.4.2 Détermination des coefficients de diffusion : DGT

L'utilisation du dispositif DGT nécessite de connaître les coefficients de diffusion des éléments cibles à travers le gel pour revenir à la concentration de l'eau. Cette étape a été réalisée au laboratoire, selon le protocole décrit par Zhang et Davison (1999). Cette approche inclut l'utilisation d'une cellule de diffusion constituée de deux compartiments en Plexiglas d'un volume de 70 ml interconnectés grâce à une ouverture de 1,5 cm de diamètre, pouvant accueillir un gel de diffusion, seul ou en association avec une membrane (Figure 21). Le compartiment B contient une solution non dopée tandis que le compartiment A contient la même solution, dopée à 5 mg L⁻¹ avec les éléments cibles. Deux types de solution ont été utilisés : la première est une solution de NaNO₃ à 10⁻² mol L⁻¹, la

seconde est une solution synthétique créée de façon à reproduire la force ionique mesurée dans l'eau de l'Auvézère. La composition de cette dernière est disponible dans le tableau 1 de la publication n°3 (Chapitre 5 :). Les compartiments sont mis sous agitation à l'aide de 2 tiges à ailettes.

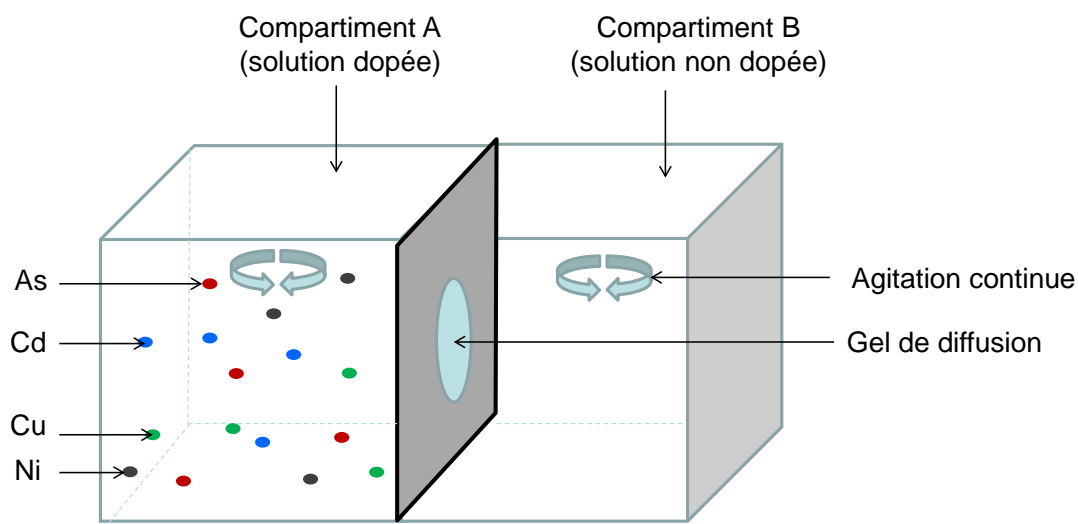


Figure 21 Schéma du dispositif utilisé pour la détermination des coefficients de diffusion des éléments trace dans le DGT

2.5 Exposition des échantillonneurs passifs sur le terrain et prélèvements ponctuels d'eau

2.5.1 Conditions de déploiement

Les POCIS sont exposés dans des cagettes ou des filets, face au courant, et protégés des débris charriés par les cours d'eau par un filet de protection. Les Chemcatchers ont été exposés dans une cagette, de manière parallèle au courant, et de façon à ce que la phase réceptrice et la membrane soient face au fond du cours d'eau. Ce positionnement vise à limiter la formation de biofilm, auquel la membrane en LDPE est très sujette ainsi que le dépôt de particules. Les DGT sont fixés sur des supports en plastique, et protégés des débris charriés par les cours d'eau par un filet de protection (Figure 22). Ils sont positionnés parallèles au courant, toujours de manière à réduire la formation de biofilm. Une sonde de température Tinytag (Aquatic 2, Gemini Data Loggers, Royaume-Uni) est placée à proximité des échantillonneurs afin de relever la température de l'eau (1 mesure toutes les minutes).



Figure 22 Cagettes prêtes à être posées sur le terrain. Les POCIS sont positionnés face au courant tandis que les DGTs (sur le côté de la cagette) sont placés dans le sens parallèle au courant. Les Chemcatcher sont à l'intérieur de la cagette

Le temps d'exposition est généralement de 14 jours. Les échantillonneurs sont exposés en exemplaire unique, en triplicats, ou en quintuplicats (Tableau 5 et Tableau 6) en fonction de l'objectif des expérimentations. Après exposition, les échantillonneurs sont transportés au laboratoire dans des glacières à 4°C puis démontés.

Pour chaque campagne, des blancs terrains correspondant à chaque type d'échantillonneur sont préparés. Ces blancs sont préparés et transportés sur le terrain dans les mêmes conditions que les systèmes exposés, puis ramenés au laboratoire et placés au réfrigérateur à 4 °C jusqu'à l'élution (en même temps que les dispositifs exposés).

2.5.2 Plan d'échantillonnage

Les plans d'échantillonnage réalisés sur les bassins versants du Trec-Canaule et de l'Auvézère sont résumés dans les Tableau 5 et Tableau 6.

En 2012, des POCIS ont été exposés sur chacun des sites (pour rappel, trois sur chaque bassin versant, voir Figure 14 et Figure 15), de façon continue et le plus souvent en exemplaire unique. Sur le bassin versant de l'Auvézère, des échantillons ponctuels d'eau ont également été prélevés toute l'année. Au cours du printemps, les POCIS ont été exposés en triplicats sur le Trec et à la station des Quatre-Moulins, sur l'Auvézère, afin de pouvoir comparer les concentrations obtenues avec celles mesurées dans l'eau à l'aide du préleveur automatique (prélèvements de 50 ml d'eau toutes les heures et récupération d'un échantillon composite hebdomadaire) installé à la même période. Enfin, des DGT ont été exposés à la station des Quatre-Moulins (de janvier à mai) afin de réaliser un premier screening. Cela nous a permis de constater la pureté insuffisante des blancs terrains, et nous a conduits à déterminer la limite de quantification associée à cet échantillonneur, pour cet environnement très peu contaminé (cf §4.4).

En 2013, le suivi réalisé sur le bassin versant de l'Auvézère a été très peu modifié par rapport à l'année précédente. Les DGT exposés cette année-là ont permis d'étudier l'influence de la méthodologie de déploiement et d'exploitation des résultats sur la mesure DGT. Sur le Trec, des POCIS et des Chemcatchers ont été exposés en mars, mai, juin, septembre et novembre afin de comparer les concentrations obtenues avec celles du réseau de surveillance de l'Agence de l'eau Adour-Garonne. Au printemps, les triplicats de POCIS et de Chemcatchers, associés au préleveur automatique ont servi à la réalisation d'une calibration *in situ*, tandis que les quintuplicats de POCIS associés aux échantillons ponctuels hebdomadaires ont permis d'étudier la fraction de pesticides échantillonnée (l'eau a été filtrée et les matières en suspension ont été récupérées et analysées).

En 2014, l'étude de la fraction de contaminants échantillonnée a été de nouveau réalisée sur le Trec, mais cette fois pour le Chemcatcher.

Tableau 5 Plan d'échantillonnage réalisé sur le bassin versant du Trec-Canaule en 2012, 2013 et 2014

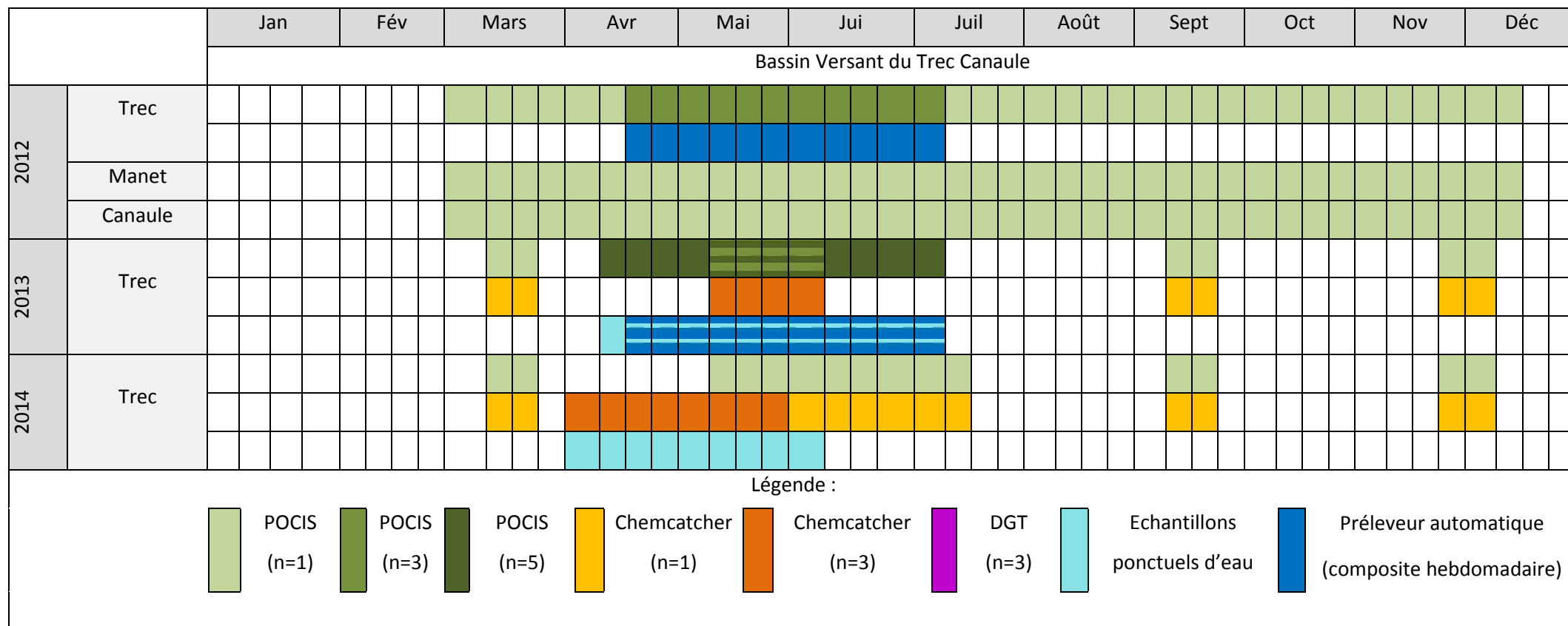
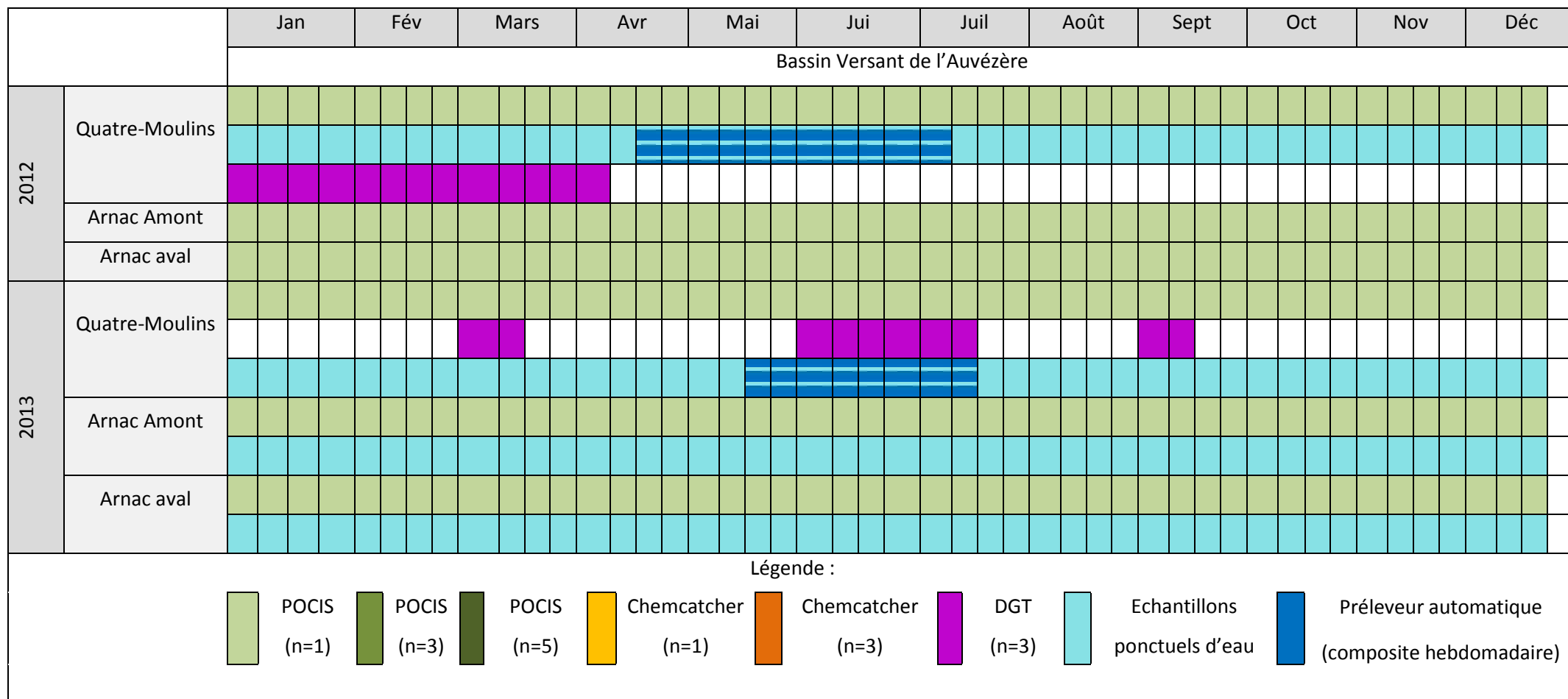


Tableau 6 Plan d'échantillonnage réalisé sur le bassin versant de l'Auvézère en 2012 et 2013



2.6 Techniques analytiques

2.6.1 Principes généraux

Sauf en cas de rejet accidentel, les teneurs en pesticides sont souvent infimes dans l'environnement en général, et dans l'eau en particulier. Pour les identifier et mesurer leur concentration, il faut disposer de méthodes analytiques sensibles, sélectives, et capables de recouvrir le plus large éventail possible de molécules. Le développement d'une méthode d'analyse d'une matière active donnée, sur une matrice donnée, constitue donc véritablement un thème de recherche, de même que l'adaptation d'une méthode existante à l'analyse de nouveaux composés, et/ou de nouvelles matrices. En effet, un protocole satisfaisant pour un couple pesticide-matrice ne convient pas à toutes les matrices, ni à tous les produits de la même famille, ni à tous les métabolites de la matière active (Fournier, 1995). Il est donc primordial de développer la méthode d'analyse sur l'ensemble des molécules et des matrices pour lesquelles elle sera utilisée. Si de nouveaux composés, ou de nouvelles matrices sont ajoutés à la méthode initiale, celle-ci doit faire l'objet d'une nouvelle validation. C'est le sujet de cette sous-partie, qui vise à décrire l'ensemble des développements analytiques réalisés dans le cadre de cette thèse, ainsi que leur validation.

L'analyse des polluants dans les cours d'eau comporte généralement plusieurs étapes, incluant l'extraction, la purification et la re-concentration des analytes de la matrice. Dans le cas des échantillonneurs passifs, ces étapes sont réalisées (dans une certaine mesure) *in situ*, directement dans le cours d'eau ce qui est l'un des avantages majeurs de cette technique. Par la suite, les échantillons concentrés et purifiés sont analysés, le plus souvent par chromatographie liquide ou gazeuse (pour séparer les différents constituants du mélange), associée à un détecteur (qui permet d'identifier et de quantifier les composés).

2.6.2 Méthode instrumentale HPLC-ESI-MS/MS

Cette technique est adaptée aux molécules thermolabiles et non volatiles. Elle a été utilisée dans cette étude pour l'analyse des pesticides les plus polaires.

L'appareillage est une HPLC Ultimate 3000 de Dionex, comprenant un dégazeur SRD-3600 à six canaux, une pompe DGP-3600 M, un passeur automatique WPS-3000 TSL et un four thermostaté (40 °C) TCC-3100 HP 1xRH 2P-6P. La colonne chromatographique est une Gemini-NX C18 3 µm, 110 Å, 100 x 2 mm avec une colonne de garde Gemini-NX C18 4 x 2 mm (Phenomenex). La phase mobile est un mélange d'acétonitrile et de solution d'acétate d'ammonium (5 mM, dans de l'eau ultrapure), dont les conditions de gradient sont indiquées dans le Tableau 7. Le volume d'injection est de 40 µl.

Tableau 7 Conditions de gradient utilisées en Chromatographie liquide

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

L'appareil chromatographique est couplé à un spectromètre de masse API 2000 triple quadripôle de Applied Biosystems/MDS/SCIEX. La spectrométrie de masse nécessite que les molécules soient sous forme ionisées, alors qu'après élution les molécules sont des solutés dissous dans un solvant. Il faut donc vaporiser le solvant dans une première étape. Cela est réalisé au moyen d'une source d'ionisation positive de type electrospray (ESI) turboionspray. Le nuage de gouttelettes chargées formé par le spray traverse simultanément un gradient de champ électrique et un gradient de pression (gaz séchant), ce qui permet de réduire progressivement la taille des gouttelettes, jusqu'à libérer des ions totalement désolvatés. Les ions ainsi formés sont ensuite transférés dans l'analyseur de masse fonctionnant en mode SRM (selective reaction monitoring).

Les transitions utilisées pour les pesticides analysés dans cette étude sont disponibles dans le Tableau 8. La transition 1 est utilisée pour la quantification tandis que la transition 2 permet de confirmer la présence de la molécule.

Tableau 8 Paramètres de détection des pesticides en Chromatographie Liquide (DP, Declustering Potential ; EC, énergie de collision, CXP, cell exit potential). Etalons internes en gris, traceurs en bleu et PRC en vert.

Pesticide	Transition 1	DP (V)	CE (V)	CXP (V)	Transition 2	DP (V)	CE (V)	CXP (V)
Acétochlore	270>224	25	20	5	270>148	25	20	5
Alachlore	270>162	25	30	4	270>238	25	30	4
Atrazine	216>174	25	25	4	216>104	25	25	4
Azoxystrobine	404>372	46	21	14	404>329	46	41	10
Carbaryl	202>145	41	15	6	202>127	41	39	6
Carbendazime	192>160	26	27	4	192>105	26	53	6
Carbofuran	222>165	41	17	6	222>123	41	31	6
Chlorfenvinphos	359>99	51	45	6	359>170	51	45	6
Chlorpyriphos	350>198	51	51	4	350>97	51	51	4
Chlortoluron	213>72	25	35	4	213>46	25	35	4
DCPMU	219>127	35	40	4	219>162	35	40	4
DCPU	205>127	30	40	4	205>162	30	40	4
DEA	188>146	30	25	3	188>104	30	25	3
DET	202>146	30	25	4	202>104	30	25	4
DIA	174>104	30	35	3	174>132	30	35	3
Dimethoate	230>199	41	13	6	230>125	41	29	6
Dimetomorphe	388>301	26	29	10	388>165	26	41	6
Diuron	233>72	25	40	3	233>46	25	40	3
Hexazinone	253>171	21	21	6	253>71	21	49	4
IPPMU	193>94	30	30	4	193>151	30	30	4
IPPU	179>137	30	30	4	179>94	30	30	4
Irgarol	254>198	30	30	4	254>91	30	30	4
Isoproturon	207>72	30	35	4	207>165	30	35	4
Linuron	249>160	30	30	4	249>182	30	30	4
Métazachlore	278>134	25	30	4	278>210	25	30	4
Méthomyl	163>88	21	13	4	163>106	21	13	4
Métolachlore	284>252	25	30	4	270>176	25	30	4
Métoxuron	229>72	30	40	3	229>46	30	40	3
Pyrimicarbe	239>72	21	35	4	239>182	21	21	6
Simazine	202>132	30	30	4	202>124	30	30	4
Terbuthylazine	130>174	30	25	4	230>146	30	25	4
Atrazine-d5	221>179	25	25	4				
Carbaryl-d3	205>145	14	15	6				
Carbofuran-d3	225>123	41	31	6				
Chlorpyriphos-d10	360>107	51	51	4				
DEA-d6	194>147	30	25	3				
DIA-d5	179>101	30	35	3				
Diuron-d6	239>78	25	40	3				
Methomyl-d3	166>88	11	15	6				
Métolachlore-d6	290>258	25	30	4				
Monuron-d6	205>78	30	30	4				
Prometryn-d6	248>159	25	25	4				
Simazine-d5	207>137	30	30	4				

L'étalonnage interne est réalisé en six points de gamme (0, 1, 2, 5, 10, 25, 50 et 100 µg L⁻¹). Le pilotage de l'appareil et le traitement des données sont réalisés au moyen du logiciel Analyst 1.4.2.

2.6.3 Méthode instrumentale GC-MS/MS

La chromatographie en phase gazeuse s'applique aux composés qui sont suffisamment volatiles et thermiquement stables à des températures s'élevant à plusieurs centaines de degrés Celsius. Elle est particulièrement adaptée au dosage des pesticides hydrophobes.

L'appareillage utilisé dans cette étude comprend un chromatographe Trace GC Ultra (Thermo Scientific) avec un passeur automatique d'échantillons AS-3000, associé à un spectromètre de masse TSQ Quantum GC (Thermo Scientific). La colonne chromatographique est une RXI-5 Sil MS 30 m x 0.25 mm ID x 0.25 μm df avec une pré-colonne intégrée de 5 m (Restek). L'injection (1 μl d'échantillon) est réalisée à température constante (280°C) en mode « splitless ». Le mode « splitless » est maintenu pendant 1 min avec un débit de gaz vecteur 5 ml min⁻¹ afin de d'accélérer le transfert en tête de colonne. Le mode « split » est ensuite activé avec un débit de fuite de 100 ml min⁻¹. Les conditions de gradient de température sont indiquées dans le Tableau 9. Le débit du gaz vecteur (azote) est fixé à 1,2 ml min⁻¹, et la ligne de transfert est à 250 °C.

Tableau 9 Rampe de température pour l'analyse des pesticides en Chromatographie gazeuse

Temps (min)	Température (°C)
0	50
1	190
18	220
22	300
30	50

Le chromatographe est couplé à un spectromètre de masse triple quadripôle Quantum GC (Thermo Scientific). Les transitions sont indiquées dans le Tableau 10. L'étalonnage interne est réalisé en dix points de gamme (0, 1, 2, 5, 10, 25, 50, 100, 250 et 500 ng L⁻¹). Le pilotage de l'appareil et le traitement des données sont réalisés avec le logiciel XCalibur (version 2.1).

Tableau 10 Paramètres de masse des pesticides et HAP analysés en Chromatographie Gazeuse (PRCs en vert, étalons internes en gris)

Molécule	Transition 1	Energie de collision (V)	Transition 2	Energie de collision (V)
Acétochlore	223>132	15	223>146	15
Alachlore	188>160	10	188>132	15
Atrazine	200>104	20	200>122	20
Azoxystrobine	344>156	20	344>172	20
Carbaryl	144>155	20	144>116	20
Chlorfenvinphos	323>267	15	267>159	15
Chlorpyrifos	314>258	15	314>286	12
Cyproconazole	222>125	20	224>127	20
DEA	172>94	10	172>104	10
DET	186>104	10	186>83	10
DIA	173>110	10	173>145	5
Diflufénican	394>266	10	266>246	10
Diméthomorphe	301>165	10	387>301	12
Endosulfan alpha + beta	241>206	20	272>237	15
Endosulfan sulfate	387>241	15	272>237	15
Epoxiconazole	192>138	10	192>111	10
Flusilazole	233>152	20	233>165	20
Kresoxim methyl	206>89	30	206>116	15
Lindane	217>181	15	219>183	15
Métolachlore	238>162	15	162>133	15
Oxadiazon	258>175	10	304>260	10
Pendiméthaline	252>162	12	252>191	12
Procymidone	283>96	15	283>255	10
Prosulfocarb	251>128	10	251>218	10
Simazine	201>172	10	201>138	10
Tébuconazole	250>125	20	252>127	20
Terbutylazine	214>104	10	214>132	10
Trifluralin	264>160	15	306>264	15
Acétochlore D11	233>139	15		
Acénaphène D10	162>160	15		
Anthracène D10	188>160	10		
Atrazine D5	205>105	20		
Chlorpyrifos D0	324>260	10		
DEA D6	175>105	15		
Diflufenican D3	269>241	10		
Lindane d6	224>187	15		
Métolachlore D6	242>166	10		
Phénanthrène D10	188>160	10		
Prométryn D6	247>190	15		
Simazine D5	206>176	10		
Trifluralin D4	315>267	15		

2.6.4 Méthodes instrumentales ICP-MS et SAA-FG

L'ICP-MS est une technique de spectrométrie de masse dans laquelle la source d'ionisation est une torche à plasma à couplage inductif (ICP). Cette technique permet d'atteindre des limites de détection basses et se prête donc particulièrement bien à l'analyse des éléments traces. L'ICP-MS a été utilisé dans cette étude pour le dosage du cuivre (Cu), du cadmium (Cd) et du nickel (Ni). L'appareillage utilisé est un Agilent 7700X. L'étalonnage interne est réalisé avec ^{45}Sc pour ^{63}Cu et ^{60}Ni , et ^{115}In pour ^{75}As et ^{111}Cd .

Le dosage de l'As dans les éluats des DGT contenant une phase réceptrice de type ferrihydrite n'a pas été réalisé en ICP-MS pour ne pas prendre le risque de contaminer l'appareil avec le fer. L'analyse a été réalisée par spectrométrie d'absorption atomique four graphite (SAA-FG), sur un appareil Varian 880Z, équipé d'un module UltraAA, avec correction par effet Zeeman.

2.6.5 Extraction en phase solide (cartouche Chromabond HR-X) des pesticides polaires neutres dans les eaux et analyse LC-ESI-MS/MS

Les pesticides étant le plus souvent présents dans l'eau à de très faibles concentrations (de l'ordre du ng L^{-1} , voire moins), il est très difficile, voire impossible de disposer d'appareils de mesure suffisamment sensibles pour les quantifier directement dans l'échantillon prélevé sur le terrain. Il est donc nécessaire de concentrer les analytes, en les solubilisant dans le plus petit volume de solvant possible. Par ailleurs, dans le milieu naturel les pesticides coexistent avec un grand nombre de molécules organiques présentant des caractéristiques proches (molécules médicamenteuses, résidus de produits cosmétiques, etc.), qui peuvent interférer au moment de l'analyse, et qu'il convient donc d'éliminer. Ces étapes peuvent être réalisées par extraction en phase solide. Le protocole comprend quatre étapes : le conditionnement de la cartouche, le passage de l'échantillon, le rinçage (permet d'éliminer certaines impuretés faiblement adsorbées) et enfin l'élution, qui permet de récupérer les analytes retenus sur l'adsorbant. L'efficacité de l'extraction et de la purification dépend du choix de l'adsorbant et des solvants de rinçage et d'élution.

Le protocole utilisé dans cette thèse est adapté de (Lissalde et al., 2011). Il a été optimisé pour l'analyse des nouveaux composés intégrés dans cette étude.

Les cartouches (Chromabond HR-X) sont conditionnées avec 5 ml de méthanol (MeOH) suivis de 5 ml d'eau ultrapure (EUP). Les échantillons d'eau (100 ml) filtrés sur filtres GF-F (Whatman, 0,7 μm) et ajustés à $\text{pH}=7$ avec HCl, NaOH ou H_3PO_4 (0,1 N) sont transférés sur la cartouche, qui est ensuite rincée avec 5 ml d'EUP contenant 15 % de MeOH. Ces trois étapes (conditionnement, percolation de l'échantillon et rinçage) sont réalisées sous vide partiel (environ 53,33 kPa). Après séchage sous flux d'azote (30 minutes), l'élution est réalisée par 3 ml de MeOH suivis de 3 ml d'un

mélange MeOH / Acétate d'éthyle (75 :25 v/v). L'ensemble du processus, est réalisé à l'aide d'un dispositif Visiprep 12-ports (Supelco).

Après l'élution, l'échantillon est évaporé sous flux d'azote, ou à l'aide d'un évaporateur automatisé, puis reconstitué dans 1 ml d'EUP contenant 10 % d'acétonitrile. Afin de vérifier que l'extraction s'est bien déroulée, 10 µl d'un mélange à 10 mg L⁻¹ de trois molécules deutérées (prometryn d6, simazine d5 et monuron d6) appelées « surrogates » ont été ajoutés aux échantillons d'eau, avant l'extraction. La concentration dans l'échantillon final doit être de 10 µg L⁻¹. Dans le cas contraire, un problème au cours de l'extraction doit être soupçonné, et les concentrations mesurées dans les échantillons pour les pesticides sont corrigées avec celles des surrogates pour en tenir compte.

La performance générale d'un protocole d'extraction peut être évaluée au moyen de l'étude des rendements. Pour cela, des échantillons d'eau sont dopés à 0,04 µg L⁻¹ et 0,2 µg L⁻¹ avec une solution à 1 mg L⁻¹ contenant 41 pesticides polaires neutres (4 µl et 20 µl respectivement) et extraits selon le protocole décrit ci-dessus. Les concentrations attendues dans l'échantillon final sont de 20 et 40 µg L⁻¹. Les concentrations initiales en pesticides (avant dopage) sont déterminées grâce à l'analyse de l'échantillon non dopé. Un rendement est considéré comme satisfaisant si le pourcentage de récupération de l'analyte est supérieur à 70 %. Dans le cas contraire, les concentrations obtenues à l'analyse pour les échantillons prélevés sur le terrain devront être corrigées pour tenir compte du biais lié à un rendement trop faible. En cas de rendements inférieurs à 20 %, c'est toute la procédure d'extraction et de purification qui doit être modifiée. L'étude des rendements a été réalisée sur les échantillons ponctuels d'eau prélevés sur le Trec au cours de la campagne 2012, ainsi que dans l'eau d'Evian. Les résultats obtenus sont listés dans le Tableau 11.

Tableau 11 Rendements d'extraction moyens et coefficients de variation (% CV) obtenus avec une cartouche Chromabond HR-X pour les pesticides polaires neutres

	Evian	Evian CV	Trec	Trec CV
	%	%	%	%
Acétochlore	86	20,6	93	20
Alachlore	84	15,4	96	17,2
Atrazine	92	8,0	116	14,5
Azoxystrobine	107	9,3	104	11,6
Carbaryl	60	29,2	95	19,4
Carbendazime	83	10,5	28	12,7
Carbofuran	35	39,8	8	13,6
Chlortoluron	107	8,5	101	11,5
Cyproconazole	106	11,0	113	5,6
DCPMU	121	16,9	122	13
DCPU	103	22,7	12	14,9
DEA	94	6,3	77	27,4
DET	98	7,4	103	9,2
DIA	92	14,2	96	21,2
Dimétachlore	106	12,3	81	9,7
Diméthanamide	101	16,0	87	11,1
Diméthoate	69	10,7	63	7,5
Dimétomorphe	90	6,7	77	11,2
Diuron	100	13,2	12	18,6
Epoxyconazole	95	6,1	107	19,4
Flurtamone	123	14,1	72	6,3
Flusilazole	90	8,1	99	10,8
Hexazinone	95	6,1	78	11,3
Imidaclopride	109	10,1	88	15,2
IPPMU	106	11,8	91	11,3
IPPU	103	10,1	99	11,6
Isoproturon	102	13,0	97	9,5
Krésoxim-méthyl	79	23,5	6	32,3
Linuron	84	21,1	1	31,2
Métazachlore	121	15,3	73	7,9
Méthomyl	84	15,6	77	13,2
Métolachlore	97	19,3	89	19,4
Métoxuron	104	12,8	68	9,3
Norflurazon	98	9,1	82	9,2
Norflurazon-	101	7,3	112	13,6
Pyrimicarbe	90	7,1	95	7,2
Simazine	87	10,4	98	10,1
Spiroxamine	58	11,5	104	15,5
Tébuconazole	97	9,2	112	11,5
Terbuthylazine	74	8,0	98	12,1

Les rendements obtenus varient entre 60 et 112 % dans l'eau du Trec ce qui montre que le protocole d'extraction mis en place est satisfaisant. Toutefois, la carbendazime fait exception, avec un rendement de seulement 28 %. Ce faible résultat est certainement dû à la présence d'interférents dans l'eau du Trec, puisque dans l'eau d'Evian le rendement est beaucoup plus élevé (83 %). Dans tous les cas, les concentrations obtenues par la suite dans les extraits d'eau ont été systématiquement corrigées avec ces valeurs de rendement, pour toutes les molécules.

2.6.6 Validation selon la norme AFNOR NF T90 210 (2009) d'une méthode d'analyse des pesticides hydrophobes dans les eaux par extraction sur Empore disque C₁₈ et analyse GC-MS MS

Le protocole d'analyse des pesticides hydrophobes dans les eaux comprend les étapes d'extraction et d'élution, puis l'analyse par GC-MS/MS.

a) Protocole d'extraction sur disque Empore C₁₈

Les pesticides hydrophobes ont généralement très peu d'affinité avec l'eau, et ont plutôt tendance à s'adsorber sur les matières en suspension. Par conséquent, il est très difficile de quantifier ces molécules dans la phase dissoute, car les concentrations y sont faibles, souvent inférieures au ng L⁻¹. Pour y parvenir, il faut donc extraire (et reconcentrer) de grands volumes d'eau. L'utilisation d'un adsorbant conditionné sous forme de disque, plutôt que sous forme de cartouche, permet de traiter ces grands volumes.

Le protocole d'extraction mis au point pour les pesticides hydrophobes comprend donc un adsorbant sous forme de disque Empore C₁₈ (47 mm de diamètre, Supelco). La préparation des échantillons, le volume de la prise d'essai, ainsi que des solvants de rinçage et d'élution ont été optimisés grâce à un plan d'expérience.

Au retour de terrain, 500 ml d'eau sont filtrés sur filtre GF-F (0,7 µm, Whatmann) et ajustés à pH=7 avec HCl suprapur (10 %) (Sigma Aldrich, Schnellendorf, Allemagne). L'échantillon est ensuite transféré dans une fiole jaugée de 500 ml contenant 50 ml de méthanol (l'échantillon final contient donc 10 % de méthanol). L'extraction est réalisée au moyen de « Holder disk » (Restek), adaptables sur dispositif Visiprep (Figure 16). Tout comme précédemment pour les Chemcatcher, un filtre Ashless (Whatmann, taille des pores 20 µm, découpé à la main à 47 mm de diamètre) est disposé en-dessous du disque afin d'éviter qu'il ne se perce sous l'effet du vide. Le disque est tout d'abord rincé avec 10 ml de dichlorométhane (grade HPLC, Atlantic Labo, Bruges France) puis conditionné avec 2 × 5 ml de méthanol (avec temps d'imprégnation d'1 minute entre chaque fraction) et 10 ml d'eau ultrapure. Après ce conditionnement, il est important de noter que le disque ne doit jamais être laissé à sec, ce qui affecterait les performances de l'extraction. Les 500 ml d'échantillon sont ensuite transférés, une attention particulière étant portée sur l'intensité du vide tout au long de l'extraction. Après percolation des échantillons, le vide est maintenu pendant une heure afin de laisser sécher les disques.

Le disque est ensuite imprégné avec 1 ml d'acétone puis l'élution est réalisée avec 3 × 5 ml de dichlorométhane. Chaque fraction de 5 ml est versée dans la fiole ayant contenu l'échantillon, puis transférée sur le disque en deux fois (avec temps d'imprégnation d'une minute). Là encore, le disque

ne doit jamais être laissé à sec. Toutes les fractions sont reconstituées dans un tube en verre de 15 ml, auquel on ajoute 30 μl d'octanol afin de limiter les pertes en composés volatils. Le solvant est ensuite évaporé sous flux d'azote, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que l'octanol, puis l'échantillon est reconstitué avec 217 μl d'acétate d'éthyle et transvasé dans un vial d'analyse comprenant un restricteur de 250 μl . On ajoute ensuite 2,5 μl d'une solution de quatre étalons internes (atrazine d5, lindane d6, métolachlore d6, chlorpyriphos d10) à 1 ppm.

b) Processus de validation

Le protocole d'analyse des pesticides hydrophobes dans les eaux, qui comprend les étapes d'extraction et d'élution décrites précédemment, puis l'analyse par GC-MS/MS a fait l'objet d'un processus de validation complet, selon les préconisations de la norme NF T 90-210 (AFNOR, 2009b).

Cette norme fixe un cadre pour l'évaluation des performances d'une méthode d'analyse dans le domaine de la qualité de l'eau. Plusieurs critères sont évalués :

La validité du domaine d'étalonnage : il s'agit de vérifier que la « valeur d'information » choisie est bien proportionnelle à la « grandeur » que l'on souhaite déterminer. En d'autres termes, dans notre cas, il faut que le rapport de l'aire de l'étalon interne sur l'aire de l'analyte soit bien proportionnel à la concentration de l'analyte considéré, et ce sur tout le domaine étudié (Figure 23). Il faut également que l'incertitude sur chaque étalon analysé soit connue et maîtrisée. Pour cela, cinq gammes d'étalonnages à sept niveaux de concentrations (0, 5, 10, 50, 100, 250 et 500 $\mu\text{g L}^{-1}$) ont été préparées en conditions de fidélité intermédiaire (par des opérateurs différents, à des dates différentes), et analysées en GC-MS/MS. Le domaine d'étalonnage allant de 1 à 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ a été validé pour toutes les molécules (Tableau 12).



Figure 23 Droite d'étalonnage de la méthode de mesure

La limite de quantification : L'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage (Figure 23) correspond à la réponse du blanc analytique. Selon la norme ISO/TS 13530, la limite de quantification (LQ) d'une méthode peut être définie comme étant égale à la réponse moyenne mesurée dans le blanc ± 10 fois l'écart-type obtenu pour n répétitions d'analyses (AFNOR, 2009a). Cette démarche n'est pas recommandée dans la norme NF T 90-210, qui préconise plutôt de doper l'échantillon à la LQ pressentie, puis d'estimer les paramètres d'exactitude de cette LQ présumée. C'est cette dernière méthodologie qui a été mise en œuvre.

Tableau 12 Paramètres de validation de la méthode d'analyse des pesticides hydrophobes dans les eaux (en grisé, molécules non validées et paramètres déclassants)

Molécule	Etalon interne associé	Domaine d'étalonnage ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ (ng L^{-1})	Spécificité		Rendement	
				Pente	Ordonnée à l'origine	%	(%CV)
Acétochlore	Atrazine d5	1-500	25	✓	✓	71	13,2
Alachlore	Atrazine d5	1-500	23	✓	✓	62	18,2
Atrazine	Atrazine d5	1-500	10	✓	✗	40	9,8
Azoxystrobine	Métolachlore d6	1-500	20	✗	✓	146	9,6
Carbaryl	Métolachlore d6	1-500	23	✗	✓	156	20,4
Chlorfenvinphos	Chlorpyriphos	1-500	10	✓	✓	138	36,3
Chlorpyriphos	Chlorpyriphos	1-500	22	✗	✓	90	15,5
Cyproconazole	Métolachlore d6	1-500	16	✓	✓	92	22,2
DEA	Atrazine d5	1-500	16	✓	✓	9	38,2
DET	Atrazine d5	1-500	13	✓	✓	49	12,7
Diflufenican	Métolachlore d6	1-500	15	✓	✓	90	14,7
Dimétomorphe	Métolachlore d6	1-500	29	✗	✓	121	11,5
Endosulfan alpha	Lindane d6	1-500	16	✓	✓	69	16,4
Endosulfan beta	Lindane d6	1-500	10	✗	✓	56	15,9
Endosulfan sulfate	Lindane d6	1-500	9	✓	✓	81	12,4
Epoxyconazole	Métolachlore d6	1-500	22	✗	✓	84	18
Fluzilazole	Métolachlore d6	1-500	8	✗	✓	79	20
Kresoxym méthyl.	Métolachlore d6	1-500	16	✓	✓	88	18,9
Lindane	Lindane d6	1-500	44	✓	✓	57	35,6
Métolachlore	Métolachlore d6	1-500	13	✓	✗	73	15,2
Oxadiazon	Chlorpyriphos	1-500	10	✗	✓	102	12
Pendiméthaline	Métolachlore d6	1-500	23	✓	✓	81	10,8
Procymidone	Métolachlore d6	1-500	11	✓	✓	73	14,3
Prosulfocarbe	Métolachlore d6	1-500	10	✗	✓	106	24,8
Simazine	Atrazine d5	1-500	15	✓	✓	64	22
Tébuconazole	Métolachlore d6	1-500	14	✓	✓	99	21,2
Terbuthylazine	Atrazine d5	1-500	12	✓	✓	66	12,2
Trifluralin	Atrazine d5	1-500	11	✓	✓	54	43

L'étude des rendements : il s'agit principalement d'évaluer les performances du protocole d'extraction, ici sur disque Empore C₁₈. Pour cela, des échantillons d'eau prélevés sur le Trec (500 ml) ont été dopés à deux niveaux de concentration (0,025 et 0,1 $\mu\text{g l}^{-1}$) avec une solution à 1 mg L^{-1} contenant 28 pesticides et extraits selon le protocole décrit précédemment. Les concentrations

attendues dans l'extrait final (250 μl) sont de 100 et 400 $\mu\text{g l}^{-1}$. Les concentrations initiales en pesticides (avant dopage) sont déterminées grâce à l'analyse de l'échantillon non dopé. Les résultats obtenus sont listés dans le Tableau 12.

Les rendements obtenus varient entre 9 % (DEA) et 156 % (carbaryl). Le faible rendement de la DEA (relativement polaire, $\log K_{ow} = 1,51$) sur le disque C_{18} est certainement dû au fait que le volume d'essai (500 ml) est supérieur au volume de fuite. Ce problème avait déjà été mis en évidence lors du dopage du disque C_{18} pour les Chemcatchers ($\delta 2.3.2a$). En revanche, les rendements élevés observés pour le carbaryl et l'azoxystrobine peuvent être dus à la présence d'interférents, entraînant une élévation du signal au cours de l'analyse GC-MS/MS. Ce point a pu être clarifié au cours de la dernière étape de la validation de la méthode, à savoir l'étude de la spécificité.

Etude de la spécificité : Il s'agit de s'assurer que le résultat donné par la méthode d'analyse ne provient que de l'analyte. La spécificité peut être déterminée après optimisation du protocole d'extraction, par l'étude de la droite de recouvrement d'ajouts dosés post-extraction, réalisés sur des échantillons représentatifs du domaine de linéarité de la méthode. La méthode est dite spécifique si les paramètres a et b de la droite de recouvrement obtenue (Figure 24) sont statistiquement non différents de 1 et 0 respectivement (test bilatéral de Student, $\alpha=0,01$).

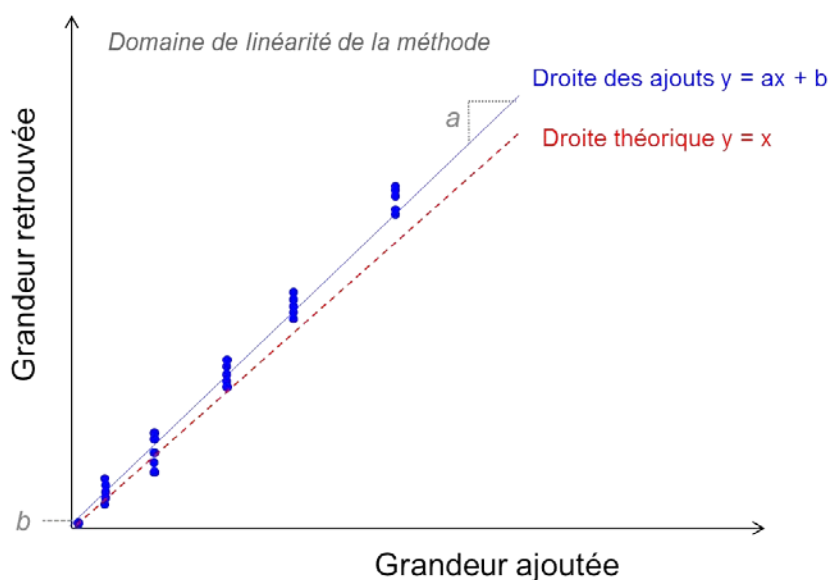


Figure 24 Détermination théorique de la spécificité d'une méthode d'analyse

Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 12. Sur 28 molécules, 11 présentent un défaut de spécificité, pour la plupart en raison de la pente de la droite de recouvrement. Cela signifie que nos échantillons contiennent des interférents spécifiques (liés à l'analyte seul), modifiant le signal au cours de l'analyse en GC-MS/MS. Cela explique les rendements élevés obtenus pour

l'azoxystrobine et le carbaryl. Un défaut de spécificité lié à la pente de la droite de recouvrement de la méthode peut être ignoré si les concentrations obtenues dans les échantillons sont systématiquement corrigées par les valeurs de rendements, ou en effectuant des ajouts dosés pour chaque échantillon. En revanche, les cas de l'atrazine et du métolachlore sont plus problématiques car pour ces molécules, le défaut de spécificité est lié à l'ordonnée à l'origine de la droite de recouvrement de la méthode. Dans ce cas, les interférences sont non spécifiques et sont liées à la présence d'un composé qui produit un signal, y compris en absence de l'analyte. Ces interférences ne peuvent être corrigées par la méthode des ajouts dosés ou par les rendements. Par conséquent, ces deux molécules ont été supprimées de la méthode d'analyse SPE disk-GC-MS/MS. Cette suppression n'aura pas beaucoup d'influence car l'atrazine et le métolachlore sont déjà analysés en LC-MS/MS.

2.6.7 Validation selon la norme AFNOR NF T90 210 (2009) d'une méthode d'analyse des pesticides dans les matières en suspension par ASE et analyse LC-ESI-MS/MS

Les pesticides les plus hydrophobes ont une grande tendance à être adsorbés sur les matières en suspension et les sédiments. Il est donc important de disposer d'une méthode d'analyse spécifique pour ces compartiments, si l'on veut avoir une vision complète de la qualité d'un cours d'eau. La méthode a été développée à la fois pour les pesticides polaires neutres et les pesticides hydrophobes, et comprend l'extraction des analytes des matières en suspension (MES) par solvant sous pression (Extraction Accélérée par Solvant, ASE) et l'analyse par GC-MS/MS ou LC-ESI-MS/MS.

a) Protocole d'extraction par ASE

Préparation des échantillons

Les échantillons d'eau prélevés sur le terrain sont filtrés sur filtre Ashless (taille des pores 20 μm) et/ou sur filtre GF-F (0,7 μm Whatmann) préalablement pesés. Le volume filtré varie en fonction de la charge en MES. Les filtres sont ensuite congelés jusqu'à l'étape de lyophilisation.

Extraction des pesticides dans les matières en suspension par ASE

Le principe de l'ASE repose sur la mise en contact du solide à extraire avec un solvant (ou un mélange de solvants) dans des conditions de température et de pression élevées. Les paramètres qui peuvent être optimisés sont principalement la nature du solvant d'extraction et la température. Dans cette étude, l'appareil utilisé est un ASE 200 DIONEX. Les cellules ont un volume de 22 ml. Le volume mort est complété avec un matériau inerte (sable de Fontainebleau). Les paramètres de la méthode sont disponibles dans le Tableau 13.

Tableau 13 Paramètres de la méthode ASE des pesticides dans les MES

Pression (bars)	100
Température (°C)	115
Solvant d'extraction	Mélange méthanol/dichlorométhane (85 : 15)
Nombre de cycles d'extraction	2
% flush ¹	30

⁽¹⁾ Le flush est la quantité de solvant de rinçage nécessaire après chaque cycle, il est exprimé en pourcentage du volume de la cellule.

Si l'utilisation d'une température élevée améliore l'extraction des analytes adsorbés sur la matrice, elle présente l'inconvénient de provoquer une possible dégradation des analytes les plus sensibles, et d'augmenter aussi la co-extraction de nombreux autres composés interférents. Une étape de purification est donc souvent nécessaire afin de limiter la présence de ces composés indésirables.

Purification

La purification est effectuée au moyen de cartouches SPE Chromabond-HRX. L'utilisation de ce type de phase nécessite que l'échantillon soit en milieu aqueux. Les extraits obtenus suite à l'ASE sont donc évaporés sous flux d'azote jusqu'à ce qu'il n'en reste plus que quelques gouttes, puis les échantillons sont repris dans 10 ml d'eau ultrapure. La cartouche est conditionnée avec une succession de solvants de polarité croissante : 5 ml d'hexane, 5 ml de dichlorométhane, 5 ml de méthanol et 5 ml d'eau ultrapure. Après quoi les 10 ml d'extraits aqueux sont percolés. Le rinçage est réalisé avec 5 ml d'eau ultrapure contenant 20 % de méthanol puis les cartouches sont séchées 30 min sous flux d'azote.

L'élution

Les cartouches sont éluées avec 5 ml de méthanol. Afin d'éviter le colmatage des colonnes chromatographiques par des particules éventuelles, les 5 ml d'éluat sont filtrés avec un filtre seringue en PTFE (0,20 µm Sartorius). Après ajout de 10 µl d'eau ultrapure (afin de limiter les pertes de quelques composés légèrement volatils comme la spiroxamine), le méthanol est évaporé sous flux d'azote, puis les échantillons sont repris avec 200 µl d'eau ultrapure contenant 10 % d'acétonitrile. Enfin, on ajoute 2 µl d'une solution de 8 étalons internes à 10 ppm (atrazine d5, carbofuran d3, DEA d6, diuron d6, méthomyl d3, métolachlore d6, pyrimicarbe d6, tébuconazole d6).

b) Processus de validation

Le protocole d'analyse des pesticides dans les eaux, qui comprend les étapes d'extraction de purification et d'élution décrites précédemment, puis l'analyse par LC-ESI-MS/MS (pesticides polaires

neutres) a fait l'objet d'un processus de validation complet, selon les préconisations de la norme NF T 90-210 (AFNOR, 2009b). Le domaine d'étalonnage ayant déjà été effectuée par le laboratoire, les critères restant à évaluer sont la limite de quantification, les rendements et la spécificité. L'ensemble de ces paramètres ont été étudiés sur des sédiments prélevés au niveau du Trec et de l'Auvézère en 2012 (couche superficielle).

Validation pour l'analyse par LC-ESI/MS/MS

La spécificité a été déterminée par étude de la droite de recouvrement d'ajouts dosés post-extraction, à quatre niveaux de concentration différents (5, 20, 30, 40 $\mu\text{g L}^{-1}$) ($n=2$ ou $n=3$). Les résultats sont visibles dans le Tableau 14. La méthode est spécifique pour toutes les molécules, exceptées la flurtamone, la simazine et la terbuthylazine.

Les rendements ont été évalués à deux niveaux de dopage (40 et 80 ng g^{-1}). Pour cela, 3 g de sédiments sont dopés avec 5 ml d'eau ultrapure contenant 120 ou 240 ng de chaque pesticide. L'ensemble est homogénéisé par agitation continue pendant 1h et placé au congélateur une nuit (Northcott et Jones, 2000), avant lyophilisation et extraction selon le protocole décrit précédemment. Les rendements obtenus (Tableau 14) varient de 47 % (carbendazime) à 129 % (kresoxim méthyl). Le protocole d'extraction ASE est donc bien adapté aux molécules polaires neutres. Le diuron, le méthomyl et la simazine, qui présentent tous trois un rendement nul, ont été exclus de la méthode d'analyse.

Tableau 14 Paramètres de validation de la méthode d'analyse des pesticides polaires neutres dans les matières en suspension par HPLC-ESI/MS/MS (en grisé, molécules non validées ou exclues et paramètres déclassants)

Molécules	Spécificité		Rendement		LOQ (ng g ⁻¹)
	Pente (a)	Origine (b)	%	(CV)%	
Acétochlore	✓	✓	127	15,2	8
Alachlore	✓	✓	85	29,7	8
Atrazine	✓	✓	81	25	8
Azoxystrobine	✓	✓	86	27,1	8
Carbaryl	✓	✓	85	12,8	8
Carbendazime	✓	✓	47	9	8
Carbofuran	✓	✓	87	21,9	8
Chlortoluron	✓	✓	109	41	8
Cyproconazole	✓	✓	107	38,1	8
DCPMU	✓	✓	83	34,2	8
DCPU	✓	✓	118	44,3	8
DEA	✓	✓	81	11,5	8
DET	✓	✓	94	42,2	8
DIA	✓	✓	62	17,2	8
Dimétachlore	✓	✓	79	15,3	8
Diméthénamide	✓	✓	118	34,1	8
Diméthoate	✓	✓	50	10,5	8
Dimétomorphe	✓	✓	71	25,6	8
Diuron	✓	✓	0	0	-
Epoxiconazole	✓	✓	83	41	8
Flurtamone	✗	✓	96	23,6	8
Flusilazole	✓	✓	53	17	8
Hexazinone	✓	✓	107	16,2	8
Imidaclopride	✓	✓	124	23,3	8
IPPMU	✓	✓	99	37,8	8
IPPU	✓	✓	99	33,7	8
Iragol	✓	✓	69	18	8
Isoproturon	✓	✓	102	34,1	8
Kresoxim-méthyl	✓	✓	129	47,3	8
Linuron	✓	✓	91	54,9	8
Métazachlore	✓	✓	73	13,4	8
Methomyl	✓	✓	0	0	-
Métolachlore	✓	✓	105	12,8	8
Métoxuron	✓	✓	93	26,2	8
Norflurazon	✓	✓	99	31,4	8
Norflurazon desmethyl	✓	✓	109	46,6	8
Pyrimicarbe	✓	✓	66	15,3	8
Simazine	✗	✓	0	0	-
Spiroxamine	✓	✓	29	52,8	8
Tebuconazole	✓	✓	67	33,8	8
Terbuthylazine	✗	✓	91	16,3	8

Les rendements étant satisfaisants, il a été possible de valider une LQ selon les recommandations de la norme NF T 90-210. Pour cela, les sédiments ont été dopés à 8 ng g^{-1} (LQ pressentie) puis extraits, purifiés et analysés selon le protocole décrit précédemment. La LQ est validée si la concentration obtenue dans les échantillons (X_{LQ}) vérifie :

- $X_{LQ} - 2\sigma_{LQ} > LQ - 0,6 \times LQ$
- $X_{LQ} + 2\sigma_{LQ} < LQ + 0,6 \times LQ$
- avec σ l'écart-type mesuré pour 10 répétitions d'analyse.

La LQ de 8 ng g^{-1} a été validée pour toutes les molécules (Tableau 14).

2.7 Conclusion partielle

Les développements analytiques réalisés au cours de cette étude et décrits dans ce chapitre ont permis de mettre au point des méthodes d'analyse sur deux matrices différentes (eau naturelle et sédiments), et ce pour une large gamme de molécules (composés polaires neutres, pesticides hydrophobes, éléments trace métalliques). Les étapes de préparation et d'analyse des échantillonneurs passifs ont également été optimisées.

Ces développements, indispensables à la réalisation de notre étude, nous ont permis d'acquérir les résultats qui font l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 3 : Etalonnage des échantillonneurs passifs en laboratoire

3.1 Avant-propos

Le calcul de la concentration moyenne dans l'eau, à partir de la masse d'analyte mesurée dans les échantillonneurs de type POCIS et Chemcatcher (équation 6), nécessite de connaître les constantes cinétiques d'accumulation de chacune des molécules cibles, pour chaque dispositif. En cas d'utilisation de PRCs, les constantes cinétiques de désorption des molécules choisies doivent également être connues. Cette étape est généralement réalisée en laboratoire, en microcosmes permettant de contrôler la température, la vitesse du courant et la concentration dans l'eau. Toutefois, ces expérimentations sont longues et coûteuses, et doivent être répétées pour chaque nouvelle molécule d'intérêt. Aussi, de nombreux auteurs ont tenté de lier les constantes cinétiques d'accumulation aux propriétés physico-chimiques des composés, notamment le $\log K_{ow}$.

Concernant le POCIS, toutes les tentatives de modélisation sont restées vaines, il n'est donc pas possible, en l'état actuel des connaissances, de prédire le R_s des molécules cibles à partir de leurs caractéristiques structurales ou chimiques. Par conséquent, l'étape de calibration en laboratoire reste indispensable pour une utilisation quantitative ou semi-quantitative de l'outil. L'un des premiers buts de ce travail de thèse était donc de réaliser la calibration du POCIS pour les molécules sélectionnées avec pour objectifs de :

- vérifier l'applicabilité du POCIS pour les molécules ciblées. En d'autres termes, les R_s obtenus doivent être assez élevés pour que la masse d'analytes accumulée au cours de l'exposition puisse être quantifiée,
- déterminer le temps d'exposition adéquat, garantissant le maintien du régime intégratif pour toutes les molécules,
- vérifier le potentiel de la DIA en tant que PRC.

Ces questions sont abordées dans la sous-partie 2 de cette section.

Concernant le Chemcatcher, un modèle empirique prédisant le R_s des analytes à partir du $\log K_{ow}$ a été développé par Vrana et al. (2007). Toutefois, ce modèle a été validé sur un ensemble de molécules incluant principalement des HAPs. Seuls trois pesticides ont été étudiés. Par conséquent, l'applicabilité de ce modèle pour des composés très différents des HAPs en termes de propriétés physico-chimiques doit encore être vérifiée. Un travail a donc été engagé dans ce sens, avec pour objectifs de :

- vérifier l'applicabilité du Chemcatcher pour les 17 pesticides sélectionnés,

- identifier des PRCs potentiels. Vrana et al. (2006) ont montré que la phénanthrène et l'acénaphthène pouvaient être utilisées en tant que PRCs mais il serait souhaitable d'identifier également des PRCs de la famille des pesticides, l'outil devant être utilisé ultérieurement pour cette famille de composés,

- vérifier si le modèle développé par Vrana et al. (2007) pour les HAPs est valide pour les pesticides, et le cas échéant, proposer un modèle adéquat

Ces questions sont détaillées dans la publication n°1, disponible dans la sous-partie 3 de cette section.

3.2 Calibration du POCIS en laboratoire et détermination des R_s

Au total, 40 molécules ont pu être étalonnées pour le POCIS. Les constantes cinétiques d'accumulation obtenues sont reportées dans le Tableau 15. Tous les composés étudiés présentaient une courbe d'accumulation linéaire sur la totalité des 28 jours de calibration, exceptés la DIA, la DEA, l'imidaclopride et le méthomyl (Figure 25), qui sont les molécules les plus polaires (Tableau 1). Pour ces quatre derniers analytes, l'équilibre était atteint après 21 jours d'exposition. Cela suggère que ces analytes ont pu se désorber du POCIS, ce qui en fait des candidats potentiels en tant que PRCs.

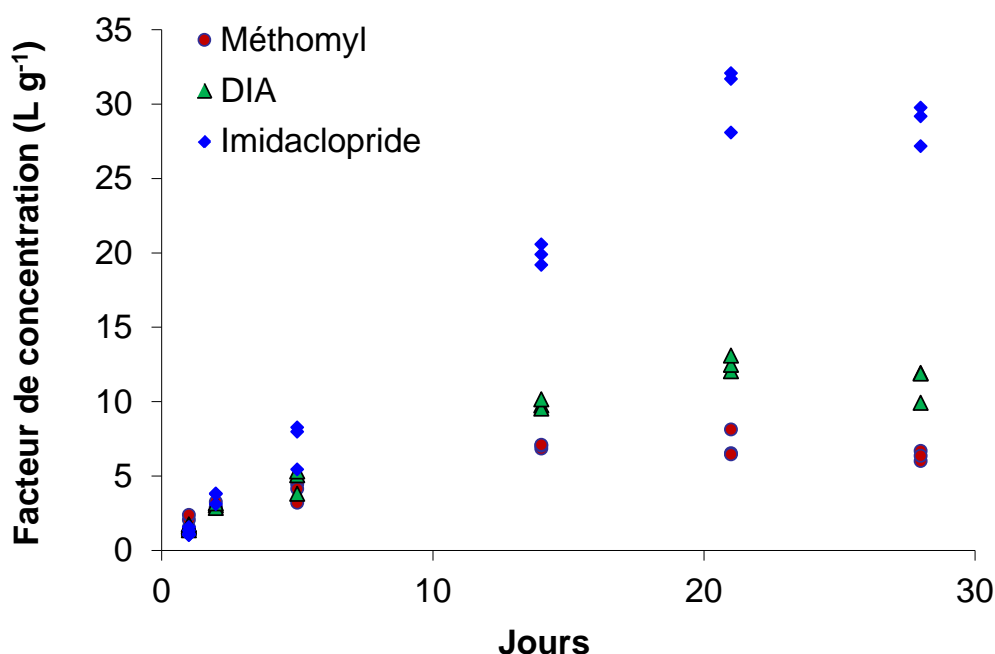


Figure 25 Cinétiques d'accumulation de la DIA, du méthomyl et de l'imidaclopride obtenues lors de la calibration au laboratoire du POCIS

Ce résultat était attendu pour la DIA, qui a déjà été largement testée et validée comme PRC, à la fois en laboratoire (Mazzella et al., 2007) et sur le terrain (Mazzella et al., 2010; Fauvelle et al., 2012; Lissalde et al., 2014). Il serait intéressant de vérifier l'isotropie des échanges dans le POCIS pour la DEA, l'imidaclopride et le méthomyl afin d'évaluer leur possible application en tant que PRCs.

Tableau 15 Constantes cinétiques d'accumulation (k_u) et taux d'échantillonnage (R_s) obtenus pour les pesticides dans le POCIS suite à la calibration au laboratoire

Molécule	k_u ($L j^{-1} g^{-1}$)	R_s ($ml j^{-1}$)	%CV	R^2
Acetochlore	1,67	333	3,0	0,98
Alachlore	1,73	345	2,6	0,97
Atrazine	1,42	283	3,3	0,99
Azoxystrobine	1,68	336	3,5	0,99
Carbaryl	0,84	169	6,1	0,75
Carbendazime	1,52	304	8,5	0,94
Carbofuran	2,12	425	6,9	0,87
Chlortoluron	1,71	341	3,8	0,96
Cyproconazole	1,58	316	4,7	0,98
DCPMU	1,78	356	4,4	0,95
DCPU	2,16	431	4,3	0,95
DEA	1,53	305	3,5	0,97
DET	1,45	290	3,5	0,97
DIA	0,75	149	5,7	0,89
Dimétachlore	1,46	292	2,8	0,99
Diméthénamide	2,31	462	2,2	0,99
Diméthoate	0,82	163	5,7	0,97
Dimétomorphe	1,97	395	4,1	0,98
Diuron	1,17	234	4,7	0,96
Epoxyconazole	2,02	404	9,5	0,92
Flurtamone	1,80	360	3,2	0,99
Flusilazole	2,19	437	7,7	0,95
Hexazinone	1,44	288	3,3	0,98
Imidaclopride	1,45	290	2,2	0,99
IPPMU	1,74	349	3,9	0,96
IPPU	1,81	362	3,7	0,96
Irgarol	1,73	345	4,0	0,98
Isoproturon	1,58	316	3,3	0,97
Linuron	1,53	306	5,8	0,93
Métazachlore	1,45	289	2,8	0,99
Méthomyl	1,53	306	9,3	0,95
Métolachlore	1,69	338	4,5	0,96
Métoxuron	1,37	274	3,3	0,97
Norflurazon	1,42	285	2,5	0,98
Norflurazon-desmethyl	1,42	284	4,3	0,91
Pyrimicarbe	1,43	285	3,0	0,98
Simazine	1,40	281	3,0	0,98
Spiroxamine	2,37	475	5,7	0,97
Tébuconazole	1,75	351	6,3	0,93
Terbuthylazine	2,44	488	3,5	0,98

Les constantes cinétiques d'accumulation obtenues varient entre $0,75 l j^{-1} g^{-1}$ (DIA) et $2,44 l j^{-1} g^{-1}$ (terbuthylazine). La cinétique de désorption de la DIA d5 est visible sur la Figure 26. La constante cinétique de désorption (k_e) obtenue est de $0,09 j^{-1}$.

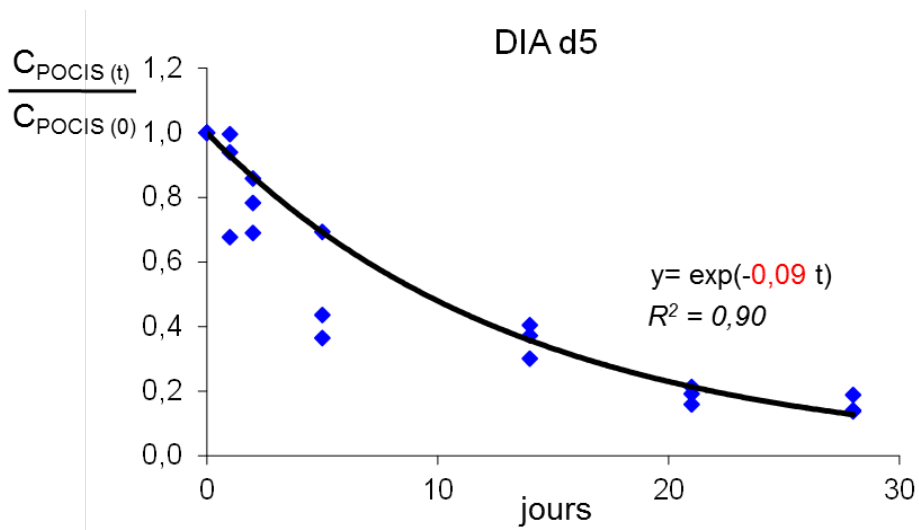


Figure 26 Cinétique de désorption de la DIA d5 obtenue lors de la calibration au laboratoire du POCIS

Certaines des molécules étudiées ici avaient déjà fait l'objet d'une calibration, réalisée par Lissalde et al. (2011). Toutefois, les conditions expérimentales utilisées étant différentes, il n'est pas possible de comparer directement les constantes cinétiques. Un facteur de correction correspondant au ratio des k_e obtenus pour la DIA d5 lors des deux calibrations a donc été appliqué. Les k_u ainsi corrigés sont représentés sur la Figure 27, de même que ceux obtenus par Lissalde et al (2011). Il apparaît que les deux valeurs sont souvent très proches, ce qui montre la fiabilité du dispositif en microcosme utilisé. Les différences un peu plus marquées observées pour la DIA et le méthomyl peuvent s'expliquer par le fait que ces molécules présentent une courbe d'accumulation curvilinéaire. L'équilibre est donc atteint assez rapidement, ce qui rend la détermination du $t_{1/2}$ incertaine (Figure 9), et conditionne la valeur du k_u mesurée.

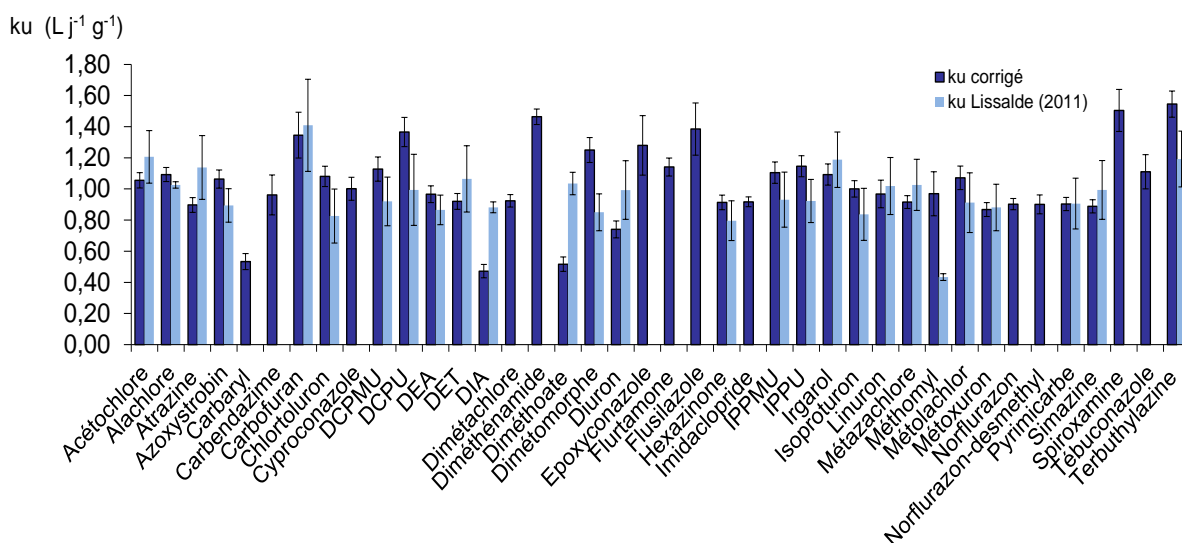


Figure 27 Constantes cinétiques d'accumulation obtenues pour le POCIS par Lissalde et al (2011) et au cours de la présente étude après application d'un facteur de correction (k_u corrigé)

La calibration en laboratoire de l'échantillonneur passif Chemcatcher, dédié aux composés hydrophobes, a également été réalisée. Les résultats sont détaillés dans la Publication n°1.

3.3 Publication 1 “Calibration of the Chemcatcher passive sampler and proposition of a novel model for estimating sampling rates of hydrophobic pesticides”

Calibration of the Chemcatcher passive sampler and proposition of a novel model for estimating sampling rates of hydrophobic pesticides

Gaëlle Poulrier^{a,b}, Adeline Charriau^b, Sophie Lissalde^b, Rémy Buzier^b, François Delmas^a, Patrice Fondanèche^a, Gilles Guibaud^b, Nicolas Mazzella^a

^a Unité de recherche REBX ; Groupement Irstea de Bordeaux, 50 avenue de Verdun, Gazinet, 33612 Cestas cedex, France

^b Université de Limoges Groupement de Recherche Eau Sol Environnement (GRESE), 123 Avenue Albert Thomas 87060 Limoges Cedex, France

Corresponding authors: mazzella.nicolas@irstea.fr, gaelle.poulrier@hotmail.com

Abstract

The non-polar version of the Chemcatcher passive sampler has been used in numerous studies for the monitoring of different hydrophobic compounds including polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and pesticides. Sampling rates of compounds, a key parameter to calculate water concentrations from amounts caught in the sampler, have been shown to be mainly influenced by hydrophobicity for PAHs. However little is known regarding pesticides. In this study, sampling rates of 17 pesticides were measured during a laboratory calibration experiment. Performance and reference compounds offload was also studied. After testing different empirical models for describing sampling rates of pesticides, we concluded that the unique criterion of hydrophobicity is insufficient to well predict sampling rates. The best relationship was obtained with a model including multiple additional variables such as density, molar volume, molecular weight and solvent access surface area. This model, developed specifically for pesticides, was not suitable for other types of compounds like PCBs and PBDEs so we concluded that sampling rates of compounds should always been determined during laboratory calibrations, and that the use of inadequate empirical relationship could lead to highly biased data.

Keywords: Chemcatcher, pesticides, passive sampling, modelling, sampling rates, calibration, water

1- Introduction

The intensive use of pesticides for several decades since 1950s has led to a diffuse contamination of water systems worldwide and quality monitoring is now mandatory by the Water Framework Directive in all Member States (EU, 2000). For now, grab sampling followed by chromatographic analysis is the most widespread strategy implemented in regulatory monitoring programs. However, this approach suffers from a lack of temporal representativeness since the sampling frequency is at best about 12 grab samples a year. Moreover the most hydrophobic compounds tends to adsorb on particles in water or accumulate in biota; hence freely dissolved concentrations of such compounds are often very low, typically in the pg L^{-1} to ng L^{-1} range. Measuring these low concentrations in grab samples requires either sampling huge volume of water, or highly sophisticated analytical technics. The development of several passive samplers dedicated to hydrophobic compounds in the last decades may help overcoming this issue. These include the semi-permeable membrane device (SPMD; Huckins et al. (1993)), the membrane enclosed sportive coating (MESCO; Vrana et al. (2001)) or silicone rubber Rusina et al. (2007).

The Chemcatcher passive sampler was developed by Portsmouth University (Kingston et al., 2000). Depending on the receiving phase and the covering diffusion limiting membrane, the Chemcatcher can be

adapted for polar or non-polar compounds. The non-polar version includes a C18 Empore disk saturated with *n*-octanol covered by a low density polyethylene (LDPE) membrane. The continuous accumulation of analytes in the device during exposure allows measuring a time weighted average concentration (TWAC) provided that the sampling rate constants (R_s) of the compounds of interest are known. These parameters are usually measured thanks to a laboratory calibration experiment, with fixed conditions of exposure. As R_s constants depend on the physicochemical properties of compounds, the calibration step must be done for each studied molecule, which can rapidly become fastidious.

Several models has been developed to link sampling rates, or sampler-water partition coefficients (K_{sw}) with compounds properties.

Huckins et al. (2006) showed that the kinetic transfer of hydrophobic compounds through SPMDs is linked to their hydrophobicity. Typically, R_s values increase with $\log K_{ow}$ (from $\log K_{ow} = 3$ to 5) and then keep relatively constant for compounds with $\log K_{ow}$ between 5 and 6. Authors described this profile with a third order polynomial function, permitting the R_s value to be predicted from the compound $\log K_{ow}$.

Vrana et al. (2007) described a similar profile for the Chemcatcher passive sampler, based on 9 calibration experiments. The reported empirical equation, valid for a range $3.8 < \log K_{ow} < 7$, was as follow (1):

$$\log R_s = Pi + 22.755 \log K_{ow} - 4.061(\log K_{ow})^2 + 0.2318(\log K_{ow})^3 \quad (1)$$

with Pi a constant depending on environmental conditions and experimentally determined.

In the remainder, this equation will be referred to as the Vrana model. The decrease of R_s predicted by this model at $\log K_{ow} > 5$ has been speculated to be due to a switch from membrane control, to water boundary layer (WBL) control. Indeed, as the low density polyethylene membrane has hydrophobic properties, transfer will be facilitated when $\log K_{ow}$ rises. However, for more hydrophobic compounds, transfer through the WBL becomes the limiting parameter, and R_s decreases.

R_s value depends not only on physicochemical properties of compounds, but also on environmental parameters such as temperature, flow velocity and biofouling. In the Vrana model, this influence is collected into the factor Pi, which represents the exposure-specific effect. Pi value can be estimated from the dissipation of performance and reference compounds (PRC) spiked in the sampler prior to exposure. Assuming isotropic exchange, release and uptake processes follow first order kinetics and are equally affected by variations in environmental factors. *In situ* R_s constants of PRCs can therefore be estimated from (2):

$$R_s = -\frac{\ln(m/m_0)}{t} K_{sw} V \quad (2)$$

where m and m_0 are the PRC amounts in the sampler at the end and at the beginning of the exposure, t is the time of exposure (d), V is the volume of the sampler (L) and K_{sw} is the sampler-water partition coefficient ($L L^{-1}$). Vrana et al. (2006) reported that K_{sw} can be described by a linear empirical function of $\log K_{ow}$ (3):

$$\log K_{sw} = 1.382 \log K_{ow} - 1.77 \quad (3)$$

Pi value can then be obtained from PRC release by substituting eq (1) in eq (2).

The Vrana model was developed with calibration experiments including mostly polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Only three organochlorine pesticides (lindane, dieldrin and endosulfan) were studied. However, the family of pesticides includes a wide variety of compounds, with physicochemical properties that may be very different. Using a model based only on hydrophobicity may be insufficient to well describe transfer through the sampler.

The aim of this work is (i) to evaluate if the Vrana model is suitable for estimating R_s constants of hydrophobic pesticides ($2.2 < \log K_{ow} < 5.3$), (ii) to identify which physicochemical properties of compounds influence transfer through the Chemcatcher and (iii) to propose a novel model that improve the prediction of

R_s constants for hydrophobic pesticides. To do this, selected hydrophobic pesticides were calibrated in a laboratory experiment in order to estimate R_s constants. Afterwards, these sampling rates were compared to the R_s predicted by the Vrana model, as well as R_s found in the literature for polychlorinated biphenyls (PCBs) and PBDEs. At last, another model, based on different physicochemical properties of compounds was proposed.

2- Material and methods

2.1 Theory

Exchange kinetic between a passive sampler and water phase can be described by a first-order model (Vrana et al., 2005b) as follow (4):

$$C_s(t) = C_0 + (C_w K_{sw} - C_0)(1 - e^{-k_e t})$$

(4)

where C_0 is the initial concentration of analytes in the sampler, $C_s(t)$ is the concentration of analytes in the sampler at time t , C_w is the analyte concentration in the water phase, K_{sw} is the sampler-water partition coefficient and k_e is the offload rate constant. For practical applications, if C_0 is null, equation (4) can be rewritten as follow (5):

$$\frac{m_s(t)}{C_w} = \frac{R_s}{k_e} (1 - e^{-k_e t})$$

(5)

where $m_s(t)$ is the mass of analyte in the receiving phase of the sampler at time t .

In the initial uptake phase compounds accumulation is linear and equation (4) can be reduced as follow (6):

$$\frac{m_s(t)}{C_w} = R_s t$$

(6)

Equations (5) and (6) can both be fitted to calibration experiment data, with R_s and k_e as adjustable variables.

When the molecules used as PRCs are not present in water, $C_w=0$ and equation (4) reduces to (7):

$$\frac{m_s(t)}{m_0} = e^{-k_e t}$$

(7)

The offload constant k_e can therefore be estimated from the amounts of PRC measured in the sampler at the beginning and at the end of exposure.

2.2 Studied molecules

Physicochemical property values for the selected molecules are summarized in Table 1. These include 17 hydrophobic ($2.2 < \log K_{ow} < 5.3$) molecules from different chemical groups such as PAHs, organochlorines, chloroacetamides, carbamates or organic phosphorus acids. Deuterated PAHs (acenaphthene d10 and phenanthrene d10) and deuterated pesticides (desethylatrazine d6 (DEA d6) acetochlor d11, diflufenican d3, simazine d5, trifluralin d14), were included as PRCs, in order to study the offload behavior.

Table 1 Physicochemical properties of the selected molecules

Compound	CAS number	Density (D) ¹ (g ml ⁻¹)	Molar Volume (MV) (ml mol ⁻¹)	Log K _{ow} ²	Molecular Weight (MW) ² (g mol ⁻¹)	Solvent Access Surface area (SAS) ²
Pesticides						
Acetochlor	34256-82-1	1.1	240	3.0	269	436
Chlorfenvinfos	470-90-6	1.4	261	3.8	358	437
Chlorpyrifos	2921-88-2	1.5	234	5.0	349	402
DEA	6190-65-4	1.4	136	1.5	188	257
Diflufenican	83164-33-4	1.4	274	4.9	394	468
Endosulfan alpha	959-98-8	1.9	208	3.8	404	357
Endosulfan beta	33213-65-9	1.9	208	3.8	404	357
Endosulfan sulfate	1031-07-8	1.9	221	3.7	420	377
Lindane	58-89-9	1.9	154	3.7	288	257
Metolachlor	87392-12-9	1.1	257	3.1	283	464
Oxadiazon	19666-30-9	1.3	263	5.3	344	475
Pendimethaline	40487-42-1	1.1	265	5.2	281	447
Procymidone	32809-16-8	1.5	188	3.0	283	355
Prosulfocarbe	52888-80-9	1.0	239	4.7	251	425
Simazine	122-34-9	1.3	153	2.2	201	295
Terbutylazine	5915-41-3	1.2	186	3.2	229	361
Trifluralin	1582-09-8	1.3	251	5.3	335	473
PAHs						
Acenaphthene	83-32-9	1.1	145	3.5	154	237
Phenanthrene	85-01-8	1.1	158	4.6	178	261

1 The Pesticide properties database: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>

2 <http://www.chemicalize.org/>

2.3 Materials and Chemicals

C18 Empore disks (47mm diameter) were purchased from Supelco (France). LDPE membrane sheets (50 µm thick) were purchased from Sacs Direct (France). HPLC grade quality solvents (acetone, dichloromethane, methanol, ethyl acetate, *n*-hexane, *n*-octanol, 2,2,4-trimethylpentane) were obtained from AtlanticLabo, France. Ultrapure water was produced with a Synergy UV system from Milipore (Billerica, MA, USA). Analytical standards (**Table**), internal standards (atrazine d5, lindane d6, metolachlor d6, chlorpyrifos d10) and PRCs (DEA d6, acenaphthene d10 and phenanthrene d10) were obtained from Dr Erhenstorfer GmbH (Augsburg, Germany).

2.4 Preparation of the Chemcatcher

The passive sampler was prepared according to the procedure described by Vrana et al. (2005a). Briefly, the Chemcatcher PTFE body (third design) supports a C18 Empore disk (47 mm diameter) as a receiving phase, covered with a 50 µm thick LDPE membrane (47 mm diameter). A small volume (450 µl) of *n*-octanol is added between the membrane and the disk to enhance the transfer of hydrophobic compounds ((Vrana et al., 2005a). The combined volume of the receiving phase (disk + *n*-octanol) was 600 µl. The PRCs (acetochlor d11, DEA d6, diflufenican d3, prometryn d6, simazine d5, trifluralin d14, acenaphthene d10, phenanthrene d10) are loaded into the disk with 100 ml of ultrapure water containing 1500 ng of each molecule.

2.5 Calibration experiment

The calibration experiment was realized in a flow-through exposure system inspired from (Fauvelle et al., 2014) and maintaining temperature, water flow rate and water concentration constant. The microcosm

includes an 80 L glass tank, fed in tap water with a peristaltic pump. The waste was evacuated through the same pump. A spiking solution of pesticides (2.5 ppm) stored in methanol was continuously driven into the tank using a syringe pump. Complete renewal of water in the tank occurred in two days. Flow velocity ($2.5 - 3 \text{ cm s}^{-1}$) was provided by a handmade polyvinyl chloride diffusion ramp connected to an immersed pump. Temperature was 17°C . Triplicates of samplers were removed at days 1, 2, 5, 7, 9, 14, 28 and water samples (200 ml) were recovered every two days. Pesticide concentrations in water were in the range of $0.07 - 2.57 \mu\text{g L}^{-1}$ depending on the analyte, with an average relative standard deviation of 34 % over the duration of the experiment. After retrieval, samplers were dismantled and the compounds were extracted using the procedure described by Vrana et al. (2005a), with organic solvents (acetone, ethyl acetate and 2,2,4-trimethylpentane).

2.6 Extraction of analytes from water samples

After recovering, 10 % of methanol was added to water samples. Extraction of analytes was conducted with a C18 Empore disk (47 mm diameter) conditioned with 10 ml dichloromethane, $2 \times 5 \text{ ml}$ of methanol (allowing impregnation for 1 min between the two fractions) and 10 ml of ultrapure water. The sample was then loaded on the disk. The entire procedure was realized under vacuum, using a visiprep manifold (Supelco) with disks holder (Restek). An Ashless filter (47 mm diameter, $20 \mu\text{m}$ pore size, Whatman) was added under the disk to avoid its piercing. The vacuum was maintained for 30 min until complete dryness of the disk. Afterwards, the disk was soaked with 1 ml of acetone and elution was performed with $3 \times 5 \text{ ml}$ of dichloromethane (with 1 min of impregnation between each fraction) and recovered in glass tubes (15 ml) containing $30 \mu\text{l}$ of *n*-octanol (as a keeper). The resulting 15 ml dichloromethane extract was evaporated under a gentle stream of nitrogen. The sample was then reconstituted with $217 \mu\text{l}$ ethyl acetate in a vial containing $2.5 \mu\text{l}$ of a solution of four internal standards (atrazine d5, lindane d6, métolachlore d6, chlorpyriphos d10) at 1 mg L^{-1} .

2.7 GC-MS Analysis

Analytes were quantified using GC-MS analysis, performed with a chromatograph Trace GC with an automatic sampler AS-3000, and coupled with a mass spectrometer TSQ Quantum GC (Thermo Scientific). The capillary column was an Rxi-5 Sil MS $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm ID} \times 0.25 \mu\text{m df}$ with an integrated guard column (5m length). The injected volume was $1 \mu\text{l}$, with a «constant temperature splitless with surge» mode, at 280°C . Azote was used as carrier gas at a column flow rate of 1.2 mL min^{-1} . The GC oven temperature programme is summarized in

Table S. Quantification of analytes was carried out using a 10-point calibration curve, with internal standards. Selected ion monitoring (SIM) mode was used for analysis, by applying two characteristic transitions (Table S2) for each compound.

2.8 Data processing

Linear and curvilinear uptakes, and PRCs offload data were fitted with XL-STAT software (2010.5.8 version, Addinsoft). For linear uptake, equation(5) was used and R_s was equal to the slope of the uptake curve, taken at $t = 14$ days. For curvilinear uptake, equation (6) was used, with $P_1 = R_s/k_e$ and $P_2 = k_e$ as adjustable parameters, and R_s was obtained by dividing P_1 by P_2 . Variances of R_s values were then calculated from the coefficient of variation of the uptake curve parameters which were obtained according to the law of error propagation. Kinetic offload rates of PRCs (k_e) were obtained as the adjustable parameter of the fit of the dissipation data with equation (7).

Quality of all the fits performed in this study was characterized by the standard deviation of the optimized parameters, the correlation coefficient (r^2), the fit standard deviation, and the Fisher test criterion on the accuracy of the model.

3- Results and discussion

3.1 Accumulation of analytes and sampling rate constants

For DEA, acetochlor, metolachlor, simazine and terbuthylazine, uptake was very low (m/C_w values below 0.02 L after 28 days). Results of the first order model fits were poor and thus R_s values were not determined for these pesticides. Due to their low to moderate hydrophobicity ($\log k_{ow} < 3.2$), the polar version of the Chemcatcher (SDB-RPS or SDB-XC disks with polyethersulfone membrane) may be more suitable for these pesticides (Schäfer et al., 2008; Vermeirssen et al., 2012). Typical uptake curves obtained for the other selected compounds after 28 days of Chemcatcher exposure are shown in Figure 1. Two different behaviors were observed. Compounds with $\log K_{ow} < 3.8$ such as oxadiazon and lindane exhibited linear uptake over the 28 days of exposure (Figure 1a). For these molecules, the calculated R_s constants were low and ranged from 1.4 ml d^{-1} (chlorfenvinphos) to 44 ml d^{-1} (Endosulfan beta) (Table 2). In contrast, endosulfan alpha ($\log K_{ow} = 3.8$) and more hydrophobic compounds showed curvilinear accumulation in the sampler after 14 days of exposure (Figure 1b) and the obtained R_s were higher, ranging from 38.7 (oxadiazon) to 906.3 ml d^{-1} (chlorpyriphos).

Regression models were statistically validated ($p < 0.005$) for all of these pesticides, and the correlation coefficients were good, with values ranging from 0.98 (oxadiazon) to 0.80 (diflufenican) (Table 2).

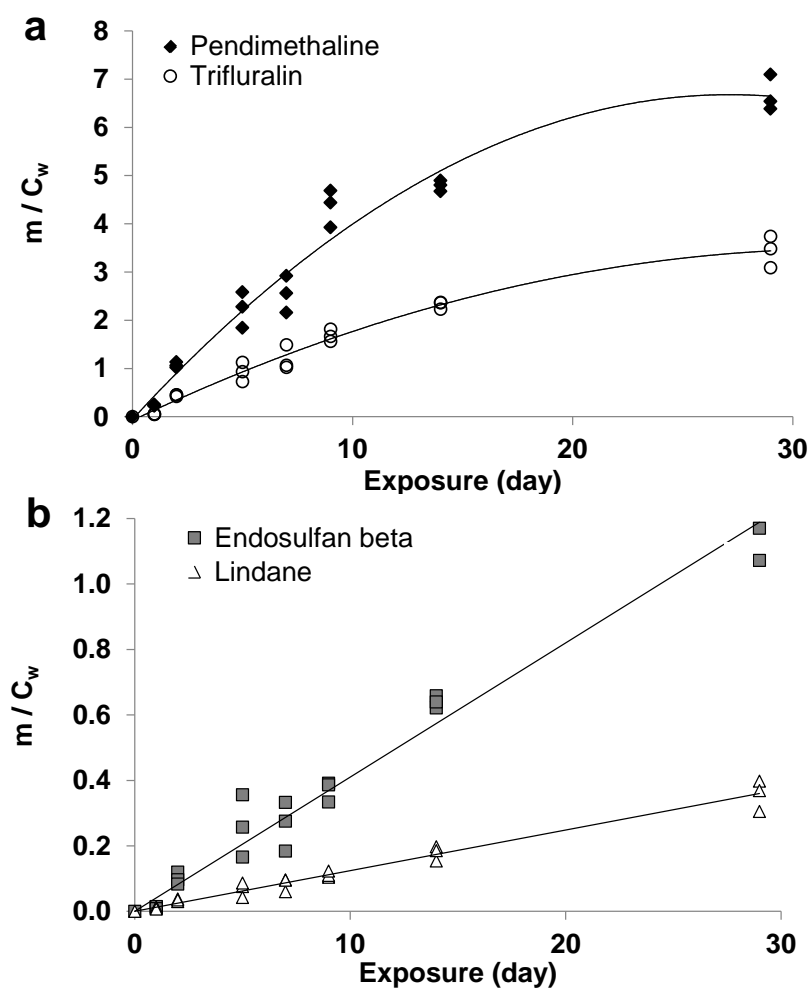


Figure 1 Typical linear (a) and curvilinear (b) uptake curves of selected pesticides in the Chemcatcher passive sampler. The draw lines show the fits of the data using Eq.(I) or Eq.(.).

Table 2 Sampling rates (R_s) obtained for selected pesticides in the Chemcatcher passive sampler

Pesticide	Log K_{ow}	R_s (ml d ⁻¹)	%CV ^a	r^2 ^b	Behaviour
Procymidone	3.0	1.9	6.0	0.86	Linear
Lindane	3.7	12.7	3.0	0.94	Linear
Endosulfan sulfate	3.7	10.6	5.0	0.92	Linear
Endosulfan alpha	3.8	265.4	12.6	0.94	Curvilinear
Endosulfan beta	3.8	44.0	4.0	0.94	Linear
Chlorfenvinfos	3.8	1.4	6.7	0.83	Linear
Prosulfocarbe	4.7	203.5	10.9	0.93	Curvilinear
Diflufenican	4.9	61.9	20.3	0.80	Curvilinear
Chlorpyrifos	5.0	906.3	16.6	0.93	Curvilinear
Pendimethaline	5.2	555.7	13.7	0.92	Curvilinear
Oxadiazon	5.3	38.7	34.3	0.98	Curvilinear
Trifluraline	5.3	217.9	16.1	0.96	Curvilinear

^a Coefficient of variation

^b Correlation coefficient of the linear or non-linear regression fitted with Eq.(6) and Eq.(5) respectively.

3.2 PRCs desorption

Chemcatcher were spiked with 8 deuterated compounds (acetochlore d11, DEA d6, diflufenican d3, prometryn d6, simazine d5, trifluralin d14, acenaphthene d10, phenanthrene d10), in order to study the offload behavior. Significant release could be observed only for DEA d6, acenaphthene d10 and phenanthrene d10 (Figure 2). The exchange rate constants k_e for each compounds were obtained by fitting the data with Eq.(7). Values were 0.028 d⁻¹ for DEA d6 ($r^2 = 0.67$, $p < 0.05$), 0.031 d⁻¹ for acenaphthene d10 ($r^2 = 0.63$, $p < 0.05$) and 0.042 d⁻¹ for phenanthrene d10 ($r^2 = 0.89$, $p < 0.05$). According to Vrana et al. (2007), k_e should decrease when hydrophobicity rises. But here, the k_e values obtained for the three compounds are very similar even though their hydrophobicity is very different (Table 1). This will be further discussed in part 3.3.

In general, it is recommended that the amount of retained PRC is larger than 20 % and smaller than 80 % of the initial amount in order to avoid inaccuracies due to insignificant dissipation or quantification near the quantification limit. After 15 days of exposure (which correspond to the typical exposure period of passive samplers in the field) the percentage of offload was about 40 % of the initial amount for the three compounds. Moreover, as isotropic behavior was demonstrated by Vrana et al. (2006) for acenaphthene and phenanthrene, this led to the conclusion that these compounds have good potential as PRC. For DEA, isotropic behavior could not be verified in this study because the molecule did not accumulate in the sampler.

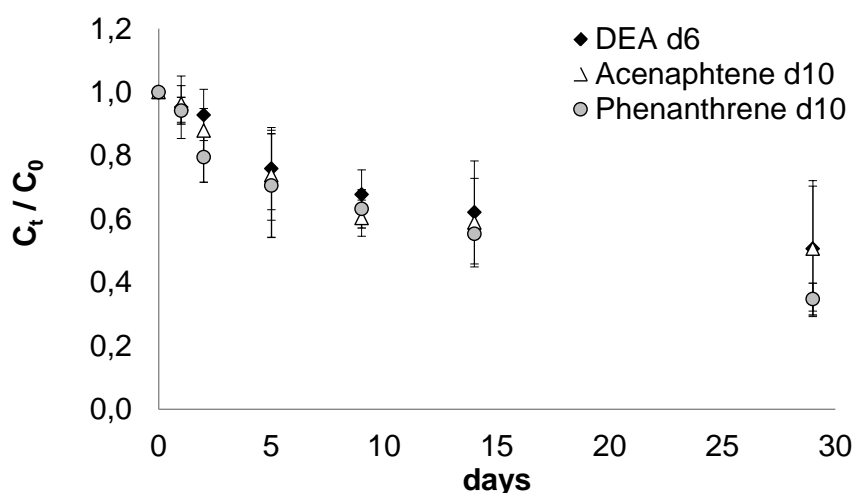


Figure 2 Release of DEA d6, Phenanthrene d10 and Acenaphthene d10 from the Chemcatcher passive sampler. Concentrations C_t are plotted relative to the dosing concentration C_0

3.3 Comparison with the Vrana Log Kow Model

According to the Vrana model, uptake of analytes in the Chemcatcher passive sampler only depends on their hydrophobicity and can be described with eq.(1). To verify this, R_s constants of PRCs (DEA d6, acenaphthene d10 and phenanthrene d10) were calculated from their k_e value and their $\log K_{ow}$ value by combining Eq.(2) and Eq.(3). Results are reported in Table 3.

Table 3 Summary of PRCs exchange kinetic parameters obtained from 29-day exposure in a laboratory experiment.

	Log K_{ow}	% PRC	k_e (d^{-1})	Calculated R_s^a ($L d^{-1}$)	Pi^b
DEA d6	1.5	51	0.028	$3.83 \cdot 10^{-5}$	-37,25
Acenaphthene d10	3.5	51	0.031	0.083	-40,59
Phenanthrene d10	4.6	35	0.042	0.885	-41,62

^a R_s is calculated from the k_e and the $\log K_{ow}$ values using Eq.(2) and Eq.(3)

^b Pi represents the exposure specific effect factor and is calculated using Eq.(1).

The calculated R_s values for PRCs were in good agreement with the values predicted by the Vrana model (Figure 3) for phenanthrene d10 and acenaphthene d10 but not for DEA d6. However, this result is not surprising since this model has been validated only for compounds with $\log K_{ow}$ between 3.8 and 7. This confirms the fact that it is not suitable for more polar molecules such as DEA.

The calculated R_s values were transferred into Eq.(1) in order to obtain the exposure-specific factor Pi value (Table 3). Since the Vrana model was shown to be not suitable for DEA, the average Pi value was calculated only using acenaphthene and phenanthrene. The obtained average Pi was then transferred into Eq.(1) to calculate the R_s predicted by the Vrana model for selected pesticides. Comparison with experimental R_s is provided in Figure 3. The $\log R_s$ vs. $\log K_{ow}$ plot (Figure 3a) shows that experimental pesticide R_s does not fit in an acceptable way to the curve of the predicted R_s based on the Vrana model, since discrepancies of more than one log unit can be observed. As the log-log representation tends to minimize differences, these discrepancies are more visible in the plot of experimental R_s values vs. predicted R_s (without log-transformation) (Figure 3b). The Vrana model was developed with the old design of the Chemcatcher, which includes a 20mm deep depression in front of the sampler. As in this study, the new design of the Chemcatcher was used, with a reduced depth of cavity (7mm), discrepancies between predicted and experimental R_s values might be due to this design modification. However, Lobpreis et al. (2008) showed that the sampler modification generally results in a two fold increase of R_s . This is not what it is observed here. For example, the experimental sampling rate is 7 fold lower than expected for diflufenican and 9 fold higher for procymidone. For chlorfenvinfos, the multiplying factor is up to 58.

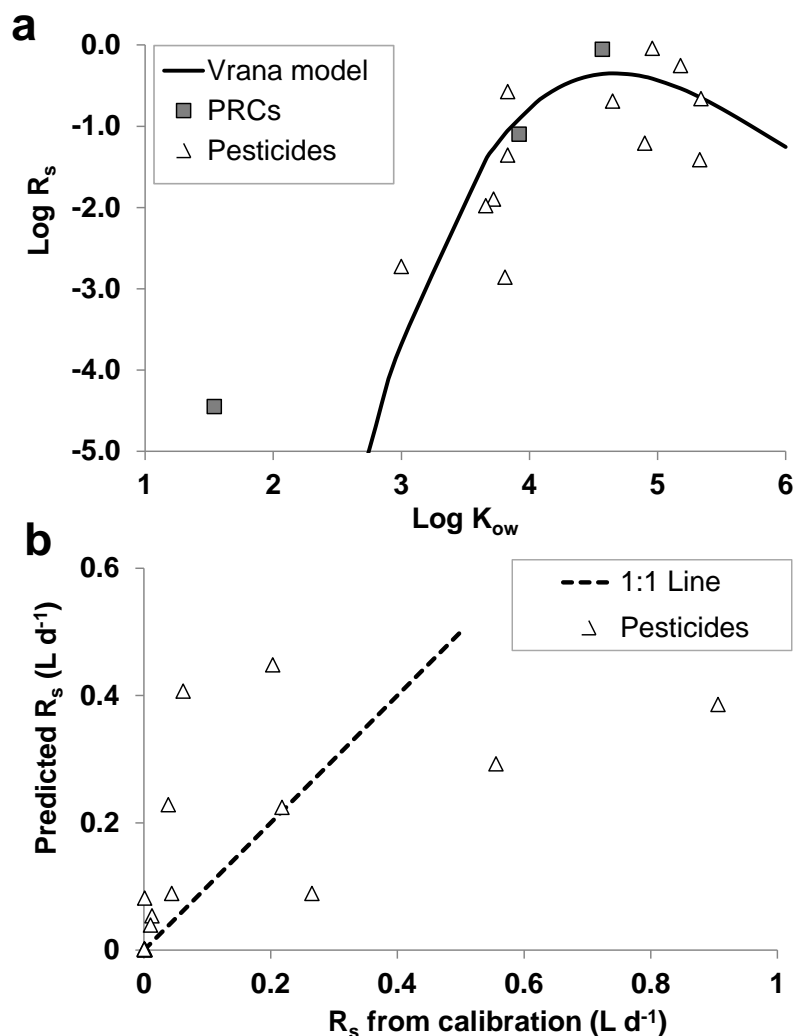


Figure 3 Experimental sampling rates (R_s) of selected pesticides (triangles) and estimated R_s of PRCs (squares) using Eq.(2) and Eq.(3). The draw line in (a) represents the predicted R_s value of pesticides based on the Vrana model (Eq.1). The dash line in (b) represents the expected distribution of the data ($y = x$).

This result highlights the fact that the Vrana model may not describe adequately the transfer of pesticides in the Chemcatcher passive sampler. Although this conclusion could be expected for polar pesticide (DEA for example), it was not straightforward for hydrophobic pesticides such as diflufenican. The model was validated with several compounds but which mostly belong to the PAH family. Only three pesticides were included (endosulfan, dieldrin and lindane). But PAH molecules have little differences from each other whereas pesticide family includes compounds with a broad variety of properties. As a consequence, the Vrana model, based only on the hydrophobicity criterion is insufficient to well describe the transfer of pesticides in the Chemcatcher. Similar results have been reported by Jacquet et al. (2014) for polychlorinated biphenyls (PCBs) compounds. Time weighted average concentrations of PCBs in water, calculated with the Vrana model, were up to 12 times higher than expected, leading the authors to conclude that the model was not applicable for PCBs. It appears that using the Vrana $\text{log } K_{ow}$ model for compounds for which it was not validated can lead to highly biased results. To avoid this, it would be recommended to only use experimentally determined R_s values to derive water concentrations from amounts caught in the sampler. However, calibration experiments are expensive, fastidious and time-consuming. Therefore there is a need to determine if additional compound properties could be involved in the uptake process, and to develop a new model able to predict properly the sampling rate constants of pesticides and PCBs.

3.4 Proposition of a novel R_s model for pesticides

The aim of this part is to propose a new model to describe transfer of pesticides in the Chemcatcher passive sampler. For this purpose, a multiple linear regression was performed with experimental sampling rates of pesticides and different compound properties as explanatory variables (X): density (D), molar volume (MV), log K_{ow} , molecular weight (MW) and the solvent access surface area (SAS) (Table 1). Two-way interactions between variables ($X_i X_j$) were also included in the regression. The model was therefore as follow:

$$R_s = K + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{\substack{1 \leq i \leq n \\ 1 < j \leq n, j \neq i}} b_{i,j} X_i X_j$$

(8)

with X_i and X_j explanatory variables and n the total number of explanatory variables ($n=5$) included in the model. The constants K , a and b are adjustable parameters. Standard deviations of optimized parameters a and b were used as a criterion to evaluate the pertinence of the corresponding variable. Clearly, if the confidence interval of the parameter included the zero value, the corresponding variable was considered to be not pertinent and was excluded from the model. This approach led to the following empirical R_s model for pesticides ($p < 0.0001$):

$$R_s = 3.66 - 3.77 D + 0.015 MW + 0.002 \text{Log}K_{ow} \times MV - 5.24 \times 10^{-5} SAS \times MV$$

(9)

In the remainder, this equation will be referred to as the “multiple variable linear model”. The correlation coefficient of the fit was acceptable ($r^2=0.811$) and the plot in Figure 4a shows that predicted R_s are in good agreement with experimental R_s values. For example, diflufenican predicted R_s value is only 3 times higher than experimental value. It appears therefore that this “multiple variable linear model” is more appropriate than the Vrana log K_{ow} model to predict pesticide uptake in the Chemcatcher passive sampler. The insertion of density, molar volume and solvent access surface area in the equation offers a better description of pesticides transfer. These parameters are all related to the shape and the structure of compounds, which may strongly differ from one pesticide to another, which is less the case for PAHs. As the LDPE membrane is a nonpolar material, the molecule structure may play an important role in the diffusion to the receiving disk, as well as in the transfer through the WBL surrounding the sampler. Previous studies showed that uptake of nonpolar compounds by passive sampler can be correlated to molar mass (Booij et al., 2003; Rusina et al., 2010), molar volume (Huckins et al., 2006) or hydrophobicity (Huckins et al., 2006; Vrana et al., 2007). The originality of this work lies in the proposition of a model that includes all these parameters, but also their interactions. However, the proposed model is not fully satisfactory, since some predicted R_s values are negative. In a tentative to improve this point, a nonlinear regression including the explainable variables previously selected was fitted to the data. This led to the following equation (10):

$$R_s = -0.529 - 6.857 D + 0.678 D^2 + 6.218 \times 10^{-2} \times MW - 6.326 \times 10^{-5} \times MW^2 \\ + 3.506 \times 10^{-4} \times \text{Log}K_{ow} \times MV + 7.895 \times 10^{-7} \times \text{Log}K_{ow}^2 \times MV^2 \\ - 5.136 \times 10^{-5} \times SAS \times MV - 5.608 \times 10^{-11} \times SAS^2 \times MV^2$$

(10)

Erreur ! Signet non défini. Erreur ! Signet non défini. Erreur ! Signet non défini. The predicted negative R_s values remained even using the nonlinear regression model (Figure 4b). However, these values correspond to compounds which exhibited very low uptake in the Chemcatcher during the calibration experiment, with experimental sampling rates below 1.9 ml d^{-1} (procymidone and chlorfenvinphos, see Table 2). Therefore it appears that the proposed model is not suitable for compounds with low affinity with the Chemcatcher sampler. However, for such compounds it would be more convenient using another passive sampler exhibiting

higher accumulation for these compounds. It could be for example silicone rubber (Emelogu et al., 2013), or the polar version of the Chemcatcher (Schäfer et al., 2008).

Interestingly, the accuracy of the fit was improved with the nonlinear regression (Figure 4b, $r^2 = 0.963$) compared to the previous linear regression (Figure 4a, $r^2 = 0.811$). This suggests that the uptake process in the sampler might be very complex, and that the use of previous simplified modelling based on the neglecting of the membrane-controlled uptake could be limited.

Authors want to point out the fact that the proposed multiple variables model for pesticides uptake is valid only for this particular set of data and must be enhanced and validated with more calibration data, obtained for a broader variety of pesticides, and different environmental conditions. For now, to our knowledge, except the results reported here, no other calibration data for pesticides has been reported in literature for the Chemcatcher configuration used in this study (C18 Empore disk and LDPE membrane). As a consequence, the model could not be tested on other pesticide data. However, although imperfect it highlights the need for considering several pesticide properties for describing uptake process.

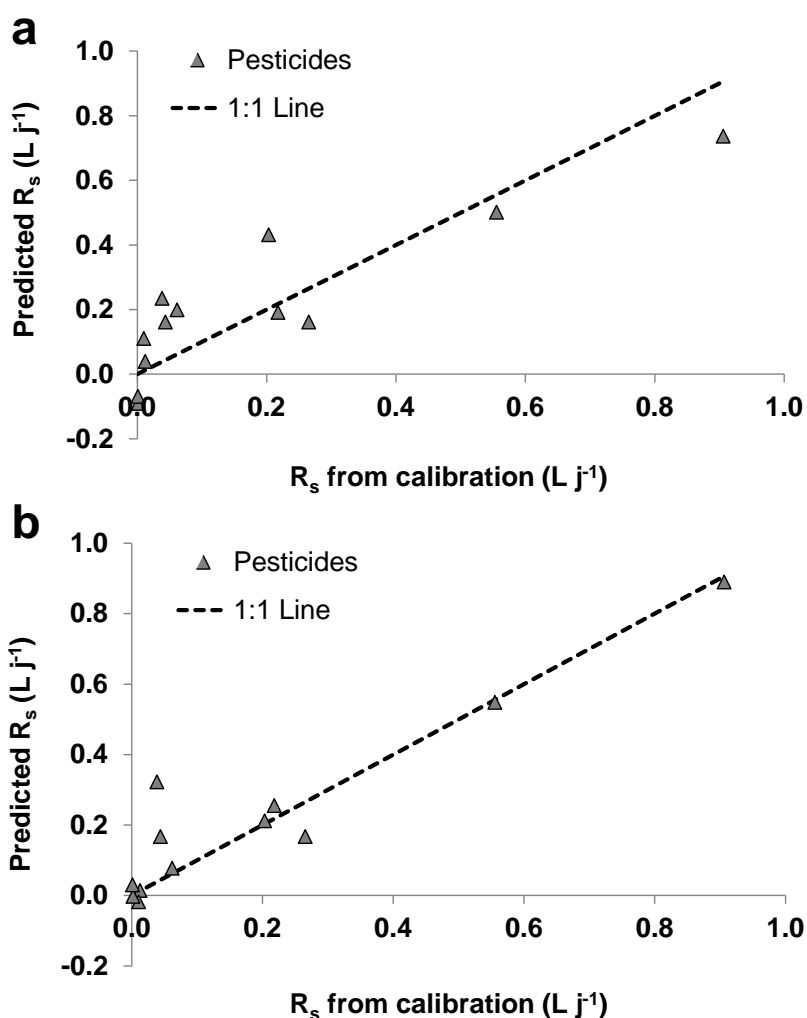


Figure 4 Plot of experimental sampling rates (R_s) of pesticides in the Chemcatcher passive sampler vs. R_s predicted with a multiple variables linear (a) or nonlinear (b) model. The correlation coefficients (r^2) of the fits are respectively 0.811 (a) and 0.963 (b).

In order to verify if the multiple variables nonlinear model, developed specifically for pesticides, could be adapted to other types of compounds, R_s values of PCBs and Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) were calculated using Eq.(10). These predicted R_s were compared with experimental sampling rates reported by Jacquet et al. (2014) (PCBs) and de la Cal et al. (2008) (PBDEs).

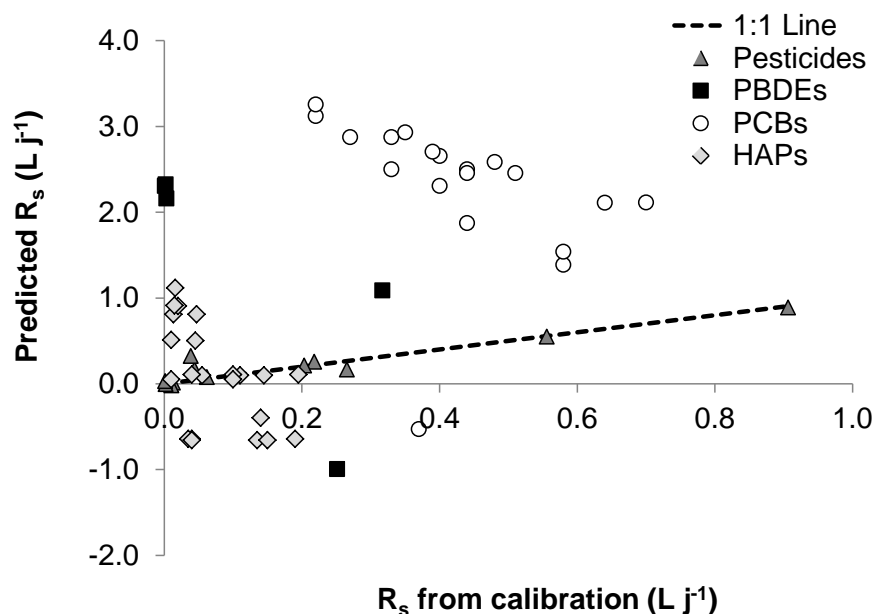


Figure 5 Plot of experimental sampling rates (R_s) of pesticides (triangles), PBDEs (diamonds) and PCBs (circles) in the Chemcatcher passive sampler vs. R_s predicted with the multiple variables nonlinear model using Eq.(10).

Results (Figure 5) showed that the model proposed for pesticides is not well suited for PCBs and PBDEs. This suggests that additional physicochemical properties may be involved in the uptake process. It appears that the use of a unique empirical model for predicting sampling rates of compounds belonging to different families is not possible. Therefore, there is a need for developing models for each family of compounds. An example is given in the supplementary material for the PCB family. Until these models are available we recommend using only sampling rates obtained from calibration experiments to go back to TWA concentrations from amounts caught in the Chemcatcher.

4- References

- Booij K, Hofmans HE, Fischer CV, Van Weerlee EM** (2003) Temperature-dependent uptake rates of nonpolar organic compounds by semipermeable membrane devices and low-density polyethylene membranes. *Environmental Science & Technology* **37**: 361-366
- de la Cal A, Kuster M, de Alda ML, Eljarrat E, Barcelo D** (2008) Evaluation of the aquatic passive sampler Chemcatcher for the monitoring of highly hydrophobic compounds in water. *Talanta* **76**: 327-332
- Emelogu ES, Pollard P, Robinson CD, Smedes F, Webster L, Oliver IW, McKenzie C, Seiler TB, Hollert H, Moffat CF** (2013) Investigating the significance of dissolved organic contaminants in aquatic environments: Coupling passive sampling with in vitro bioassays. *Chemosphere* **90**: 210-219
- Fauvelle V, Mazzella N, Belles A, Moreira A, Allan IJ, Budzinski H** (2014) Optimization of the polar organic chemical integrative sampler for the sampling of acidic and polar herbicides. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **406**: 3191-3199
- Huckins JN, Manuweera GK, Petty JD, Mackay D, Lebo JA** (1993) lipid-containing semipermeable-membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environmental Science & Technology* **27**: 2489-2496
- Huckins JN, Petty JD, Booij K** (2006) *Monitors of Organic Chemicals in the Environment - semi permeable membrane devices*. Springer, New-York
- Jacquet R, Miege C, Smedes F, Tixier C, Tronczynski J, Togola A, Berho C, Valor I, Llorca J, Barillon B, Marchand P, Coquery M** (2014) Comparison of five integrative samplers in laboratory for the monitoring of indicator and dioxin-like polychlorinated biphenyls in water. *Chemosphere* **98**: 18-27
- Kingston JK, Greenwood R, Mills GA, Morrison GM, Persson LB** (2000) Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *Journal of Environmental Monitoring* **2**: 487-495

- Lobpreis T, Vrana B, Dominiak E, Dercová K, Mills GA, Greenwood R** (2008) Effect of housing geometry on the performance of Chemcatcher™ passive sampler for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environmental Pollution* **153**: 706-710
- Rusina TP, Smedes F, Klanova J, Booij K, Holoubek I** (2007) Polymer selection for passive sampling: A comparison of critical properties. *Chemosphere* **68**: 1344-1351
- Rusina TP, Smedes F, Koblizkova M, Klanova J** (2010) Calibration of silicone rubber passive samplers: Experimental and modeled relations between sampling rate and compound properties. *Environmental Science and Technology* **44**: 362-367
- Schäfer RB, Paschke A, Vrana B, Mueller R, Liess M** (2008) Performance of the Chemcatcher® passive sampler when used to monitor 10 polar and semi-polar pesticides in 16 Central European streams, and comparison with two other sampling methods. *Water Research* **42**: 2707-2717
- Vermeirssen ELM, Dietschweiler C, Escher BI, van der Voet J, Hollender J** (2012) Transfer Kinetics of Polar Organic Compounds over Polyethersulfone Membranes in the Passive Samplers Pocis and Chemcatcher. *Environmental Science & Technology* **46**: 6759-6766
- Vrana B, Mills G, Greenwood R, Knutsson J, Svensson K, Morrison G** (2005a) Performance optimisation of a passive sampler for monitoring hydrophobic organic pollutants in water. *Journal of Environmental Monitoring* **7**: 612-620
- Vrana B, Mills GA, Allan IJ, Dominiak E, Svensson K, Knutsson J, Morrison G, Greenwood R** (2005b) Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **24**: 845-868
- Vrana B, Mills GA, Dominiak E, Greenwood R** (2006) Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environmental Pollution* **142**: 333-343
- Vrana B, Mills GA, 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. *Environmental Pollution* **145**: 895-904
- Vrana B, Popp P, Paschke A, Schuurmann G** (2001) Membrane-enclosed sorptive coating. An integrative passive sampler for monitoring organic contaminants in water. *Analytical Chemistry* **73**: 5191-5200

5- Supplementary material

GC-MS/MS analysis parameters

Table S1 GC oven programme used for the analysis of selected compounds

Time (min)	Temperature (°C)
0	50
1	190
18	220
22	300
30	50

Table S2 Transitions and collision energies used for the GC-MS/MS analysis of selected compounds

Analyte	Transition 1	Collision Energy (V)	Transition 2	Collision Energy (V)
Acetochlor	223>132	15	223>146	15
Chlorfenvinphos	323>267	15	267>159	15
Chlorpyrifos	314>258	15	314>286	12
Diflufenican	394>266	10	266>246	10
Endosulfan alpha + beta	241>206	20	272>237	15
Endosulfan sulfate	387>241	15	272>237	15
Lindane	217>181	15	219>183	15
Metolachlor	238>162	15	162>133	15
Oxadiazon	258>175	10	304>260	10
Pendimethalin	252>162	12	252>191	12
Procymidone	283>96	15	283>255	10
Prosulfocarb	251>128	10	251>218	10
Simazine	201>172	10	201>138	10
Terbuthylazine	214>104	10	214>132	10
Trifluralin	264>160	15	306>264	15
Acenaphthene D10	162>160	15		
Anthracene D10	188>160	10		
Atrazine D5	205>105	20		
Chlorpyrifos D0	324>260	10		
DEA D6	175>105	15		
Lindane d6	224>187	15		
Metolachlor D6	242>166	10		
Phenanthrene D10	188>160	10		

Example of empirical model for PCBs

Table S3 Physicochemical properties of selected PCBs

Compound	CAS number	Density ¹ (g ml ⁻¹)	Molar Volume (mL mol ⁻¹)	Log K _{ow} ²	Molecular Weight ² (g mol ⁻¹)	Solvent Access Surface area ²	Experimental R _s ³ (L j ⁻¹)
PCB 18	37680-65-2	1.351	191	5.2	258	290	0.58
PCB 28	7012-37-5	1.351	191	5.7	258	291	0.58
PCB 52	35693-99-3	1.441	203	5.8	292	307	0.44
PCB 101	37680-73-2	1.522	214	6.4	326	322	0.40
PCB 118	31508-00-6	1.522	214	6.7	326	322	0.44
PCB 138	35065-28-2	1.593	227	6.8	361	337	0.40
PCB 153	35065-27-1	1.593	227	6.9	361	337	0.39
PCB 180	35065-29-3	1.632	242	7.4	395	353	0.22
PCB 77	32598-13-3	1.441	203	6.4	292	307	0.64
PCB 81	70362-50-4	1.441	203	6.4	292	307	0.70
PCB 105	32598-14-4	1.522	214	6.7	326	322	0.44
PCB 114	74472-37-0	1.522	214	6.7	326	322	0.51
PCB 123	65510-44-3	1.522	214	6.7	326	322	0.33
PCB 126	57465-28-8	1.522	214	6.9	326	322	0.48
PCB 156	38380-08-4	1.593	227	7.2	361	337	0.27
PCB 157	69782-90-7	1.593	227	7.2	361	337	0.33
PCB 167	52663-72-6	1.593	227	7.3	361	338	0.35
PCB 169	32774-16-6			7.4	361	338	0.37
PCB 189	39635-31-9	1.658	238	7.7	395	353	0.22

1 <http://chemnet.com/>

2 <http://www.chemicalize.org/>

3 Jacquet et al. (2014)

The aim of this part is to propose a new model to describe transfer of PCBs in the Chemcatcher passive sampler. A multiple linear regression was performed with experimental sampling rates of PCBs obtained from (Jacquet et al., 2014), and different compound properties as explanatory variables (X): density (D), molar volume (MV), log K_{ow}, molecular weight (MW) and the solvent access surface area (SAS) (Table 1). Two-way interactions between variables (X_iX_j) were also included in the regression. The model was therefore as follow:

$$R_s = K + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{\substack{1 \leq i \leq n \\ 1 < j \leq n, j \neq i}} b_{i,j} X_i X_j$$

(S1)

with X_i and X_j explanatory variables and n the total number of explanatory variables (n=5) included in the model. The constants K, a and b are adjustable parameters. Standard deviations of optimized parameters a and b were used as a criterion to evaluate the pertinence of the corresponding variable. Clearly, if the confidence interval of the parameter included the zero value, the corresponding variable was considered to be not pertinent and was excluded from the model. This approach led to the following empirical R_s model for PCBs (p < 0.0001, r² = 0.848):

$$R_s = 15.60 - 3.75 \text{Log}K_{ow} + 0.103\text{SAS} + 0.017\text{MW} \times \text{Log}K_{ow} \times \text{MV} - 2.40 \times 10^{-4} \text{MV} \times \text{MV}$$

(S2)

The plot of predicted vs experimental R_s is provided in **Figure S**.

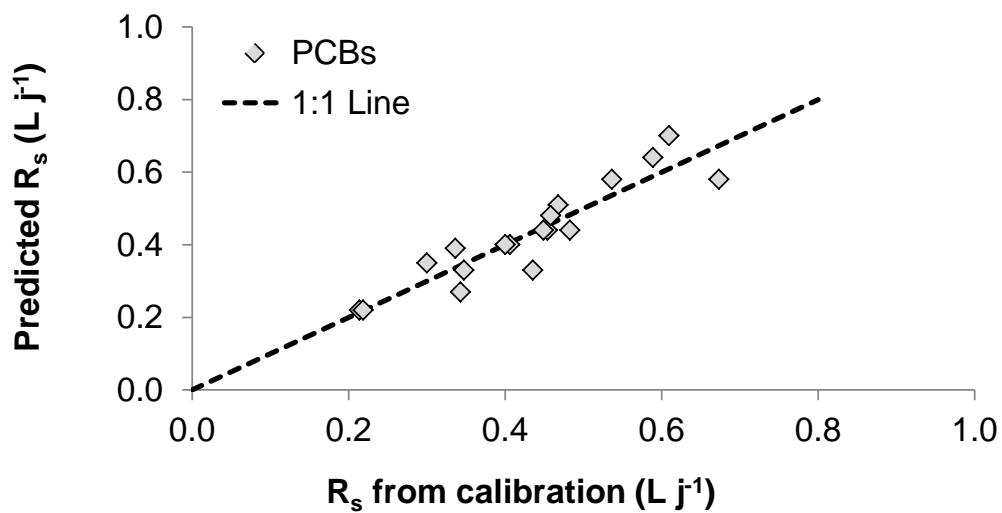


Figure S1 Plot of experimental sampling rates (R_s) of PCBs in the Chemcatcher passive sampler vs. R_s predicted with the multiple variables linear model using equation S2.

3.4 Conclusion partielle

La validation et l'étalonnage des échantillonneurs passifs POCIS et Chemcatcher était une étape clé, nécessaire à leur utilisation ultérieure sur le terrain. Dans le cas du POCIS, l'analyse des cinétiques d'accumulation a montré que le dispositif peut être exposé sur le terrain au moins 14 jours sans risque de sortir du régime intégratif. L'applicabilité de la DIA d5 en tant que PRC a également été démontrée. Dans le cas du Chemcatcher, il a été démontré que les relations empiriques existantes, utilisées pour prédire les constantes cinétiques d'accumulation à partir des propriétés physico-chimique des composés sont perfectibles. En effet, le modèle développé par Vrana et al. (2007) pour les HAPs et basé uniquement sur l'hydrophobicité n'est pas valide pour d'autres familles de molécules tels que les pesticides et les PCBs. De même, le modèle proposé au terme de ce travail de thèse, qui prend en compte de multiples paramètres tels que le volume molaire, la densité ou la surface des molécules, n'a été validé que pour des pesticides. Ces résultats ont mis en lumière l'influence de certains paramètres, jusqu'ici négligés, dans le processus d'accumulation. Les mécanismes d'accumulation des pesticides dans l'échantillonneur pourraient donc s'avérer beaucoup plus complexes qu'attendu. Par conséquent, l'étape de calibration reste le meilleur moyen d'obtenir des valeurs de R_s non biaisées.

L'ensemble des développements réalisés en laboratoire pour le POCIS et le Chemcatcher, ont été mis en application sur le terrain. C'est l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 4 : Validation des échantillonneurs passifs sur le terrain

4.1 Avant-propos

Dans le chapitre précédent, le domaine d'application (en termes de molécules accumulables) des échantillonneurs POCIS et Chemcatcher a été identifié et les constantes cinétiques d'accumulation, indispensables à l'utilisation des outils sur le terrain, ont été déterminées. Toutefois, l'influence de certains paramètres environnementaux tels que la vitesse du courant, la température ou le biofouling sur le R_s peut occasionner un biais sur la concentration mesurée si celle-ci n'est pas corrigée pour tenir compte de la variation des conditions d'exposition. Deux approches ont été proposées pour corriger ce biais. La plus couramment utilisée consiste à doper la phase réceptrice avec des PRCs, dont la désorption dans le milieu varie en fonction des facteurs environnementaux, de la même façon que l'accumulation des composés cibles. Toutefois, la méconnaissance de l'ensemble des mécanismes mis en jeu dans le cas du POCIS (adsorption puis diffusion à travers la membrane, diffusion à travers la macro et microporosité de la phase réceptrice et enfin adsorption sur les sites hydrophobe ou hydrophile de la phase Oasis HLB), et incluant potentiellement des phénomènes anisotropes, rend cette démarche incertaine. Il en résulte que de plus en plus d'auteurs remettent aujourd'hui en question l'applicabilité de la démarche PRC pour le POCIS (Harman et al., 2011a; Fauvelle et al., 2012). L'un des objectifs de ce travail de thèse a donc consisté à vérifier la validité de cette approche pour le POCIS. Les résultats de cette étude sont détaillés dans la sous-partie 2 de ce chapitre.

La deuxième méthode proposée pour limiter l'influence des conditions environnementales sur la mesure délivrée par le POCIS consiste à réaliser l'étape d'étalonnage *in situ*. Le R_s mesuré est alors représentatif du milieu d'exposition, et les concentrations calculées n'ont pas besoin d'être corrigées si les conditions d'exposition ne changent pas. L'intérêt de cette démarche a été évalué dans la sous-partie 2 de ce chapitre.

L'influence des conditions environnementales sur les données délivrées par les échantillonneurs passifs représente un frein à leur future utilisation dans le cadre réglementaire, car elle conditionne en grande partie leur degré de fiabilité. Si le biais qui en résulte ne peut pas être corrigé par les deux approches citées précédemment, alors il est au moins nécessaire d'en connaître l'amplitude afin de définir un intervalle de confiance qui pourra être associé aux données récoltées. Cette question est abordée pour le POCIS dans la publication n°2 de ce chapitre.

Le deuxième verrou limitant l'utilisation des échantillonneurs passifs dans les réseaux de surveillance réglementaires est la méconnaissance de la fraction échantillonnée. En effet, les NQEs sont établies pour l'échantillon d'eau brute (pour les composés organiques), alors qu'il est admis que

la plupart des échantillonneurs passifs échantillonne la fraction dissoute, ou labile des contaminants. Un travail a donc été engagé afin, d'une part, d'identifier la fraction échantillonnée par le POCIS, et d'autre part, proposer une démarche permettant la comparaison avec les NQEs.

Dans le cas du DGT, la question de l'influence des conditions environnementales se pose différemment car cette influence est limitée par l'insertion d'un gel de diffusion entre la membrane et la phase réceptrice. Il est ainsi admis que l'effet de la vitesse du courant (et donc de la couche limite d'eau) sur l'accumulation peut être négligée dans les milieux faiblement agités. Toutefois, cette assertion doit être vérifiée. Par ailleurs, le coefficient de diffusion est un paramètre clé indispensable au calcul de la concentration moyenne dans l'eau. La plupart des auteurs utilisent des valeurs de coefficients de diffusion extraites de la littérature. Ce choix peut avoir une influence sur les concentrations calculées, dans la mesure où ces valeurs extraites de la littérature ne tiennent pas compte de la composition du milieu d'exposition, ni de la formation possible de biofilm à la surface de la membrane. Le caractère négligeable ou non de ces paramètres conditionne donc la justesse des données délivrées par le dispositif. Ces questions ont été abordées dans la publication n°3 en fin de chapitre.

4.2 Correction du biais environnemental : évaluation des démarches PRC et étalonnage *in situ* pour le POCIS

4.2.1 Evaluation de la démarche PRC

Pour rappel cette technique consiste à doper la phase adsorbante avec un PRC avant l'exposition ($C_{\text{PRC } 0}$), puis à mesurer sa concentration dans l'échantillonneur en fin d'exposition ($C_{\text{PRC } f}$). On en déduit sa vitesse de désorption dans les conditions du laboratoire ($k_{e \text{ cal}}$) ou de terrain ($k_{e \text{ in situ}}$), grâce à l'équation 12.

Cette démarche a été évaluée grâce aux POCIS exposés sur le Trec au printemps 2012 et 2013 (Tableau 5).

Une des conditions nécessaires à l'application de la correction est que le taux de désorption du PRC (C_f/C_0) doit être compris entre 20 et 80 %. Au-delà de ces bornes, la correction n'est pas fiable (Huckins et al., 2002b). Le seul composé actuellement connu pour satisfaire ces exigences est la DIA. Sa capacité à désorber du POCIS a été mise en évidence par Mazzella et al. (2010), et confirmée lors de la calibration en laboratoire (Figure 26). La DIA a donc été utilisée pour cette étude en tant que PRC. La molécule est marquée au deutérium (DIA-d5) afin de la distinguer de celle présente dans le milieu naturel.

Tous les POCIS ont été dopés avec le PRC, exposés en triplicats ou en quintuplicats (Tableau 5) et renouvelés tous les 14 jours. L'évaluation de l'approche PRC n'a pu être réalisée que sur le Trec. En effet, le bassin versant de l'Auvézère étant très peu contaminé sur la période de mesure, le nombre de molécules quantifiables était trop faible pour réaliser la comparaison entre les teneurs en pesticides obtenus à partir des échantillons d'eau du préleveur automatique et le POCIS de façon statistique.

Après récupération des POCIS et analyse de la phase réceptrice les concentrations moyennes dans l'eau ont été calculées, en appliquant la correction PRC (C-POCIS PRC) (équation 13), ou sans appliquer la correction (C-POCIS) lorsque le taux de désorption du PRC n'était pas satisfaisant (équation 5).

Parallèlement, les échantillons d'eau récoltés par le préleveur automatique ont été récupérés, regroupés sur 14 jours, filtrés et analysés. Les concentrations en pesticides mesurées dans ces échantillons sont notées C-Préleveur et sont considérées comme valeurs de référence.

L'évaluation de la démarche PRC pour corriger le biais du aux conditions environnementales a été réalisée au moyen de tests statistiques non paramétriques (Mann-Whitney, perm-test et test de permutation avec comparaisons par paires, $p=0,05$) en comparant deux à deux C-Préleveur avec C-POCIS, et avec C-POCIS PRC. Lorsque les trois tests statistiques ne mesurent pas de différences significatives entre les concentrations, elles sont considérées équivalentes. Cette démarche est répétée pour chaque date et pour chacune des molécules. Le pourcentage d'équivalence moyen (toutes molécules confondues) a ensuite été déterminé, en pondérant avec le nombre de dates, qui n'est pas identique pour toutes les molécules. Les résultats pour l'année 2012 sont disponibles dans le Tableau 16.

Tableau 16 Pourcentages d'équivalence entre les concentrations mesurées dans l'eau du préleveur automatique (concentration de référence) et les concentrations mesurées grâce au POCIS et calculées avec les k_u labo (C POCIS), ou les k_u corrigés avec le PRC (C POCIS PRC) en 2012.

Molécule	% d'équivalences POCIS/Préleveur		% d'équivalences POCIS-PRC/Préleveur	
	%	nb dates	%	nb dates
Acétochlore	20	5	20	4
Alachlore	50	2	0	2
Atrazine	25	4	0	4
Azoxystrobine	0	1	100	1
Carbendazime	100	1	100	1
DEA	67	6	67	5
Diméthénamide	67	5	50	4
Epoxyconazole	0	1	100	1
Flurtamone	0	1	0	1
Flusilazole	0	1	100	1
Imidaclopride	0	1	100	1
Métolachlore	33	6	33	5
Pyrimicarbe	100	1	100	1
Tébuconazole	25	4	50	4
Moyenne pondérée	39	39	45	35

L'analyse globale des résultats montre que la correction PRC ne permet pas d'améliorer de façon significative la justesse des données issues du POCIS, puisque le pourcentage d'équivalence avec la référence le pourcentage d'équivalence entre C-POCIS et C-Préleveur (39 %) ne s'améliore que faiblement lorsque la correction est appliquée (45 %). Ce résultat doit toutefois être nuancé car il semble que l'efficacité de la correction soit fonction de la molécule considérée. En effet, la correction est favorable pour le tébuconazole, mais n'apporte aucune amélioration dans le cas de l'acétochlore,

la DEA et le métolachlore. Il semblerait même que cette correction soit légèrement défavorable dans le cas de l'atrazine, et du diméthénamide.

Pour toutes les autres molécules, le nombre de dates considéré est trop faible pour conclure.

A ce stade, les résultats concernant l'apport de la correction PRC sont donc mitigés. Le nombre de dates et de molécules considérées est faible. Cette situation est due au fait que certaines substances n'étaient pas présentes dans le milieu au moment de l'expérience, ou alors en concentration trop faible pour être quantifiées dans l'eau du préleveur. De plus, dans un certain nombre de cas, la correction n'a pas pu être appliquée car le taux de désorption du PRC était trop faible (inférieur à 20 %). Enfin, les tests statistiques effectués ne sont pas très puissants, en raison de leur caractère non paramétrique et du nombre réduit de réplicats par date (n=3). Par conséquent, l'expérience a été renouvelée au printemps 2013, avec quelques ajustements :

- Cinq POCIS au lieu de trois ont été exposés à chaque date, afin d'améliorer la puissance des tests statistiques.
- Le mode d'exposition des POCIS a été modifié : les échantillonneurs ont été placés non plus à l'intérieur de la cagette (ce qui avait pour conséquence de réduire considérablement la vitesse du courant, et donc la désorption du PRC), mais à l'extérieur (Figure 22).

Les résultats obtenus suite à ces modifications sont disponibles dans le Tableau 17. L'analyse globale de ces résultats montre que l'efficacité de la correction PRC s'est améliorée par rapport à l'année 2012, puisque le pourcentage d'équivalence entre C POCIS PRC et C préleveur est de 12 points supérieur à celui obtenu sans la correction (27 %). Néanmoins, l'apport du PRC reste mitigé, le pourcentage d'équivalence avec C préleveur est relativement faible (39 %).

Tableau 17 Pourcentages d'équivalence entre les concentrations mesurées dans l'eau du préleveur automatique (concentration de référence) et les concentrations mesurées grâce au POCIS et calculées avec les k_u labo (C POCIS), ou les k_u corrigés avec le PRC (C POCIS PRC) en 2013.

Molécules	% d'équivalences POCIS/Préleveur		% d'équivalences POCIS-PRC/Préleveur	
	%	nb dates	%	nb dates
Acétochlore	100	1	100	1
Atrazine	25	4	50	4
Carbendazime	0	2	0	2
Carbofuran	50	2	50	2
DEA	50	2	50	2
Diméthénamide	0	3	67	3
Dimétomorphe	0	0	0	2
Flurtamone	0	2	0	2
Imidaclopride	0	1	0	1
Métolachlore	20	5	40	5
Pyrimicarbe	0	2	50	2
Tébuconazole	100	2	50	2
Moyenne pondérée	27	26	39	28

La concentration mesurée dans le préleveur est considérée comme référence pour calculer le pourcentage d'équivalence. Une erreur sur cette mesure peut grandement affecter nos résultats. Afin de vérifier que ces résultats inattendus ne sont pas dus à une erreur de ce type, la comparaison des données POCIS a également été effectuée avec les concentrations mesurées dans les prélèvements ponctuels hebdomadaires (Figure 28). Les résultats obtenus sont très similaires, la correction PRC n'améliore pas la justesse du POCIS.

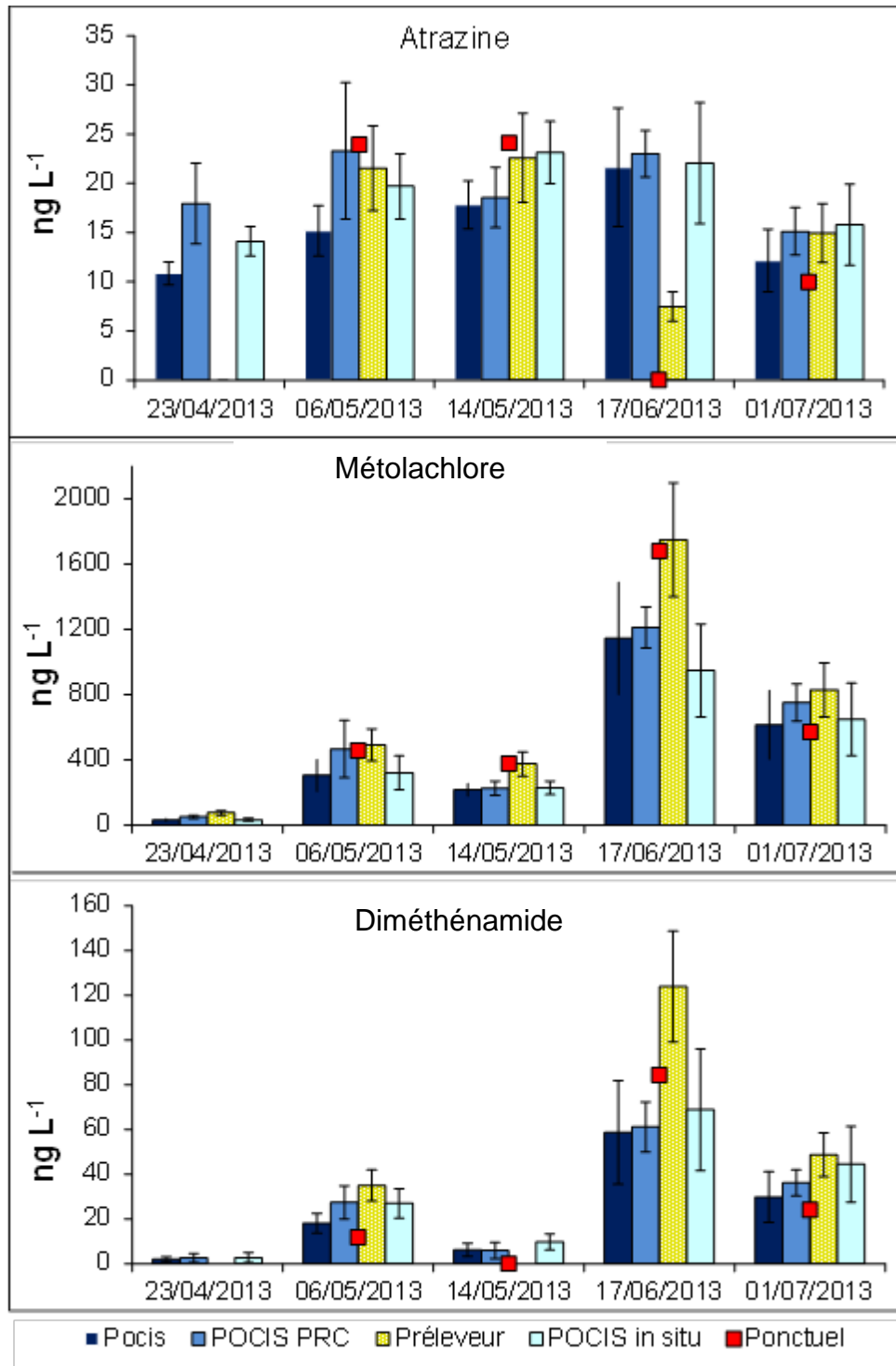


Figure 28 Comparaison entre les concentrations mesurées dans l'eau du préleveur automatique et dans les prélèvements ponctuels hebdomadaires (concentrations de référence) et les concentrations mesurées grâce au POCIS et calculées avec les k_d labo (C POCIS), les k_d corrigés avec le PRC (C POCIS) ou les k_d mesurés *in situ*.

Au cours d'une étude similaire réalisée sur le bassin versant du Ruiné (Charentes), il a été montré que le pourcentage d'équivalence entre le POCIS et un préleveur automatique pouvait doubler lorsque la correction PRC est appliquée, atteignant ainsi un taux de justesse de 75 %

(Lissalde 2010). Belles et al. (2014b) ont publié des résultats similaires. Nos résultats sont donc un peu moins probants, mais le nombre de données considérées est relativement faible.

La démarche PRC a d'abord été proposée, puis validée pour les échantillonneurs passifs non polaires (type SPMDs), qui font uniquement intervenir des phénomènes de partage. L'accumulation et la désorption sont donc contrôlées par des échanges isotropes. Dans le cas du POCIS, l'accumulation est principalement due à des mécanismes d'adsorption, et les analytes sont (en théorie) retenus sur la phase réceptrice de façon irréversible. Toutefois, la mise en évidence du relargage possible de la DIA, puis d'autres composés tels que la cyanazine (Belles et al., 2014b) suggère que des processus de partage sont également impliqués (Dias et Poole, 2002). Il y aurait ainsi des transferts possibles au sein de la phase solide de l'adsorbant (entre les différents sites d'interaction) mais aussi au sein des micropores et macropores de la phase Oasis HLB. A ces mécanismes complexes pourraient s'ajouter des interactions avec la membrane en polyéthersulfone. Celle-ci pourrait freiner l'accumulation des de certains composés (généralement les plus hydrophobes, mais ce n'est pas l'unique paramètre influant), occasionnant un temps de latence entre le moment où l'échantillonneur est exposé dans le milieu, et le moment où les composés commencent à s'accumuler dans la phase réceptrice. Plus les interactions avec la membrane sont fortes, plus ce temps de latence est important (Vermeirssen et al., 2012). Les PRCs sont généralement des molécules polaires, peu retenues par la phase réceptrice et n'interagissant pas avec la membrane (polaire), et diffuseraient préférentiellement à travers les pores de celle-ci. De ce fait, il semble peu probable qu'ils puissent être utilisés pour corriger adéquatement des composés présentant une plus grande hydrophobicité (Harman et al., 2011a). Par ailleurs, l'utilisation de composés modérément hydrophobes en tant que PRCs n'est pas envisageable car ceux-ci sont fortement retenus sur la phase réceptrice et ne désorbent pas (ou très peu). Ces questions ont été soulevées dans plusieurs articles scientifiques récents (Harman et al., 2011a; Fauvelle et al., 2012) et l'applicabilité de l'approche PRC pour le POCIS est de plus en plus remise en cause. En l'état, les résultats obtenus au cours de cette étude ne permettent pas de trancher sur cette question. D'autres recherches sont nécessaires afin de mieux identifier les mécanismes impliqués dans l'accumulation des polluants dans le POCIS.

Par ailleurs, il semble que la vitesse du courant joue un rôle primordial sur l'efficacité de la correction PRC. En effet, lorsque les dispositifs sont exposés dans des milieux faiblement agités (soit parce que le courant est nul, soit parce que les dispositifs de protection type cagette freinent la

circulation de l'eau), le PRC ne désorbe pas ou très peu, ce qui empêche l'application de la correction.

4.2.2 Evaluation de la démarche « étalonnage *in situ* »

Cette méthode consiste à réaliser l'étalonnage des échantillonneurs directement dans le milieu étudié. Les R_s *in situ* sont alors obtenus directement, et n'ont pas besoin d'être corrigés si les conditions d'étude ne changent pas. Cet étalonnage a été réalisé sur le Trec au printemps 2013 (Tableau 5). Les paramètres enregistrés dans le cours d'eau au cours de la calibration sont disponibles dans le Tableau 3.

Au total, 8 molécules ont pu être étalonnées directement dans le cours d'eau : DEA, atrazine, diméthénamide, tébuconazole, flurtamone, métolachlore, pyrimicarbe et carbendazime. Les k_u *in situ* obtenus sont généralement légèrement inférieurs à ceux mesurés au laboratoire (Figure 29). Ceci peut être dû aux conditions environnementales, qui diffèrent légèrement. En effet, la température mesurée lors de l'étalonnage *in situ* est inférieure de 10°C à celle fixée en laboratoire. Pour des variations de température de cet ordre de grandeur, Harman et al. (2012) et Morin et al. (2012a) mentionnent une augmentation moyenne des k_u d'un facteur 1,5, ce qui correspond effectivement aux résultats observés. Un autre paramètre influant sur l'accumulation est la vitesse du courant (Huckins et al., 2002b), mais ici elle peut être considérée comme équivalente pour les deux calibrations (2-10 cm s⁻¹ sur le terrain, 4-6 cm s⁻¹ en laboratoire), ou du moins suffisante pour s'affranchir des difficultés liées à l'épaisseur de la couche limite.

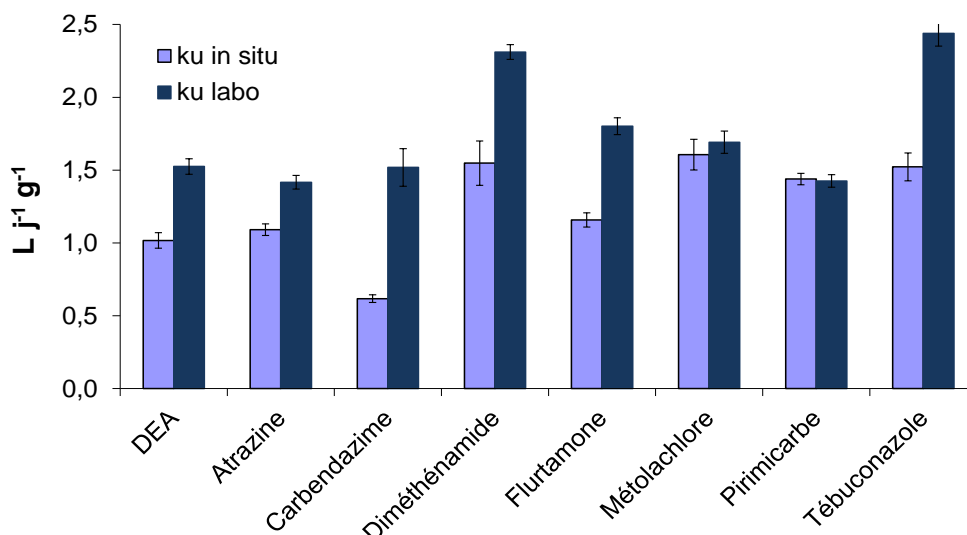


Figure 29 Comparaison des constantes cinétiques d'accumulation obtenues pour le POCIS lors de la calibration en laboratoire (ku labo) net lors de l'étalonnage in situ (ku in situ)

Les k_u *in situ* obtenus ont été substitués dans l'équation 5 pour revenir à la concentration moyenne dans l'eau (notée C POCIS *in situ*) à partir des concentrations mesurées dans les POCIS exposés sur le terrain au printemps 2013.

L'évaluation de la démarche «étalonnage *in situ*» pour corriger le biais du aux conditions environnementales a donc été réalisée en comparant la concentration obtenue (C POCIS *in situ*) avec C préleveur utilisée comme référence, selon la même procédure que celle mise en œuvre précédemment pour évaluer la correction PRC. (Mann-Whitney, perm-test et test de permutation puis comparaisons par paires, $p=0,05$). Les résultats sont disponibles dans le Tableau 18.

Tableau 18 Pourcentages d'équivalence entre les concentrations mesurées dans l'eau du préleveur automatique (concentration de référence) et les concentrations mesurées grâce au POCIS et calculées avec les k_u *in situ* (C POCIS *in situ*) en 2013

Molécules	% d'équivalence C POCIS/C préleveur		% d'équivalence C POCIS <i>in situ</i> /C préleveur	
	%	nb dates	%	nb dates
Atrazine	25	4	75	4
Carbendazime	0	2	0	2
DEA	50	2	100	2
Diméthénamide	0	3	67	3
Flurtamone	0	2	0	2
Métolachlore	20	5	20	5
Pyrimicarbe	0	2	0	2
Tébuconazole	100	2	50	2
Moyenne pondérée	23	22	41	22

L'analyse globale des résultats montre que l'étalonnage *in situ* permet d'améliorer de façon significative la précision du POCIS, puisque le pourcentage d'équivalence avec la référence est deux fois supérieur à celui obtenu en utilisant les constantes cinétiques mesurées en laboratoire. Au cours d'une étude similaire réalisée sur le Rhône, Ibrahim et al. (2013) ont rapporté une nette amélioration de la justesse du POCIS lorsque l'étalonnage est réalisé *in situ*. Cependant, les constantes cinétiques mesurées dans le milieu étaient 3 à 7 fois supérieures à celles obtenues en laboratoire, ce qui suggère que les conditions régnant dans le milieu d'exposition étaient très différentes de celles fixées au laboratoire. Dans ce cas de figure, l'apport de l'étalonnage *in situ*, qui permet d'obtenir des constantes cinétiques réellement représentatives du milieu étudié apparaît clairement. Ici, les conditions environnementales enregistrées sur le Trec sont proches de celles utilisées au laboratoire en termes de vitesse de courant et de température, mais l'apport de l'étalonnage *in situ* par rapport à un étalonnage en microcosme a quand même été mis en évidence. Ce résultat suggère que le biais lié à l'utilisation de k_u obtenus en laboratoire, et non corrigés, pourrait être négligeable.

Compte tenu du fait qu'en raison d'un taux de désorption insuffisant, la correction PRC n'a souvent pas pu être appliquée sur les concentrations obtenues avec le POCIS en 2012, et parfois en 2013, il a été décidé, par la suite, de ne pas corriger les données avec le PRC et d'utiliser les k_u déterminés lors de l'étalonnage en laboratoire. Cela permet de traiter toutes les données 2012 et 2013 de façon homogène. A cela s'ajoute le fait que l'étalonnage *in situ* ne portait pas sur toutes les substances retrouvées durant l'ensemble des deux campagnes, puisque cette approche dépend inévitablement des composés quantifiés simultanément dans les eaux, au moment de l'étalonnage. Ce choix implique que le biais lié aux variations des conditions environnementales ne sera pas corrigé. Il est néanmoins possible de tenir compte des incertitudes globales (incluant le biais et la dispersion potentiels des mesures) liées aux conditions environnementales, en appliquant un intervalle de confiance qui intègre les variations maximales attendues pour les températures et les vitesses de courant rencontrées dans le milieu naturel. Les résultats de l'étude de cet intervalle de confiance, indispensable à une future utilisation du POCIS dans les réseaux de surveillance réglementaires, sont détaillés dans la publication n°2.

4.3 Publication 2 “Can POCIS be used in Water Framework Directive (2000/60/EC) monitoring networks?” A study focusing on pesticides in a French agricultural watershed

Gaëlle Poulrier^{a,b}, Sophie Lissalde^b, Adeline Charriau^b, Rémy Buzier^b, François Delmas^a, Kéwin Gery^a, Aurélie Moreira^a, Gilles Guibaud^b, Nicolas Mazzella^a

**Science of The Total Environment, volume 497-498, p 282-292, 2014,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.001>**

^a Unité de recherche REBX ; Groupement Irstea de Bordeaux, 50 avenue de Verdun, Gazinet,
33612 Cestas cedex, France

^b Université de Limoges Groupement de Recherche Eau Sol Environnement (GRESE), 123
Avenue Albert Thomas 87060 Limoges Cedex, France

Corresponding authors: mazzella.nicolas@irstea.fr, gaelle.poulrier@hotmail.com

Can POCIS be used in Water Framework Directive (2000/60/EC) monitoring networks?

A study focusing on pesticides in a French agricultural watershed

Gaëlle Poulrier^{a,b}, Sophie Lissalde^b, Adeline Charriau^b, Rémy Buzier^b, François Delmas^a, Kéwin Gery^a, Aurélie Moreira^a, Gilles Guibaud^b, Nicolas Mazzella^a

**Science of The Total Environment, volume 497-498, p 282-292, 2014,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.001>**

^a Unité de recherche REBX ; Groupement Irstea de Bordeaux, 50 avenue de Verdun, Gazinet, 33612 Cestas cedex, France

^b Université de Limoges Groupement de Recherche Eau Sol Environnement (GRESE), 123 Avenue Albert Thomas 87060 Limoges Cedex, France

Corresponding authors: mazzella.nicolas@irstea.fr, gaelle.poulrier@hotmail.com

Abstract

In this study, the main current limitations in the application of the Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) in regulatory monitoring programmes were evaluated. POCIS were exposed from March to December by successive periods of 14 days in the River Trec (Lot et Garonne, France) and analysed for 34 pesticides. The study of the uncertainty related to the POCIS data was performed and we concluded that it might be up to 138 %, which is higher than European Union requirements but this issue was adequately counterbalanced by the gain of temporal representativeness. Comparison with data from the official monitoring program from the French Water Agency showed that the POCIS is already suitable for both operational and investigative monitoring. The sampled fraction issue, and then compliance with Environmental Quality Standards, was also addressed. It was confirmed that POCIS samples only the dissolved fraction of dimethenamid and showed that for compounds like atrazine, desethylatrazine and metolachor, the POCIS concentration is equivalent to the whole water concentration. For dimethenamid, which exhibited a tendency to adsorb on suspended matter, a method was suggested to assess the raw water concentration from the POCIS measure. Finally, an innovative procedure for using passive sampler data for compliance checks in the framework of surveillance monitoring is proposed.

Keywords: POCIS, Water Framework Directive, pesticides, uncertainty, sampled fraction, water monitoring

1. Introduction

The Water Framework Directive (WFD) 2000/60/EC implemented in 2000 by the European Union (EU) established a common framework for monitoring water quality and obliged member states to reach good ecological and chemical status for all water bodies by 2015 (EU, 2000), with extended deadlines set for 2021 and 2027. In this context, 45 molecules including 20 pesticides were listed as priority compounds and environmental quality standards (EQS) were determined (EU, 2013). The WFD specifies three types of controls, all of which may be part of monitoring programmes implemented at the river catchment scale (for continental surface waters), depending on water quality status. Surveillance monitoring is designed to assess long-term changes in water quality and provide information for the implementation of other monitoring programmes. This type of control includes at least twelve water samples per year (taken once a month) and analysed for priority compounds and river-catchment specific compounds (discharged in significant quantities into the water body). The concentrations measured are compared with EQS to determine the chemical status of the water body. If good status is not achieved, then operational monitoring must be implemented, with the major objective of providing an overview of water quality and evaluating the effectiveness of remediation strategies. The operational programme requires at least four water samples per year (taken every three months), analysed for the chemicals responsible for the deterioration of water quality. Investigative monitoring is established

prior to operational monitoring in order to identify contamination sources and select the most relevant parameters to analyse. It can also be implemented to assess the magnitude and impact of accidental pollution.

The implementation of the WFD requires an efficient monitoring network, based on reliable sampling and analytical techniques. Nowadays, grab sampling followed by extraction of analytes and chromatographic analysis (Herrero-Hernandez et al., 2013; Masia et al., 2013) is the most widespread strategy because (i) of its simplicity of implementation and (ii) it is the only method authorised for the three types of controls (surveillance, operational, investigative). However, grab sampling has numerous drawbacks which have been highlighted in the literature for several years (Allan et al., 2006a). The crux of the issue lies in the lack of temporal representativeness of this method. Indeed, very seasonal compounds such as pesticides may show high concentration peaks within short-term periods, and may therefore be completely missed with grab samples taken once a month. In such cases, Guidance Document No. 19 of the European Commission (2008) advises increasing the sampling frequency, especially during spring when the risk of contamination rises because of heavy rainfalls occurring just after pesticide applications. However, increasing the sampling frequency implies additional costs so this recommendation is scarcely applied. Another point of the grab sampling strategy subjected to criticism is the analytical performance, especially sensitivity. Some hydrophobic compounds that tend to accumulate in biota have a very low EQS. For example, trifluralin and endosulfan have EQSs of about 0.03 and 0.005 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively (expressed as annual average concentration (AA-EQS)). These low concentrations are sometimes difficult to reach with the usual sampling and analytical methods.

To overcome some of the problems associated with grab sampling, an alternative strategy could be the use of passive samplers. Theory and modelling about passive samplers have been largely described elsewhere (Alvarez et al., 2004; Huckins et al., 1993; Stuer-Lauridsen, 2005; Vrana et al., 2005). Passive samplers can be exposed for several hours to several weeks in the studied aquatic environment, resulting in the accumulation and pre-concentration of analytes inside the receiving phase. Analysis of analyte amount trapped in the receiving phase allows calculation of the time-weighted average concentration (TWAC) in the aquatic environment of exposure if the sampling rate constants (R_s) of the analytes are known. Several passive samplers have been developed over the past twenty years, including, for example, Semi-permeable Membrane Devices (SPMD) or Chemcatcher® for hydrophobic compounds or Diffusive Gradient in Thin Films (DGT) for trace metals and metalloids (Davison and Zhang, 1994; Huckins et al., 1993; Kingston et al., 2000; Zhang and Davison, 1995). The Polar Organic Chemical Integrative sampler (POCIS), dedicated to polar neutral compounds was developed more recently (Alvarez et al., 2004). The characteristics of passive samplers (*in situ* pre-concentration step and TWAC) offer the possibility of detecting compounds at lower concentrations than in grab samples, and reduce the risk of missing potential contamination peaks. These features could be very useful in improving the reliability of data collected in WFD monitoring networks. However, some drawbacks restrain the extended use of passive samplers in regulatory programmes. The main difficulty is the influence of environmental conditions on the R_s value, a key parameter in calculating the TWAC. As the extent of this influence is not clearly known, it is difficult to determine the uncertainty associated with passive sampler data, as required in the European Directive 2009/90/EC (2009). The second major difficulty concerns the measured fraction of contaminant. Indeed, EQS values are established for the whole water sample analysis, which includes both the dissolved and suspended particulate matter-adsorbed parts of molecules. It is admitted that passive samplers measure only the truly dissolved (or labile for DGT) part of compounds, which implies that data obtained from such samplers cannot be used for compliance checks. However, to our knowledge, this assumption has never been verified, at least for the POCIS. Moreover, Allan et al. (2009) recently proposed a novel approach permitting estimation of the whole water concentration from the TWAC obtained with samplers, thanks to a correction factor including organic carbon- and dissolved organic carbon-water partition coefficients (K_{OC} and K_{DOC} , respectively). This manipulation could make it possible to compare passive sampler data with EQS.

This contribution discusses the possible application of POCIS data in the regulatory monitoring programme for pesticides. It focuses on one of the main requirements of the WFD, *i.e.* determination of uncertainty, a key factor for all monitoring programmes. It is assumed that if this parameter is known, POCIS data could be used to complement or replace grab water samples in the context of operational and investigative monitoring. This is evaluated by comparing POCIS and institutional data collected in a French agricultural watershed. Since surveillance monitoring involves comparison with EQS established for raw water,

there is a need to determine what fraction of pesticides is sampled by the POCIS. Finally, a schematic procedure for using POCIS data for compliance checking purposes is proposed.

2. Materials and methods

2.1. Field work and monitoring programs

2.1.1. Study area in France

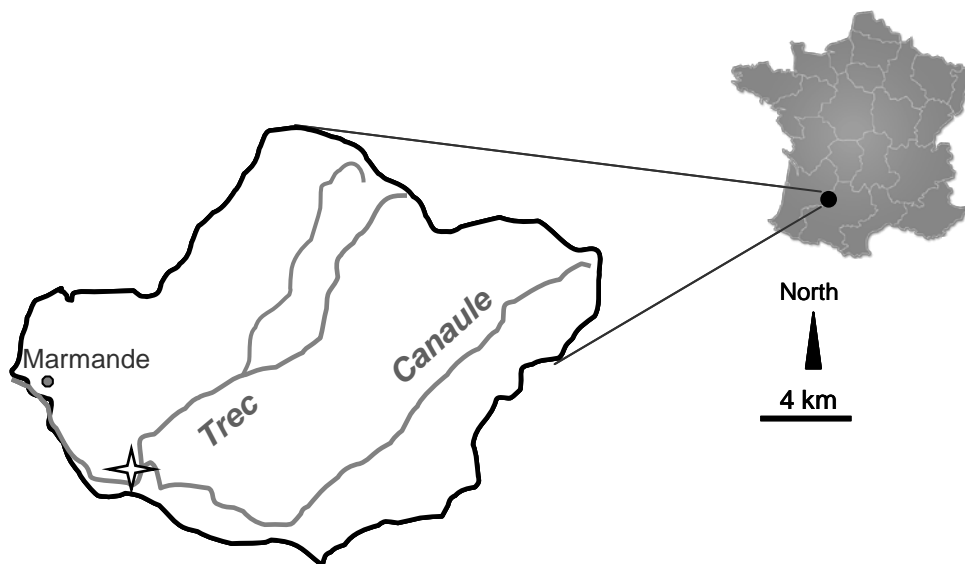


Figure 1 Geographic location of the sampling station (star on the map) in the River Trec, Lot-et-Garonne, France

The River Trec is located in South-Western France (44°28'2.08"N; 0°13'18.06"E, Lot-et-Garonne) and runs through 25.6 km, draining a catchment of about 200 km² before joining the Garonne River after the city of Marmande. The sampling site was located right after the confluence point with the Canaule River (Figure 1). The area is mostly molasse land, with moderate slopes (less than 10%). The climate is characterised as Atlantic oceanic with Mediterranean influences. Winter is generally mild with temperatures in January of about 5°C. Rainfalls in spring are very irregular whereas periods of drought are common in summer (Figure S1). 60% of the Trec catchment is dedicated to agricultural activities, mainly cereal crops (maize and wheat) and oleaginous plants (sunflower and rape), but also arboriculture and vegetable crops. These types of crops make the use of herbicides such as metolachlor, acetochlor or dimethenamid by farmers very common in this area. Physico-chemical parameters such as water temperature and pH were measured throughout the exposure of the sampling devices and are available in Table S2.

2.1.2. Studied molecules

Two criteria were used to select the studied compounds. The contamination history of the two rivers was analysed through regulatory monitoring data (years 2009, 2010 and 2011, Water Agency Adour-Garonne) and the most frequently detected compounds were selected. Then, only those molecules that could be sampled by the POCIS device, *i.e.* neutral (at the pH of the river water) and moderately polar, were chosen. The 34 selected compounds, including herbicides, insecticides, fungicides and metabolites are listed in Table 1. Five compounds (alachlor, atrazine, diuron and simazine) are priority substances according to the European Directive 2013/39/EC (2013).

Table 1 Characteristics of the target molecules (annual average concentration (AA-EQS)); Priority compounds according to the European Directive 2013/39/EC (2013) are in bold character.

Compound	CAS number	LogP ¹	Dissociation constant (pKa) ³	AA-EQS ²
Acetochlor	34256-82-1	3.03		
Alachlor	15972-60-8	2.63		300
Atrazine	1912-24-9	2.61		600
Azoxystrobin	131860-33-8	2.25		
Carbaryl	63-25-2	2.36		
Carbendazim	10605-21-7	1.52		
Carbofuran	1563-66-2	2.32		
Chlortoluron	15545-48-9	2.41		
Cyproconazole	94361-06-5	2.91		
1-(3,4-dichlorophenyl)-3-methyl urea	3567-62-2	2.46		
3,4-dichlorophenyl urea (DCPU)	13142-57-9	2.01		
Desethylatrazine (DEA)	6190-65-4	1.51		
Desethylterbutylazine (DET)	30125-63-4	1.98		
Desisopropylatrazine (DIA)	1007-28-9	1.15		
Dimetachlor	50563-36-5	2.59		
Dimethenamid	87674-68-8	1.89		
Dimethomorph	110488-70-5	2.68		
Diuron	330-54-1	2.68		200
Epoxyconazol	133855-98-8	3.44		
Flusilazol	85509-19-9	3.87	2.5	
Hexazinone	51235-04-2	1.17	2.2	
Imidacloprid	138261-41-3	1.10		
1-(4-isopropylphenyl)-3-methyl urea	34123-57-4	2.63		
1-(4-isopropylphenyl)-urea (IPPU)	56046-17-4	2.16		
Isoproturon	34123-59-6	2.50		300
Linuron	330-55-2	3.21		
Metazachlor	67129-08-2	2.13		
Metolachlor	51218-45-2	3.24		
Metoxuron	19937-59-8	1.64		
Norflurazon	27314-13-2	2.31		
Norflurazon-desméthyl	23576-24-1	2.41		
Pyrimicarb	23103-98-2	2.83	4.4	
Simazine	122-34-9	2.18	1.62	1000
Tebuconazole	107534-96-3	3.70	5.0	

¹ <http://www.ineris.fr/substances/fr>

² (EU, 2013)

³ <http://sitem.herts.ac.uk/>

2.1.3. Operational monitoring and Water Agency data

The diagnosis performed by the Water Agency in 2006 showed that the Trec River has a risk of not reaching good status by 2015, essentially because of high concentrations of atrazine and alachlor, both priority compounds of the WFD (EU, 2013). The highest peaks were recorded during spring, when heavy rainfalls can occur just after herbicide treatments. In order to improve the water quality regarding pesticides, the Agricultural Board established remediation strategies such as encouraging mechanical weeding, planting grass strips bordering streams, or hedgerow construction. As required in the WFD (EU, 2000), an operational monitoring network was implemented by the Adour-Garonne French Water Agency to follow the effectiveness of the corrective actions. This network includes five grab water samples a year (in March, May, June, September and December) analysed (raw fraction) for a list of 145 organic compounds (Table S1). The sampling dates for the year 2012 are shown in Figure 2.

2.2. Chemicals

Ammonium acetate was purchased from Fluka (Sigma-Aldrich, Schnelldorf, Germany). Methanol, acetonitrile, ethyl acetate, dichloromethane and hexane were obtained from Sharlau (HPLC grade, AtlanticLabo, Bruges, France). Ultra pure water (UPW, resistivity >18 MΩ) was produced with a Synergy UV system from Millipore (Billerica, MA, USA). Analytical standards (Table 1), surrogates (simazine-d5, prometynd6 and monuron-d6) and internal standards (atrazine-d5, carbaryl-d3, carbendazim-d4, DEA-d6, diuron-d6, methomyl-d3, metolachlor-d6 and pyrimicarb-d6) were purchased from Dr Erhenstorfer GmbH (Augsburg,

Germany). Monomolecular stock solutions were prepared in acetonitrile ($100 \mu\text{g mL}^{-1}$) and stored at $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ for no more than 6 months. Working solutions ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$) of pesticide standards, internal standards, and surrogates were also prepared in acetonitrile and stored at $-6 \text{ }^\circ\text{C}$ for 6 months.

2.3. POCIS handling and data analysis

2.3.1. Preparation

The samplers used were “Pharmaceutical” POCIS (Alvarez et al., 2004) containing 200 mg of Oasis HLB sorbent ($30 \mu\text{m}$ particle size, $810 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, divinylbenzene N-vinyl-pyrrolidone, Waters, Guyancourt, France) enclosed between two polyethersulfone membranes ($0.1 \mu\text{m}$, PALL corp, Holtzheim, France). The membrane-sorbent-membrane layers were compressed between two holder washers. The total exchange surface area of the membrane (both sides) was approximately 41 cm^2 and the surface area per mass of sorbent ratio was approximately $200 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$.

2.3.2. Field deployment

POCIS were successively exposed vertically, face to the stream flow (Lissalde et al., 2014) for 14 days from March to December 2012 in the Trec River (Figure 2). These POCIS were used for comparison with data collected in the Water Agency operational monitoring network. Additionally, in spring 2013 (from April to July), POCIS were exposed in groups of 5 for 14 days to determine the sampled fraction of pesticides.

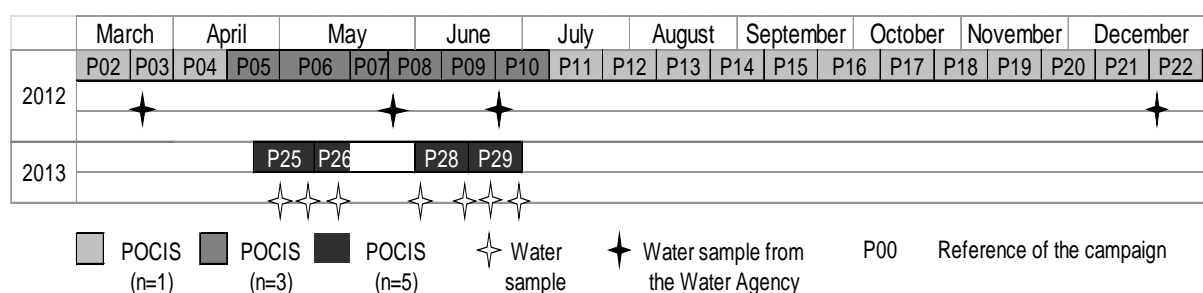


Figure 2 Dates of exposure and retrieval of POCIS and of water samplings in the Trec River (Lot-et-Garonne, France) in 2012 and 2013

2.3.3. Recovery and elution

After 14 days of exposure, POCIS were retrieved and each device was opened. The sorbent was recovered and packed in a SPE cartridge and elution was performed as described by Lissalde et al. (2014), with a mix of methanol: ethyl acetate (75:25 v/v). To avoid matrix interferences, samples were diluted by a factor 10 prior to analysis (Lissalde et al., 2011).

2.3.4. TWAC calculation

When the receiving phase is acting as an infinite sink, the TWA concentration C_w ($\mu\text{g L}^{-1}$) of the contaminants can be estimated from the amount of analyte accumulated within the POCIS using (Eq. 1) (Alvarez et al., 2004).

$$C_w = \frac{N_{POCIS}}{R_s \times t}$$

(Eq. 1)

where N_{POCIS} is the mass (μg) of analyte in the sorbent, t the time of exposure (days) and R_s the sampling rate constant (L day^{-1}). This relationship is valid for the chosen compounds because their uptake remains linear over the time of exposure (14 days) (Lissalde et al., 2011; Mazzella et al., 2007). The R_s constants were determined for each analyte with a laboratory calibration according to the protocol described by Fauvelle et al. (2012), with a continuous spiking and renewing of water (Poulier et al., 2014).

2.3.5. Limits of quantification

When determining LQs for passive samplers, not only the analytical procedure, but also the R_s constants and the time of exposure, have to be taken into account. Some suggestions have been made in the standard ISO 5667-23 (AFNOR, 2011) for the estimation of method detection limits. In this study, an assessment of these LQs for the POCIS (LQ_p) was made using (Eq. 1), on the basis of the lowest quantity of analytes that could be quantified in the POCIS with the HPLC-ESI/MS/MS apparatus (the instrumental quantification limit (IQL)), and for 14 days of exposure. The resulting equation (Eq. 2) is as follows:

$$LQ_{p_i} = \frac{IQL_i}{R_{s_i} \times t}$$

(Eq. 2)

with i the corresponding analyte, LQ_p the limit of quantification (ng L^{-1}) of the POCIS, IQL the instrumental quantification limit (ng POCIS^{-1}), R_s the sampling rate constant (L day^{-1}) and t the time of exposure of the POCIS (14 days). Estimated LQ_p s for each analyte are listed in Table 2.

2.4. Water samples

Grab water samples were retrieved in a 10 L-glass bottle every 7 days (unless stated) from April to June 2013 (Figure 2). Samples were transported in a cool box from the field to the laboratory and stored at 4°C until extraction (less than 24h).

2.4.1. Solid-phase extraction

100-mL water samples (pH adjusted to 7.0 ± 0.1 with HCl 0.1 N) were filtered using GF/F glass microfiber filters ($0.7 \mu\text{m}$ pore size, Whatman). Afterwards surrogates (Table S4) were added to the sample and pre-concentration of the analytes was performed using SPE with Oasis HLB cartridges (Waters, Guyancourt, France), according to the method described by Lissalde et al. (2011). At last, internal standards (Table S4) were added to the 1 ml final sample.

2.4.2. Recoveries and LQs of water samples

Recoveries were calculated with water samples taken on five different dates in the Trec River (Figure 1). 100 mL-water samples were spiked with two concentrations of pesticides (0.04 and $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$) and extracted using the procedure described above. An unspiked water sample was also extracted and analysed to determine the initial pesticide concentrations. These values were subtracted from the concentrations measured in the spiked water samples to calculate the recoveries (Table 2). The limits of quantification for water samples (LQ_w) were measured in this laboratory and are taken from (Lissalde et al., 2011).

Table 2 Sampling rates (R_s), and extraction recoveries (expressed in %) and limits of quantification (LQ) of selected analytes in POCIS extracts and in water and suspended particulate matter (SPM) samples

Compound	POCIS samples		Water samples		Suspended Particulate Matter	
	Sampling rates (R_s) L j ⁻¹	LQ _p ng.L ⁻¹	LQ _w ng.L ⁻¹	Extraction recoveries % (%RSD)	LQ _{SPM} ng.g ⁻¹	Extraction recoveries % (%RSD)
Acetochlor	0.333	2	20	93 (20)	8	127 (15.2)
Alachlor	0.345	2	40	96 (17.2)	8	85 (29.7)
Atrazine	0.283	3	20	116 (14.5)	8	81 (25.1)
Azoxystrobine	0.336	2	20	104 (11.6)	8	86 (27.1)
Carbaryl	0.169	4	100	95 (19.4)	8	85 (12.8)
Carbendazim	0.304	2	20	28 (12.7)	8	47 (10.2)
Carbofuran	0.425	2	20	80 (13.6)	8	87 (22.1)
Chlortoluron	0.341	2	20	101 (11.5)	8	109 (41.2)
Cyproconazole	0.316	2	100	113 (5.6)	8	107 (38.1)
1-(3,4-dichlorophenyl)-3-methyl urea (DCPMU)	0.356	4	40	122 (13)	8	83 (34.2)
3,4-dichlorophenyl urea (DCPU)	0.431	3	100	120 (14.9)	8	118 (44.3)
Desethylatrazine (DEA)	0.305	2	20	77 (27.4)	8	81 (11.5)
Desethylterbutylazine (DET)	0.29	2	20	103 (9.2)	8	94 (42.1)
Desisopropylatrazine (DIA)	0.149	5	20	96 (21.2)	8	62 (17.2)
Dimetachlor	0.292	2	100	81 (9.7)	8	79 (15.3)
Dimethenamid	0.462	2	100	87 (11.1)	8	118 (34.1)
Dimethomorph	0.395	2	20	77 (11.2)	8	71 (25.6)
Diuron	0.234	6	20	120 (18.6)	8	82 (20.1)
Epoxyconazol	0.404	2	100	107 (19.4)	8	83 (41.1)
Flusilazol	0.437	2	100	99 (10.8)	8	53 (17.2)
Hexazinone	0.288	2	20	78 (11.3)	8	107 (16.2))
Imidacloprid	0.29	2	100	88 (15.2)	8	124 (23.3)
1-(4-isopropylphenyl)-3-methyl urea (IPPMU)	0.349	4	20	91 (11.3)	8	99 (37.8)
1-(4-isopropylphenyl)-urea (IPPU)	0.362	4	20	99 (11.6)	8	99 (33.7)
Isoproturon	0.316	2	20	97 (9.5)	8	102 (34.1)
Linuron	0.306	2	20	100 (31.2)	8	91 (54.9)
Metazachlor	0.289	2	20	73 (7.9)	8	73 (13.4)
S-Metolachlor	0.338	2	40	89 (19.4)	8	105 (12.8)
Metoxuron	0.274	3	20	68 (9.3)	8	93 (26.2)
Norflurazon	0.285	3	100	82 (9.2)	8	99 (31.4)
Norflurazon-desméthyl	0.284	3	100	112 (13.6)	8	109 (46.6)
Pirimicarb	0.285	3	20	95 (7.2)	8	66 (15.3)
Simazine	0.281	3	20	98 (10.1)	8	29 (52.1)
Tebuconazole	0.351	2	100	112 (11.5)	8	67 (33.8)

2.5. Suspended particulate matter (SPM)

Large volumes (from 6 L to 9 L) of the water samples retrieved in the Trec River in 2013 (Figure 2) were filtered using previously weighed GF/F glass microfiber filters (0.7 µm pore size). The filters were then freeze dried (freeze dryer ALPHA 1-2 LD plus from Martin Christ manufacturer) and weighed again to determine the mass of SPM recovered.

2.5.1. Accelerated solvent extraction (ASE)

After the freeze drying step, the filters were put in an ASE device (ASE 200, Dionex) to extract the analytes adsorbed on the SPM. The pressure and the temperature were 100 bars and 105 °C, respectively. The solvent used was a mix of methanol and dichloromethane (85:15 v/v). Afterwards the solvent was almost completely evaporated (0.1 mL) with a gentle stream of nitrogen and replaced with 10 mL of UPW.

2.5.2. Purification

The 10 mL-UPW extracts were purified using Chromabond HRX cartridges (60 mg) (polystyrene divinylbenzene, Machery-Nagel, Hoerd, France) with a Visiprep 12-port manifold from Supelco (Saint-Quentin-Fallavier, France). The conditioning, extraction and rinsing steps were carried out under a 53.33 kPa vacuum. The HRX cartridges were successively washed with 5 mL of hexane, acetonitrile, methanol and UPW, loaded with the 10 mL-UPW sample extract, rinsed with 5 mL of a mix of UPW/methanol (80:20 v/v) and dried under a stream of nitrogen. Analytes were eluted with 5 mL of methanol. The resulting sample was filtered with polytetrafluorethylene syringe filters of 0.20 μm pore size (Minisart SRP 25, Sartorius) to remove any traces of the HRX phase. Methanol was then evaporated with a stream of nitrogen before addition of 2 μL of a solution of 8 internal standards (atrazine-d5, carbaryl-d3, carbendazim-d4, DEA-d6, diuron-d6, methomyld3, metolachlor-d6 and pirimicarb-d6) (10 ng μL^{-1}) and 198 μL of a mix of UPW and acetonitrile (90:10 v/v).

2.5.3. Recoveries and LQs of SPM samples

Recoveries and LQs were studied according to the French standard NF T 90-210 (AFNOR, 2009). Recoveries were determined with surface sediments (first 2-3 cm) sampled in the Trec River. The organic fraction of these sediments was about 4 %. 3 g of these sediments were spiked with 5 mL UPW containing either 120 ng or 240 ng of each pesticide, shaken for 45 min and then freeze-dried, resulting in 40 ng g^{-1} and 80 ng g^{-1} (dry weight) spiking levels. Afterwards, 5 \times 100 mg sediment samples for each level of spiking were extracted and purified according to the procedure described above. An unspiked sediment sample was also extracted and analysed to determine the initial concentration of pesticides. Recovery data are listed in Table 2.

LQ_{SPM,S} were determined with the same protocol, by the spiking of sediments at 8 ng g^{-1} . Data are summarized in Table 2.

2.6. HPLC-ESI-MS/MS analysis

Pesticide analyses were performed by HPLC (HPLC Ultimate 3000 apparatus from Dionex) and ESI-MS/MS detection (API 2000 triple quadrupole apparatus from AB SCIEX). The procedures used are fully described (Lissalde et al., 2011) and can be found in the "Supporting information" section (Table S3 and Table S4). IQL associated with the apparatus was about 500 fg injected onto the column for all analytes except for diuron and its metabolites (IQL = 1 pg on column). These IQLs correspond to 20 ng POCIS⁻¹ for diuron and its metabolites and 10 ng POCIS⁻¹ for other analytes. For water samples, these IQLs are 0.002 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 0.001 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively

The entire analytical procedure (matrix interferences, calibration function, recoveries and LQ_w and LQ_{SPM}) was validated according to the French standard NF T90-210 (AFNOR, 2009) for water samples (Lissalde et al., 2011) and SPM samples.

3. Results and discussion

3.1. Estimation of uncertainty associated with the POCIS data

Random and systematic errors are key parameters in determining the uncertainty of an analytical method (JCGM 100:2008, 2008). This determination must include all stages of the procedure, from sampling to chemical analysis. In general, uncertainty related to the analysis step of passive samplers or water extracts is quite well described, with indications of repeatability and percentage recoveries. In contrast, uncertainty due to the sampling step is rarely taken into account although it can be a substantial source of error (Allan et al., 2006b; Ort et al., 2010). To date, uncertainty associated with POCIS data has never been clearly determined, which restrains the use of this passive sampler in regulatory monitoring programmes. For this sampler, the major issue lies in the influence of environmental conditions on the R_s constant. As the extent of this influence was not clearly known, it has been difficult to determine the uncertainty associated with POCIS data, as required in the European Directive 2009/90/EC (2009). The aim of this part of the study is to determine the range of POCIS uncertainty, and the level of confidence of the data.

3.1.1. Random errors and evaluation of repeatability

The POCIS triplicates exposed in the Trec River in spring 2012 were used to calculate the repeatability relative standard deviation (RSD). This calculation was possible only for compounds quantified at least once during the study period. Results are listed in Table 3.

The highest average RSD was calculated for DIA (19 %). However, this result has to be taken with caution since DIA occurred during only one sampling. This is also the case for azoxystrobin (5 %), carbendazim (2 %) and diuron (6 %), although repeatability is better. Excluding these compounds, RSD ranged from 5% (flusilazol) to 15% (pirimicarb), with a median value of 9 %. These results reflect the good repeatability of the POCIS passive sampler. According to the % RSD published by Lissalde et al. (2011) for water samples, the POCIS repeatability is similar to that associated with water SPE analysis.

Table 3 Percentage of Relative Standard Deviation (% RSD) calculated for replicates of POCIS (n=3) exposed in the River Trec, France, in 2012.

	% RSD (n=3)						Average %RSD	Nb of dates
	P05	P06	P07	P08	P09	P10		
Acetochlor	9	16	11	11	24		14	5
Alachlor	4				12		8	2
Atrazine	5	2	4	10	14	18	9	6
Azoxystrobin					5		5	1
Carbendazim		2					2	1
DEA	9	14	14	3	22	23	14	6
DIA						19	19	1
Dimethenamid	9	28	3	11	8		12	5
Diuron						6	6	1
Epoxyconazol	12	4	4				7	3
Flusilazol		6	3				5	2
Imidacloprid		15	9				12	2
Metolachlor	9	3	6	6	13	16	9	6
Pirimicarb			9			21	15	2
Tebuconazole		7	4	13	9	14	9	5

3.1.2. Systematic errors and evaluation of the accuracy

The accuracy of POCIS measurements mainly depends on the precision of the R_s value. This R_s constant is generally determined during a laboratory calibration experiment, with fixed exposure conditions but, parameters such as flow rate (Li et al., 2010), temperature (Togola and Budzinski, 2007) and biofouling (Harman et al., 2009a) have been demonstrated to affect the accumulation of pesticides in the POCIS, resulting in varying *in situ* R_s values when environmental conditions change. It appears that using the laboratory R_s value to calculate the TWAC (Eq.1) in media for which flow rate or temperature may be very different from the initial calibration conditions can lead to biased data. To overcome this issue, the most widespread strategies consist of (i) correcting laboratory R_s constants using the *in situ* desorption of performance and reference compounds (PRCs) spiked in the sorbent prior to deployment and which desorb during exposure depending on environmental conditions (Booij and Smedes, 2010; Booij et al., 2002; Huckins et al., 2002), or (ii) performing the calibration step directly in the media of exposure. However, it is still unclear if the PRC strategy is valid for the POCIS (Mazzella et al., 2010) because the mechanisms of accumulation in this device is not well explained (Belles et al., 2014; Harman et al., 2011). Moreover performing an *in situ* calibration is very expensive and time consuming because it must be performed repeatedly for each specific sampling site, based on various flow rates, seasonal temperature fluctuations, etc (Dalton et al., 2014). As a consequence, the POCIS TWACs estimated in the field are obtained with a laboratory R_s generally not corrected with PRCs, and the bias due to environmental parameters is often neglected. Until recently, the degree of this bias was not clearly known. However, Morin et al. (2012) and Harman et al. (2012) reviewed previous studies dealing with the influence of environmental conditions on the R_s constant. They both concluded that whatever the variation of the considered parameter (temperature, water flow rate or biofouling), the R_s increase (or decrease) is generally about less than a factor of two. As a consequence, the POCIS concentration can be expected to be halved, or multiplied by 2 due to environmental conditions. Considering the wide range of variation in the studied factors, it is assumed that this value is reliable. Therefore this led to the following (Eq.3).

$$0.5 \times C_{POCIS} \leq Accuracy \leq 2 \times C_{POCIS}$$

(Eq. 3)

Compared to the previously determined repeatability (% RSD, table 3), it appears that the bias due to R_s variations may be about tenfold higher and therefore it cannot be neglected. This inaccuracy must then be considered the primary contributor to the uncertainty associated with POCIS data. Therefore, the uncertainty associated with POCIS must be determined by taking into account accuracy variations and % RSD repeatability according to (Eq. 4).

$$\% Accuracy_{low} - k \times \% RSD \leq U_{POCIS} \leq \% Accuracy_{up} + k \times \% RSD$$

(Eq. 4)

U_{POCIS} is the POCIS data uncertainty, % Accuracy_{up} and % Accuracy_{low} are, respectively, the upper and lower limits of the accuracy range, % RSD is the repeatability relative standard deviation and k is a coverage factor aimed at determining an expanded repeatability. Seeing the previous results (Eq. 3), the following conditions were fixed:

- % Accuracy_{up} = +100 %
 - % Accuracy_{low} = -50 %
 - k = 2 (This k value led to a confidence interval of about 95 %, with assumption of a normal distribution)
- Replacing these terms in (Eq. 4) by the appropriate values, it can be obtained (Eq. 5):

$$0.5 \times C_{POCIS} - 2RSD_i \times C_{POCIS} \leq U_{POCIS} \leq 2 \times C_{POCIS} + 2RSD_i \times C_{POCIS}$$

(Eq. 5)

with i, the corresponding analyte. The calculation was done for those analytes for which the % RSD repeatability had been previously determined (Table 3). The lower and upper limits of the POCIS uncertainty are named U_{POCIS} min and U_{POCIS} max, respectively. Results are listed in Table 4.

Table 4 Estimated confidence intervals associated with POCIS data for selected pesticides. These values were calculated using Eq. 4.

	U_{POCIS} min	U_{POCIS} max
	%	%
Acetochlor	-78	+128
Alachlor	-66	+116
Atrazine	-68	+118
Azoxystrobine	-60	+110
Carbendazim	-55	+105
DEA	-78	+128
DIA	-88	+138
Dimethenamid	-73	+123
Diuron	-61	+111
Epoxyconazol	-64	+114
Flusilazol	-60	+110
Imidacloprid	-74	+124
Metolachlor	-68	+118
Pirimicarb	-80	+130
Tebuconazole	-69	+119

The maximum uncertainty was associated with DIA, with U_{POCIS} between -88 % and +138 %.

According to the inter-comparison exercise published by Miège et al. (2012), global uncertainties generally range between 20 and 60% for the extraction and analysis of spot samples. The uncertainty associated with POCIS data is therefore more than twofold higher, mainly because of the R_s inaccuracy contribution. The European directive 2009/90/EC (2009), laying down technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status, requires the expanded uncertainty of analytical methods used in regulatory programmes to be less than 50 %. Therefore, the high uncertainty of POCIS could restrain its use in the context of the WFD. However, it is important to note that the uncertainty related to sampling is not taken into account in the WFD, whereas this step can be a substantial source of uncertainty. According to Allan et al. (2006b), the sampling uncertainty includes two contributions. The first one, called 'primary uncertainty' depends on the sampling frequency, on the spatial distribution of the different sites and on the method used. A better temporal representativeness can reasonably be expected for an annual mean calculated with concentrations integrated per month, than with spot samples taken once a month (Ort et al., 2010; Rabiet et al., 2010). As a consequence, the primary uncertainty would be dramatically improved using POCIS instead of spot samples in regulatory programs. The 'secondary uncertainty' relates to transport and storage conditions, and sample treatment and analysis. It is difficult to know to what exact extent these steps can affect the measure, as there is very little information in the literature. However, it is assumed that analytes caught in the POCIS are preserved from degradation and contamination during transport and storage (Carlson et al., 2013), contrary to grab samples in which losses can occur due to adsorption phenomena or changes of speciation in the bottle (Mueller et al., 2001). Therefore the secondary uncertainty should also be reduced with the use of POCIS. To conclude, it clearly appears that the uncertainty related to the sampling step would be strongly reduced with POCIS compared to a monthly grab sampling strategy. As it is a major component of the global uncertainty, the high uncertainty related to the R_s constant (and therefore the TWAC calculation step) is counterbalanced by the reduced one related to the sampling step. In our opinion, the gain of temporal representativeness from the use of POCIS is a valuable argument in favour of its implementation in regulatory programmes, in order to complete data obtained with grab samples.

Knowledge of the confidence interval associated with values obtained from an analytical method is essential, especially when these values are used as the basis of a risk assessment. Indeed, the determination of water body status may lead to the implementation of remediation procedures, which implies additional costs. It is essential that this decision is not based on misleading data, or on an incorrect interpretation of the values. Knowing the level of confidence to assign to the values is therefore essential. Since the confidence interval associated with POCIS data is now determined, it is assumed that the passive sampler could be used at least in the context of operational and investigative monitoring networks. To verify this assumption a comparison between POCIS and traditional regulatory measures was done for the Trec River (Figure 1).

3.2. Comparison of POCIS and Water Agency data in the framework of operational monitoring

3.2.1. Comparison in terms of concentrations

The total concentration of the 24 analytes commonly quantified in POCIS and Water agency spot samples was calculated for each 2012 procedure. Results are presented in Figure 3. The concentrations measured in Water Agency spot samples in March, May and June (0.18 , 1.6 and $0.44 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively) are similar to those measured in the POCIS retrieved on the same dates (0.18 , 1.1 , and $0.37 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively). Even comparing the individual concentrations for each compound (Table S5), the discrepancy between the two measurements was low, and never exceeded a factor of three for these three dates. Conversely, a high peak of contamination was registered by the Water Agency in December ($1.37 \mu\text{g L}^{-1}$), which seems to be highly underestimated by the POCIS ($0.32 \mu\text{g L}^{-1}$). Even implementing the maximum confidence interval of +138% previously determined, the POCIS value is still much lower than the value provided by the Water Agency. This discrepancy may be due to characteristics inherent to the two types of measurements. Indeed, the spot sample of the Water Agency may have been taken during the peak of contamination, so that a higher concentration than the POCIS content was measured. In contrast, the TWAC given by the POCIS is averaged over 14 days, so the importance of the peak is reduced, especially if the peak did not last a long time. Due to these characteristics, it is always difficult to compare a single spot sample, with a time-weighted average concentration (Harman et al., 2012; Morin et al., 2012).

Another reason for the difference between the two values may be linked to the sampled fraction. Indeed, the Water Agency analyses raw water, that is to say that the dissolved and the particulate fraction of the compounds are both measured, whereas the POCIS mainly samples the dissolved fraction of contaminants. In December, the molecules quantified in the two types of samples were mostly polar compounds (imidacloprid, isoproturon and metolachlor) (Table 1), which are preferentially present in the dissolved fraction. However, Boithias et al. (2014) recently showed that isoproturon has a significant affinity for the particulate organic carbon fraction. The organic carbon fraction of the SPM sampled in the Trec River was about 17 %. Therefore it is possible that a part of the difference between the POCIS and the Water Agency values is due to the particulate fraction of isoproturon that was measured in the raw water spot sample. For metolachlor, this scenario is unlikely since it was showed (see section 3.3.1) that this compound is mainly dissolved (Figure 4) in the Trec River.

It is interesting to note that a moderate peak of contamination was recorded with the POCIS in April ($0.47 \mu\text{g L}^{-1}$) that is not present in the Water agency data, because no spot sample was planned on this date. This shows the interest of the time-weighted average measure given by POCIS, since the risk of missing peaks is reduced. In fact, it could be possible to expose POCIS longer than 14 days (from three weeks to one month) provided that the accumulation of analytes in the sampler is still linear.

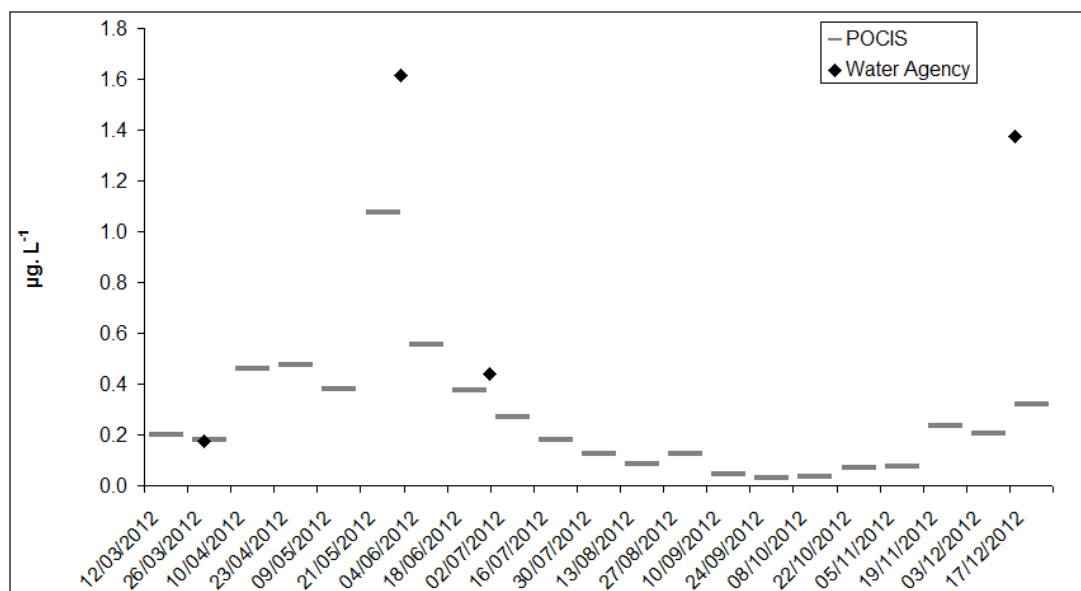


Figure 3 Sum of the concentrations of pesticides (common list) measured in POCIS extracts and in the Water Agency spot samples in the River Trec, in 2012

3.2.2. Comparison in terms of frequencies of quantification

In this section, only the compounds analysed by both the Water Agency and the POCIS extracts (Table S1), and quantified at least once in 2012 were kept. Only the four POCIS exposed and retrieved on the same dates as the spot samples of the Water Agency were kept. The Water Agency limit of quantification for the spot water samples was $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ for all analytes. For the POCIS, as mentioned above, the limit of quantification depends on the R_s constant and ranges from $0.006 \mu\text{g L}^{-1}$ for diuron to $0.002 \mu\text{g L}^{-1}$ (most of the compounds).

The results (Table 5) showed that frequencies of quantification were almost systematically enhanced with the POCIS, compared to the Water Agency spot samples. For example, alachlor was never quantified by the Water Agency whereas it was quantified in 50 % of POCIS extracts. This is also the case for azoxystrobin, epoxiconazole, flusilazol and simazine, for which the percentage of quantification was 25 % with the POCIS. This result is directly linked to the LQs of the POCIS, which are about tenfold lower than those of the Water Agency for these compounds. For metazachlor and DIA, the frequency of quantification was not enhanced with the POCIS. As mentioned above, this may be due to the inherent characteristics of the two types of

measurements. Indeed it is possible that TWACs of these compounds, measured for 14 days with the POCIS, were below the LQ_p whereas the Water Agency sample was taken during a slight (the measured concentrations were low) and quick peak of contamination.

To summarize, for those molecules with a POCIS LQ lower than the typical LQ of a routine monitoring network based on analysis of water grab samples, quantification in the passive sampler extracts was more likely. This is consistent with our expectations. Indeed the *in situ* pre-concentration of analytes in the POCIS (as a result of exposure duration) allows measurement of trace level compounds. In general, only the more problematic molecules (with the highest concentrations) are studied in an operational monitoring network. However, detecting analytes at trace level could be valuable for a better understanding of the global situation of a watershed, and/or in the framework of investigative monitoring (*i.e.* identification of the contamination), before implementing operational monitoring.

Table 5 Frequencies of quantification (expressed in %) calculated with Water Agency and POCIS data for the River Trec for the same dates (March, June, July and December 2012)

Frequencies of quantification (expressed in %)		
	Water Agency 2012 (n=4)	POCIS 2012 (n=4)
Acetochlor	25	50
Alachlor	0	50
Atrazine	50	100
Desethylatrazine (DEA)	100	100
Azoxystrobine	0	25
Chlortoluron	25	75
Desisopropylatrazine (DIA)	25	0
Dimethenamid	25	75
Epoxiconazole	0	25
Fluzilazol	0	25
Imidaclopride	25	75
Isoproturon	25	25
Metazachlor	25	0
S-Metolachlor	100	100
Simazine	0	25
Tebuconazole	50	75
Number of quantified molecules	11	14

3.3. Using POCIS in the surveillance monitoring network

Surveillance monitoring requires a comparison with the EQS mentioned in the European directive 2013/39/EC (EU, 2013). These EQS are determined for whole water sample analysis, which includes both dissolved and SPM-adsorbed molecules, whereas passive samplers are admitted to extract only the dissolved part of contaminants (Harman et al., 2009b). This issue restrains the use of POCIS for compliance checks. However, to our knowledge this assumption has never been investigated. Moreover, by knowing exactly what fraction POCIS samples, one could correct the TWAC to obtain the raw contaminant concentration.

3.3.1. Determination of the fraction of contaminant sampled by the POCIS

Replicates of POCIS (n=5) were exposed for successive 14-day periods in the Trec river, from April to July 2013 (Figure 2). Unless stated, spot samples were recovered weekly during each POCIS exposure period. The

average TWAC obtained with the passive samplers was compared to the average concentrations measured in both dissolved and raw fractions of the spot samples recovered during the same exposure period (Figure 2). Values below the LQ were settled to half the LQ in the average calculation. The raw concentration was obtained by adding the concentrations measured in the suspended matter (see section 2.5) to those measured in the filtered spot samples. The comparison was possible only for the compounds which could be quantified both in the water samples and in the POCIS extracts (atrazine, dimethenamid, DEA and metolachlor). Results are presented in Figure 4.

There were no significant differences between filtered and raw water concentrations for atrazine, DEA and metolachlor, which indicates that these molecules are not sorbed on SPM. This result is consistent with the low hydrophobicity of these compounds ($\log P < 3.24$, Table 1) and their low soil organic carbon-water partition coefficients ($< 200 \text{ L kg}^{-1}$, www.ineris.fr/siris-pesticides). In contrast, dimethenamid exhibits an ability to sorb on suspended matter. Indeed, for the two samples recovered in May the concentration of this compound in raw water is almost 5 fold higher than the concentration in the dissolved fraction. This result is quite surprising since dimethenamid is polar ($\log P = 1.89$, Table 1) and is not expected to sorb on particulate matter according to its organic carbon-water partition coefficient value (108 L kg^{-1} , www.ineris.fr/siris-pesticides). Further research, beyond the scope of this study, would be needed to explain the behaviour of this compound.

The concentrations measured in the dissolved fraction and in the POCIS extracts are very similar for all compounds, especially when taking into account the confidence interval previously determined for the POCIS data. The assumption that the POCIS samples only the dissolved part of contaminants could therefore be verified, at least for dimethenamid. However for atrazine, DEA and metolachlor, it is difficult to conclude since their concentrations in the particulate fraction were close to zero. As a consequence, it is still unknown if part of this particulate fraction could be sampled by the POCIS. It is clear that more reliable data would be obtained by improving the accuracy of the POCIS measurement, as the large errors bars associated with current POCIS values make conclusions difficult. It could be possible, for example, to repeat the experiment using TWACs obtained with *in situ* R_s , or corrected with PRC desorption.

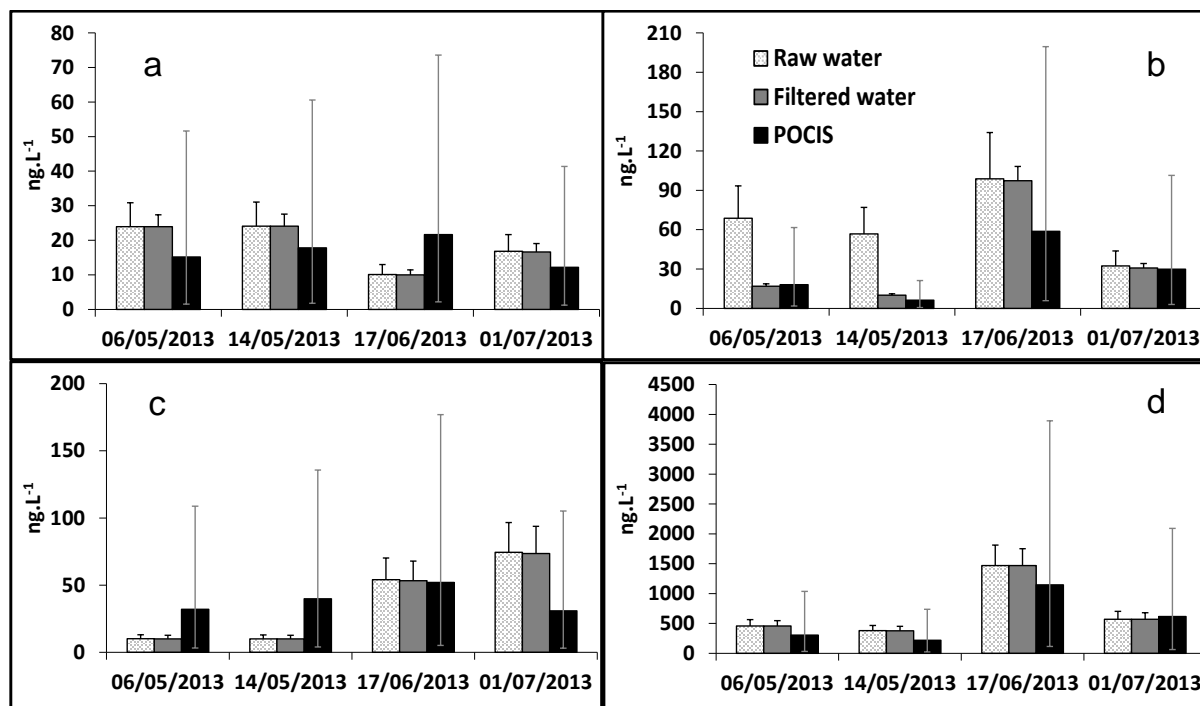


Figure 4 Concentrations of atrazine (a), dimethenamid (b), desethylatrazine (c) and metolachlor (d) measured with POCIS and in raw and filtered water collected in the Trec River from May to July 2013. The raw concentration was obtained by adding the concentrations measured in the suspended matter. The dates correspond to the retrieval of the POCIS.

These results lead to the following conclusions; (i) for compounds such as atrazine, DEA and metolachlor that are not sorbed on suspended matter, the POCIS concentration is equivalent to the raw water analyte concentration and could therefore be used as is for compliance checking; (ii) for compounds like dimethenamid that are partly present in the particulate fraction, the POCIS concentration is probably not equivalent to the raw concentration, and therefore cannot be compared with the EQS (determined for raw water). However, a further manipulation of the data suggested by Allan et al. (2009) could permit assessment of the raw water concentration from the dissolved concentration measured with the POCIS by using (Eq. 6).

$$\frac{C_{TWA}}{C_{\text{wholewater}}} = \frac{1}{1 + K_{DOC}[DOC] + K_{OC}([TOC] - [DOC])}$$

(Eq. 6)

with C_{TWA} the time-weighted average concentration obtained with the POCIS, $C_{\text{wholewater}}$ the raw water concentration, K_{DOC} the dissolved carbon-water partition coefficient, K_{OC} the total carbon-water partition coefficient, $[DOC]$ the dissolved organic carbon concentration, and $[TOC]$ the total organic carbon concentration.

3.3.2. Proposition of a schematic procedure for using POCIS data for compliance checks

The lack of knowledge concerning uncertainty associated with POCIS data and the sampled fraction has prevented the use of this passive sampler in the framework of surveillance monitoring. In this study the confidence interval of POCIS concentrations was determined, and although this uncertainty is higher than required by the European Directive 2009/90/EC (2009), we concluded that this issue is counterbalanced by the gain of representativeness compared to data obtained with monthly spot samples (see section 3.1.2).

Therefore, it is now possible to propose a procedure for using POCIS data for compliance checking purposes (Figure 5).

Step 1: Surveillance monitoring includes 12 concentration measurements a year, on a monthly basis. These spot samples would be replaced by POCIS exposed in the water body for 14 days (or more) and analysed for priority compounds.

Step 2: The TWACs obtained with the POCIS (C_{POCIS}) are corrected by the appropriate factors to account for the lower and upper limits of uncertainty previously determined for the POCIS data using (Eq. 5). The TWACs obtained this way are noted C_{POCISmin} and C_{POCISmax} . For atrazine for example, U_{POCIS} was between -68 % and +118 % (Table 4). Consequently, for this compound, $C_{\text{POCISmin}} = 0.32 \times C_{\text{POCIS}}$, and $C_{\text{POCISmax}} = 2.18 \times C_{\text{POCIS}}$.

Step 3: The C_{POCIS} obtained in step 2 are used to calculate the annual average concentration. In France, it is recommended to determine a confidence interval associated with this average concentration by calculating a lower limit (MIN), and an upper limit (MAX). For this purpose, MIN is calculated with the C_{POCISmin} and values below LQ are replaced by 0. MAX is calculated with the C_{POCISmax} and values below LQ are replaced by LQ.

Step 4: The annual average concentrations MIN and MAX are compared to the AA-EQS. Good status is achieved if MAX is inferior to the AA-EQS. Good status is not achieved if MIN is superior to the AA-EQS. In all other cases, water diagnosis is not possible. This implies that the higher the LQ, the larger the discrepancy between MIN and MAX, and the more frequent the situation when diagnosis cannot be completed.

In step 3, the advantage of low LQ offered by POCIS instead of spot samples becomes clear. Indeed, it was previously shown (Table 2) that POCIS LQs can be tenfold lower than those associated with spot analysis of water samples. Therefore, the use of POCIS could lead to a significant reduction of “no water diagnosis possible” situations, where the risk of not achieving good status cannot be eliminated.

For compounds like dimethenamid, for which a significant fraction is sorbed on suspended particles, an additional step should be performed after step 1. The whole water concentration could be assessed using equation (Eq. 6), as proposed by Allan et al. (2009), from the POCIS concentrations and then corrected by the appropriate factors in step 2, as for other compounds. According to Allan et al. (2009), despite the high uncertainty of K_{OC} and K_{DOC} , the use of conservative values will result in an overestimation of “whole water” concentration. Good status should therefore be achieved if MAX averages calculated this way are still below the EQS.

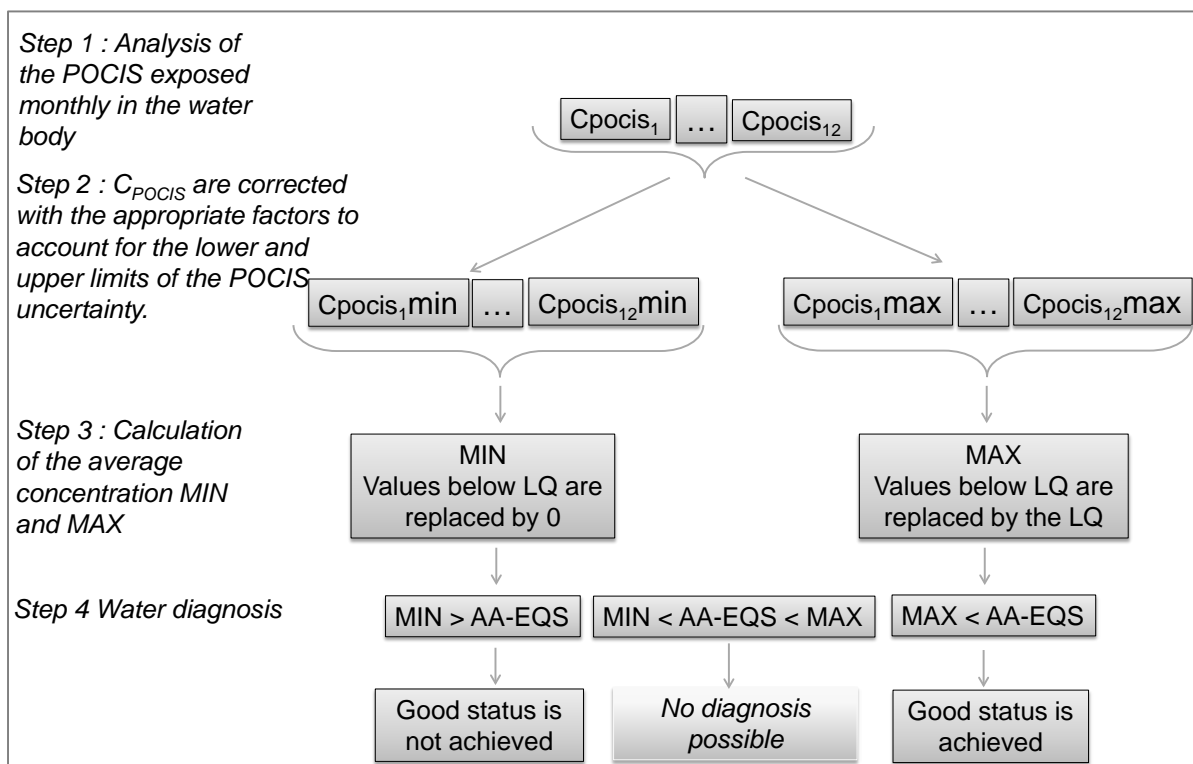


Figure 5 Proposed procedure for comparing POCIS data with Annual Average Environmental Quality Standards (AA-EQS) for compliance checks in the context of surveillance monitoring. POCIS uncertainty is taken into account at step 2.

The procedure described was applied with the data obtained with the 21 POCIS exposed in the river in 2012 (Figure 2), in order to determine the Trec River status according to the WFD in the context of surveillance monitoring. Detailed results are provided in the “Supporting Information” section (Table S6). The Trec River obtained “good status” for atrazine, alachlor and diuron in 2012.

To conclude, this study shows that POCIS could already be used in the context of the WFD monitoring network. Although the uncertainty associated with POCIS data may be quite high, the gain regarding the temporal representativeness is a valuable argument in favor of its implementation in regulatory programs. Moreover, POCIS accuracy could be reduced by the use of performance and reference compounds, or by using *in situ* kinetic constants. It would be worth the effort to test other passive samplers, such as Chemcatchers or Semi Permeable Devices (dedicated to hydrophobic compounds), and experiment in diverse environmental conditions with different watersheds.

4. Acknowledgements

This study was financed by the French Water Agency Adour Garonne and the Région Limousin. Authors would like to thank Sylvia Moreira, Patrice Fondanèche, Karine Cléries and Gwilherm Jan for technical and field assistance and Katherine Flynn for English revision.

5. References

- AFNOR. NF T 90-2010 Water quality — Protocol for the initial method performance assessment in a laboratory, 2009, pp. 1-43.
- AFNOR. EN ISO 5667-23 Water quality - Sampling - Part 23: Guidance on passive sampling in surface waters. AFNOR, 2011, pp. 1-38.

- Allan IJ, Booij K, Paschke A, Vrana B, Mills GA, Greenwood R. Field Performance of Seven Passive Sampling Devices for Monitoring of Hydrophobic Substances. *Environmental Science & Technology* 2009; 43: 5383-5390.
- Allan IJ, Vrana B, Greenwood R, Mills GA, Knutsson J, Holmberg A, et al. Strategic monitoring for the European Water Framework Directive. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 2006b; 25: 704-715.
- Allan IJ, Vrana B, Greenwood R, Mills GA, Roig B, Gonzalez C. A "toolbox" for biological and chemical monitoring requirements for the European Union's Water Framework Directive. *Talanta* 2006a; 69: 302-322.
- Alvarez DA, Petty JD, Huckins JN, Jones-Lepp TL, Getting DT, Goddard JP, et al. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2004; 23: 1640-1648.
- Belles A, Pardon P, Budzinski H. Development of an adapted version of polar organic chemical integrative samplers (POCIS-Nylon). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2014; 406: 1099-1110.
- Boithias L, Sauvage S, Merlina G, Jean S, Probst J-L, Sánchez Pérez JM. New insight into pesticide partition coefficient K_d for modelling pesticide fluvial transport: Application to an agricultural catchment in south-western France. *Chemosphere* 2014; 99: 134-142.
- Booij K, Smedes F. An Improved Method for Estimating in Situ Sampling Rates of Nonpolar Passive Samplers. *Environmental Science & Technology* 2010; 44: 6789-6794.
- Booij K, Smedes F, van Weerlee EM. Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere* 2002; 46: 1157-1161.
- Carlson JC, Challis JK, Hanson ML, Wong CS. Stability of pharmaceuticals and other polar organic compounds stored on polar organic chemical integrative samplers and solid-phase extraction cartridges. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2013; 32: 337-344.
- Dalton RL, Pick FR, Boutin C, Saleem A. Atrazine contamination at the watershed scale and environmental factors affecting sampling rates of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS). *Environmental Pollution* 2014; 189: 134-142.
- Davison W, Zhang H. In situ speciation measurements of trace components in natural-waters using thin film gels. *Nature* 1994; 367: 546-548.
- EU. Directive 2000/60/EC of The European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. . OJ L 327, . 22.12.2000, 2000, pp. 1-73.
- EU. Directive 2009/60/EC of the Parliament and of the Council of 31 July 2009 laying down, pursuant to Directive 2000/60/EC, technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status. OJ L 201 2009; 01.08.2009: 36-38.
- EU. Directive 2013/39/EC of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy Text with EEA relevance OJ L 226 2013; 24.8.2013: 1-17.
- European Commission. Guidance document No.19 'Chemical monitoring under the Water Framework directive'. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) - 2008.
- Fauvelle V, Mazzella N, Delmas F, Madarassou K, Eon M, Budzinski H. Use of Mixed-Mode Ion Exchange Sorbent for the Passive Sampling of Organic Acids by Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS). *Environmental Science & Technology* 2012; 46: 13344-13353.
- Harman C, Allan IJ, Bäuerlein PS. The challenge of exposure correction for polar passive samplers the PRC and the POCIS. *Environmental Science and Technology* 2011; 45: 9120-9121.

- Harman C, Allan IJ, Vermeirssen ELM. Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler—a critical review. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2012; 31: 2724-2738.
- Harman C, Boyum O, Thomas KV, Grung M. Small but different effect of fouling on the uptake rates of semipermeable membrane devices and polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2009a; 28: 2324-2332.
- Harman C, Thomas KV, Tollefsen KE, Meier S, Boyum O, Grung M. 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* 2009b; 58: 1671-1679.
- Herrero-Hernandez E, Andrades MS, Alvarez-Martin A, Pose-Juan E, Rodriguez-Cruz MS, Sanchez-Martin MJ. Occurrence of pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region. *Journal of Hydrology* 2013; 486: 234-245.
- Huckins JN, Manuweera GK, Petty JD, Mackay D, Lebo JA. Lipid-containing semipermeable-membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environmental Science & Technology* 1993; 27: 2489-2496.
- Huckins JN, Petty JD, Lebo JA, Almeida FV, Booij K, Alvarez DA, et al. Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environmental Science & Technology* 2002; 36: 85-91.
- JCGM 100:2008. Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement, http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf, 2008.
- Kingston JK, Greenwood R, Mills GA, Morrison GM, Persson LB. Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *Journal of Environmental Monitoring* 2000; 2: 487-495.
- Li H, Vermeirssen EL, Helm PA, Metcalfe CD. Controlled field evaluation of water flow rate effects on sampling polar organic compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2010; 29: 2461-2469.
- Lissalde S, Mazzella N, Fauvelle V, Delmas F, Mazellier P, Legube B. 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* 2011; 1218: 1492-1502.
- Lissalde S, Mazzella N, Mazellier P. Polar organic chemical integrative samplers for pesticides monitoring: impacts of field exposure conditions. *The Science of the Total Environment* 2014; 488-489: 188-96.
- Masia A, Campo J, Vazquez-Roig P, Blasco C, Pico Y. Screening of currently used pesticides in water, sediments and biota of the Guadalquivir River Basin (Spain). *Journal of Hazardous Materials* 2013; 263: 95-104.
- Mazzella N, Dubernet JF, Delmas F. 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, 2007, pp. 42-51.
- Mazzella N, Lissalde S, Moreira S, Delmas F, Mazellier P, Huckins JN. 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* 2010; 44: 1713-1719.
- Miège C, Schiavone S, Dabrin A, Coquery M, Mazzella N, Berho C, et al. An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2012; 36: 128-143.

- Morin N, Miège C, Coquery M, Randon J. Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2012.
- Mueller TC, Senseman SA, Carson KH, Sciumbato AS. Stability and recovery of triazine and chloroacetamide herbicides from pH adjusted water samples by using emporo solid-phase extraction disks and gas chromatography with ion trap mass spectrometry. *Journal of Aoac International* 2001; 84: 1070-1073.
- Ort C, Lawrence MG, Reungoat J, Mueller JF. Sampling for PPCPs in Wastewater Systems: Comparison of Different Sampling Modes and Optimization Strategies. *Environmental Science & Technology* 2010; 44: 6289-6296.
- Poulier G, Lissalde S, Charriau A, Buzier R, Cleries K, Delmas F, et al. Estimates of pesticide concentrations and fluxes in two rivers of an extensive French multi-agricultural watershed: application of the passive sampling strategy. *Environmental Science and Pollution Research* 2014: 1-14.
- Rabiet M, Margoum C, Gouy V, Carluer N, Coquery M. Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment – Effect of sampling frequency. *Environmental Pollution* 2010; 158: 737-748.
- Stuer-Lauridsen F. Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. *Environmental Pollution* 2005; 136: 503-524.
- Togola A, Budzinski H. Development of polar organic integrative samplers for analysis of pharmaceuticals in aquatic systems. *Analytical Chemistry* 2007; 79: 6734-6741.
- Vrana B, Mills GA, Allan IJ, Dominiak E, Svensson K, Knutsson J, et al. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 2005; 24: 845-868.
- Zhang H, Davison W. Performance characteristics of diffusion gradients in thin-films for the in-situ measurement of trace-metals in aqueous-solution. *Analytical Chemistry* 1995; 67: 3391-3400.

Supporting information

Material and methods

The Trec River has been identified as being at risk of failing to achieve good status by 2015. An operational monitoring network was implemented by the Adour-Garonne Water Agency to follow the effectiveness of the corrective actions. This network includes five grab water samples a year analysed for a list of 145 organic compounds (Table S1)

Study area: the Trec catchment

Table S1 List of the substances analyzed by the Adour-Garonne Water Agency in the Trec River. Priority compounds according to the European Directive EU (2013) are in bold.

2,4,5 T	Cymoxanil	Formetenate	Oxadiazon
2,4-D	Cyproconazol *	Fosethyl-Aluminium	Oxadixyl
2,4-MCPA	Cyprodinil	Glufosinate	Oxy-Demeton-Methyl
A M P A	DDD 24'	Glyphosate	Paraquat
Acetochlor *	Deltamethrin	Heptachlor	Parathion Ethyl
Aclonifen	Desisopropylatrazine *	Hexaconazol	Parathion Methyl
Alachlor *	Dicamba	Hydrocarbures	Pendimethalin
Aldicarb	Dichloroprop-P	Hydroxyterbuthylazine	Procymidone
Aldrin	Dichlorvos	Imazamethabenz	Propargite
Aminotriazol	Dichlorprop	Imidacloprid*	Propyzamid
Asulam	Dieldrin	Ioxnyl	Propargite
Atrazine *	Diflufenicanil	Iprodione	Propyzamid
Desethylterbuthylazine *	Dimethanamid *	Isodrin	Pyrazone
Desethylatrazine *	Dimethoate	Isoproturon *	Pyridate
Azoxystrobin *	Dimethomorph *	Kresoxim Methyl	Pyrifenox
Benoxacor	Dinocap	Lambda-cyhalothrin	Pyrimethanyl
Bentazon	Dinoterb	Lindane	Rimsulfuron
Betacyfluthrine	Diquat	Linuron *	Simazine *
Biphenyl	Diuron*	Malathion	Sulcotrione
Bromacil	Endosulfan	Mancozeb	Sulfosate
Bromoxynil	Endrin	Mecoprop	Tebuconazol *
Bromoxynil octanoate	Epoconazol*	Metalaxyl	Tebufenozid
Cadusaphos	Ethofumesate	Metaldehyde	Tebutam
Captan	Ethoprophos	Metamitrone	Terbufos
Carbaryl*	Fenbutatin Oxydef	Metazachlor *	Terbuthylazine
Carbendazim*	Fenitrothion	Methabenzthiazuron	Tetraconazol
Carbofuran	Fénoxicarb	Methamidophos	Tolyfluamid
Chlorfenvinphos	Fenpropathrin	Methidathion	Triadimefon
Chlormephos	Fenpropidine	Methomyl	Trichlorfon
Chlorothalonil	Fenpropimorph	Metolachlor *	Triclopyr
Chlorpropham	Fenthion	Molinate	Trifluralin
Chlorpyrifos - (ethyl)	Fludioxonil	Monolinuron	Vamidothion
Chlortoluron *	Flumioxazine	Napropamide	Vinclozolin
Clomazone	Fluquinconazol	Nicosulfuron	Ziram
Clopyralid	Fluroxypyr	Norflurazon *	
Cyanazine	Fluzilazol*	Omethoate	
Cyfluthrin	Folpel	Oryzalin	

* Compound analyzed in the POCIS

Some physico-chemical parameters were measured throughout the exposure of the POCIS on the Trec catchment. Rainfalls and water flow values are provided in Figure S while other parameters are reported in Table S2.

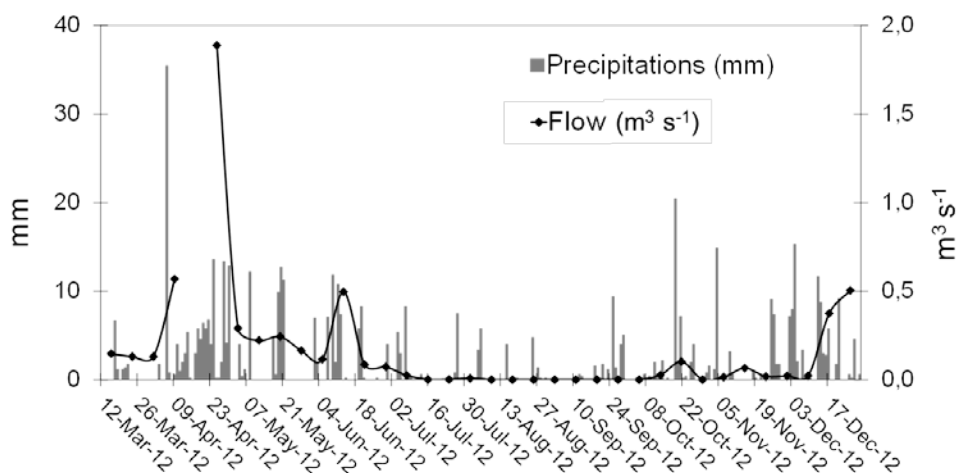


Figure S1 Amount of precipitations (mm) and water flow measured ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) in the Trec River in 2012.

Table S2 Physico-chemical parameters measured in the Trec River in 2012 during exposure of the POCIS devices

Date	Temperature	pH	Dissolved oxygen	Conductivity
	°C		mg L^{-1}	($\mu\text{s cm}^{-1}$)
30/01/2012	4,8	8,43	14,34	856
27/02/2012	6	8,4	13,22	816
12/03/2012	7,8	8,16	12,55	813
26/03/2012	12	8,15	10,46	800
10/04/2012	12,1	8,08	9,68	793
23/04/2012	9,5	8,34	10,67	811
09/05/2012	19	8,43	9,4	764
21/05/2012	13,5	8,17	9,77	697
04/06/2012	18,4	8,26	9,36	733
18/06/2012	19	8,2	8,23	772
02/07/2012	19,2	8,3	11,54	766
16/07/2012	17,9	8,16	8,55	762
30/07/2012	19,7	7,76	6,33	750
13/08/2012	21,7	7,93		815
27/08/2012	19,6	7,56	4,56	719
10/09/2012	21,8	7,68	5,79	817
24/09/2012	20,3	7,92	7,11	836
08/10/2012	19,1	7,88	10,83	712
22/10/2012	16,6	7,9	8,06	574
05/11/2012	11,4	8,21	10,58	698
19/11/2012	12,9	8,19	10,18	878
03/12/2012	9,1	8,41	11,72	781
17/12/2012	10	8,42	11,23	783

HPLC-ESI/MS/MS analysis

Pesticide analyses were performed by HPLC (HPLC Ultimate 3000 apparatus from Dionex) and ESI-MS/MS detection (API 2000 triple quadrupole apparatus from AB SCIEX). The column was a Gemini-NX C18 3 μm , 110 Å, 100 x 2 mm with a guard column Gemini-NX C18 4 x 2 mm Phenomenex). The

injected volume was 40 µl. Mobile phases and flow rates are described in Table S3 while pesticide transitions are provided in Table S4.

Table S3 Mobile phases and flow rates used for the HPLC-ESI-MS/MS analyses of pesticides in water, Suspended particulate matter and POCIS samples.

Time (min)	Flow (µl min ⁻¹)	% Acetonitrile	% ammonium acetate (5mM)
0	400	10	90
1	400	10	90
4	400	30	70
8	400	40	60
9.5	400	80	20
10.5	400	80	20
11	400	10	90
15	400	10	90

Table S4 SRM transitions, collision energy (CE), declustering potential (DP) and cell exit potential (CXP) used for the analysis of pesticides in water, suspended particulate matter and POCIS samples.

Pesticide	Transition 1	DP (V)	CE (V)	CXP (V)	Transition 2	DP (V)	CE (V)	CXP (V)
Acetochlor	270>224	25	20	5	270>148	25	20	5
Alachlor	270>162	25	30	4	270>238	25	30	4
Atrazine	216>174	25	25	4	216>104	25	25	4
Azoxystrobin	404>372	46	21	14	404>329	46	41	10
Carbaryl	202>145	41	15	6	202>127	41	39	6
Carbendazim	192>160	26	27	4	192>105	26	53	6
Carbofuran	222>165	41	17	6	222>123	41	31	6
Chlortoluron	213>72	25	35	4	213>46	25	35	4
DCPMU	219>127	35	40	4	219>162	35	40	4
DCPU	205>127	30	40	4	205>162	30	40	4
DEA	188>146	30	25	3	188>104	30	25	3
DET	202>146	30	25	4	202>104	30	25	4
DIA	174>104	30	35	3	174>132	30	35	3
Dimethoate	230>199	41	13	6	230>125	41	29	6
Dimetomorph	388>301	26	29	10	388>165	26	41	6
Diuron	233>72	25	40	3	233>46	25	40	3
Hexazinon	253>171	21	21	6	253>71	21	49	4
IPPMU	193>94	30	30	4	193>151	30	30	4
IPPU	179>137	30	30	4	179>94	30	30	4
Isoproturon	207>72	30	35	4	207>165	30	35	4
Linuron	249>160	30	30	4	249>182	30	30	4
Metazachlor	278>134	25	30	4	278>210	25	30	4
Metolachlor	284>252	25	30	4	270>176	25	30	4
Métoxuron	229>72	30	40	3	229>46	30	40	3
Pyrimicarb	239>72	21	35	4	239>182	21	21	6
Simazine	202>132	30	30	4	202>124	30	30	4
Terbuthylazine	130>174	30	25	4	230>146	30	25	4
Atrazine-d5 ^a	221>179	25	25	4				
Carbaryl-d3 ^a	205>145	14	15	6				
Carbofuran-d3 ^a	225>123	41	31	6				
Chlorpyrifos-d10 ^a	360>107	51	51	4				
DEA-d6 ^a	194>147	30	25	3				
Diuron-d6 ^a	239>78	25	40	3				
Methomyl-d3 ^a	166>88	11	15	6				
Metolachlor-d6 ^a	290>258	25	30	4				
Monuron-d6 ^b	205>78	30	30	4				
Prometryn-d6 ^b	248>159	25	25	4				
Simazine-d5 ^b	207>137	30	30	4				

^a Internal standard

^b Surrogate

Comparison of POCIS and Water Agency in the framework of operational monitoring in the Trec River

Table S5 Pesticide concentrations measured in the Trec River by The Water Agency and in the POCIS samples in 2012 (Dates are for the retrieval of water samples and POCIS devices)

	Water Agency Concentration (ng L ⁻¹)				POCIS concentration (ng L ⁻¹)			
	21/03/2012	23/05/2012	20/06/2012	05/12/2012	26/03/2012	21/05/2012	18/06/2012	17/12/2012
Acetochlor		110				39	10	
Alachlor						6	8	
Atrazine	23		31		23	52	14	6
Atrazine desethyl	83	37	94	32	83	92	45	29
Atrazine desisopropyl			21		16	13	7	5
Azoxystrobin							10	
Carbaryl						14		
Chlortoluron				130	6	7		90
Dimethenamide		28			9	28	6	
Dimethoate						10		
Epoxiconazol						10		
Fluzilazol						7		
Imidacloprid				150		8	5	78
Isoproturon				420				68
Metazachlor				22				
Metolachlor	70	1400	230	620	40	752	249	43
Simazine						6		
Tebuconazol		39	62		5	32	20	

Proposition of a schematic procedure for using POCIS data for compliance checks

The proposed procedure was applied to the data obtained with the 21 POCIS exposed in 2012 to determine the Trec River status with, according to the WFD in the context of surveillance monitoring. Detailed results are provided in Table S6. The calculation was made only for priority substances (alachlor, atrazine and diuron), for which AA-EQS are established. The Trec River obtained “good status” for these three compounds in 2012, and while it would have been interesting to compare the POCIS results with the spot samples, the Water Agency did not, unfortunately, recover a sufficient number of spot samples for this calculation.

Table S6 Determination of the Trec River status for three priority compounds

POCIS reference	Alachlor	Atrazine	Diuron
	C _{POCIS} (ng L ⁻¹)	C _{POCIS} (ng L ⁻¹)	C _{POCIS} (ng L ⁻¹)
P02		26	
P03		23	
P04	80	25	
P05	55	19	
P06	6	8	
P07	6	52	
P08		11	
P09	8	14	
P10		33	6
P11		23	6
P12		26	
P13		17	
P14		17	
P15		9	
P16		5	
P17		7	
P18	<2*	13	
P19		9	
P20		11	
P21		16	
P22		6	
Average MIN (ng L ⁻¹)	9	6	2
Average MAX (ng L ⁻¹)	57	39	13
AA-AQS (ng L⁻¹)^a	300	600	200
Diagnostic	Good status	Good status	Good status

^a EU (2013)

* Value below the LQ

4.4 Publication 3 “DGT-labile As, Cd, Cu and Ni monitoring in freshwater: Toward a framework for interpretation of in situ deployment”

Rémy Buzier^{a*}, Adeline Charriau^a, David Corona^a, Jean-François Lenain^a, Patrice Fondanèche^a,
Emmanuel Joussein^a, Gaëlle Poulhier^{a,b}, Sophie Lissalde^a, Nicolas Mazzella^b, Gilles Guibaud^a
Environmental Pollution, 192 :52-58, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2014.05.017>

^a Université de Limoges, Groupement de Recherche Eau, Sol, Environnement (GRESE), 123
avenue Albert Thomas, 87060 LIMOGES, FRANCE

^b IRSTEA, REBX Unit, 50 avenue de Verdun, 33612 CESTAS, FRANCE

* Corresponding author: remy.buzier@unilim.fr

DGT-labile As, Cd, Cu and Ni monitoring in freshwater: Toward a framework for *in situ* deployments interpretation

Rémy Buzier^{1*}, Adeline Charriau¹, David Corona¹, Jean-François Lenain¹, Patrice Fondanèche¹, Emmanuel Joussein¹, Gaëlle Poulhier^{1,2}, Sophie Lissalde¹, Nicolas Mazzella², Gilles Guibaud¹
Environmental Pollution, 192 :52-58, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2014.05.017>

¹ Université de Limoges, Groupement de Recherche Eau, Sol, Environnement (GRESE), 123 avenue Albert Thomas, 87060 LIMOGES, France

² IRSTEA, REBX Unit, 50 avenue de Verdun, 33612 CESTAS, FRANCE

* Corresponding author: remy.buzier@unilim.fr

Abstract

The Diffusive Gradient in Thin Film sampler (DGT) is evaluated nowadays as a tool for regulatory programs. In this context, the impact of procedures commonly followed on the accuracy of DGT-labile As, Cd, Cu, and Ni quantification was studied. Initial contamination of the samplers yields to define quantification limits instead of using blank subtraction in order to avoid artifact concentrations. Not considering the alteration of element diffusion within the filter membrane leads to significant underestimation. However, diffusion coefficients determined on a non-fouled membrane were suitable for the studied site, making thus possible to use data from literature. When the diffusive boundary layer formation is neglected, no loss of accuracy is recorded provided a layer thinner than 0.5 mm. Moreover, the exploration of the potential biases allows to initiate a framework that might help limit some of the inaccuracies in DGT-labile concentration estimation and interpretation, especially in a low contaminated context.

Capsule

“Toward a framework for limiting inaccuracies in DGT-labile concentration estimation and interpretation based on *in situ* deployments”.

Keywords: Diffusive Gradient in Thin film (DGT); metals; metalloids; diffusion coefficient; passive sampling.

1. Introduction

The Diffusive Gradient in Thin film technique (DGT) was first proposed 20 years ago by Davison and Zhang (1994) as an *in situ* speciation technique. DGT fixes the elements of interest on a binding layer and relies on controlling the mass transfer by a diffusive gel; this gel allows for a speciation approach by distinguishing colloidal and strongly bound complexes (Sally et al., 2006). The technique samples both free and weakly bound elements that make reference to the so-called DGT-labile fraction. This passive sampler has been implemented in various media, including natural waters (Tusseau-Vuillemin et al., 2007), wastewaters (Buzier et al., 2006), soils (Garrido and Mendoza, 2013) and sediments (Roulier et al., 2010). As a passive sampler, DGT makes it possible to perform *in situ* pre-concentration and to determine time-weighted average concentrations. Thanks to these characteristics, DGT is now considered as a potential monitoring tool for regulatory programs (Allan et al., 2008; Miège et al., 2012). The basics of this technique are now well known and mastered (Davison and Zhang, 2012); however, quantification of the DGT-labile fraction is not a straightforward process for *in situ* applications as a number of biases can occur.

Should the devices display an initial contamination, the level of this contamination must be negligible compared to the amount of elements accumulated during deployment so as to ensure an accurate DGT-labile fraction quantification. This point is rarely addressed in field studies, even though the contamination is not

necessarily negligible when deployment takes place in low contaminated systems. Some authors have subtracted the estimated initial system contamination (Dunn et al., 2007), whereas others have defined a detection limit in order to identify suspicious samples (Leermakers et al., 2005). However, no specific procedure is routinely used; Miège et al. (2012) recently concluded that the initial system contamination is partly responsible for measurement uncertainty and that more detailed protocols were needed.

Quantification can also be biased when the accumulated mass (m) is converted to a DGT-labile concentration (C_{DGT}). In most studies, this conversion step is performed through the model proposed by Zhang and Davison (1995) (Eq. 1):

$$C_{DGT} = \frac{m\Delta_{MDL}}{tD^gA_g} \quad (1)$$

where Δ_{MDL} is the material diffusion layer thickness (diffusive gel + membrane filter), D^g the diffusion coefficient in the diffusive gel, A_g the geometric exposure area and t the deployment time. This model implies the two following assumptions: 1) diffusive boundary layer (DBL) formation is negligible; and 2) no lateral diffusion occurs within the gel. Warnken et al. (2006) showed that these assumptions are invalid and moreover that both errors compensate for standard devices as long as DBL thickness remains limited. Davison and Zhang (2012) then Uher et al. (2013) therefore concluded that errors committed when simultaneously adopting both assumptions lie within the range of method uncertainty, and their use is in fact suitable for monitoring programs. A more sophisticated model that avoid assumptions (1) and (2) can still be used (Garmo et al., 2006) but requires an estimation of DBL thickness. This estimation phase is costly as well as time consuming; hence, it is not adapted to a monitoring context. When DBL is quite thick, a reliable C_{DGT} cannot be determined by applying Eq. 1.

Bias can also be induced by the data selected as model inputs, especially the diffusion coefficient. Indeed, the D^g value introduced in Eq. 1 is most commonly the diffusion coefficient in the diffusive gel alone given that diffusion in the diffusive gel and membrane filter are usually assumed to be identical. The validity of this assumption, however, has only been minimally discussed in the literature. Scally et al. (2006) demonstrated its validity for Cd and Cu with polysulfone membranes, yet results from Uher et al. (2012) subsequently invalidated this assumption for 11 elements with polycarbonate membranes. Moreover, the membrane can become fouled during an *in situ* deployment and thereby alter elements diffusion (Uher et al., 2012). The systematic use of a diffusion coefficient in the diffusive gel alone is thus not necessarily relevant for *in situ* deployment and may bias the DGT-labile concentration estimation. In addition, the diffusion coefficient for cationic species in diffusive gels was shown to have been modified for deployment in water with an ionic strength (I) of less than 0.01 M (Fatin-Rouge et al., 2003) or less than 0.001 M (Warnken et al., 2005). When deployment takes place in poorly mineralized water (*i.e.* with a low ionic strength), a diffusion coefficient measurement in synthetic water with a similar composition is advised (Sangi et al., 2002; Fatin-Rouge et al., 2003).

The aim of this work is to discuss the quantification of DGT-labile arsenic (As), cadmium (Cd), copper (Cu), and nickel (Ni) based on *in situ* DGT deployment in a regulatory context. The potential biases stated above will be studied for a conventional *in situ* deployment. The DGT-labile concentration quantification will be discussed in terms of validity domain (*i.e.* limit of quantification) and in terms of accuracy. Finally, a procedure will be proposed to provide a framework for interpreting DGT-labile concentrations and to target complementary experiments capable of limiting biases.

2. Materials and methods

2.1. DGT preparation

Diffusive gels and binding gels were prepared according to the procedure given in Zhang et al. (1998). An agarose polyacrylamide hydrogel, containing 15% acrylamide (Fisher Scientific) and 0.3% agarose derived cross-linker (DGTResearch Ltd.), was used as a diffusive gel. According to the spacers used, the measured diffusive gel thicknesses were: 0.45, 0.77, 1.12 and 1.50 mm.

Ion exchange resin Chelex-100 (Na-form, 200-400 mesh, Bio-rad) was introduced as a binding phase for Cd, Cu, and Ni, whereas ferrihydrite served as the binding phase for As. Binding gels were prepared in a

clean room by incorporating either Chelex-100 (Zhang et al., 1998) or ferrihydrite (Luo et al., 2010) into a 0.45 mm-thick polyacrylamide gel.

DGT assembly was performed by enclosing within a piston type moulding (DGTResearch Ltd.), a 4.9 cm² disc of binding gel, a 4.9 cm² disc of diffusive gel and a 0.45 µm cellulose acetate membrane (Sartorius, 0.12 mm thickness).

2.2. In situ deployment

Three different field deployments were carried out in the Auvézère River at the “Quatre Moulins” station (Lubersac, France), which is located 20 km downstream of the river source. Metamorphic bedrock essentially constituted of gneissic rocks is drained. The upstream watershed (approximately 100 km²) is mainly used for extensive agriculture (50% as meadows, 23% as fields and 1% as apple orchards).

DGT containing a 0.77 mm diffusive gel were used to determine the labile concentration of elements at the Auvézère River sampling station. As was studied from January to May 2012 and Cd, Cu and Ni were all evaluated from June to July 2013. Until their deployment, the DGT were stored (typically for 2 or 3 days) at 4°C in zip-locked polyethylene bags containing approximately 1 mL of Ultrapure water (MilliQ) to prevent the gels from dehydrating. DGT sampling was based on a triplicate deployment in the Auvézère River for 14 days. Samplers were caged to keep them parallel to the river current and limit degradation by river debris (Figure 1). River temperature was recorded every 10 minutes using a Tinytag temperature logger (TG-4100), and the average temperature was used to correct the diffusion coefficient (see section below). After their retrieval, the DGT were dismantled in the laboratory and binding gels were eluted in 2 mL of 1 M HNO₃. Following analysis (see section on analytical procedures), the mass accumulated on the binding gel (m) was determined from the measured elution efficiency: 100% for As, 92% for Cd, 85% for Cu and 89% for Ni (data not shown).

Field blanks were performed during every field deployment. Three to five DGT devices for each deployment were subjected to all the previous steps, except for river immersion. Instead, field blanks were returned to the laboratory, stored at 4°C and dismantled 14 days later alongside the exposed DGT.



Figure 1: View of the in situ deployment device after 14-days deployment

2.3. Diffusion coefficient measurements

All diffusion coefficients were measured according to the diaphragm cell method described by Zhang and Davison (1999). The cell consisted of two Plexiglas compartments interconnected with a 1.5 cm diameter window, where either a diffusive gel only or a diffusive gel plus a membrane were placed. The receptor compartment was filled with 70 mL of carrier solution (see below) and the source compartment was filled with 70 mL of carrier solution spiked with 5 mg.L⁻¹ As(V), Cd, Cu, and Ni (sodium or nitrate salts). Each compartment was continuously stirred using an overhead stirrer, and 1 mL was sampled every 10 or 20 min in the receptor compartment for analysis by ICP-MS. The diffusion coefficient (*D*) of each element was calculated according to

Eq. 2 where Δx is the diffusion layer thickness, A the exposure area and $[M]$ the element concentration in the source compartment. The element flux between the two compartments, q_m , was determined as the slope of the linear regression of the element mass transferred by diffusion vs. the deployment time.

$$D = \frac{q_m \Delta x}{A[M]} \quad (2)$$

Two carrier solutions were introduced. The first consisted of the widely used 10^{-2} mol.L⁻¹ NaNO₃ solution. The second solution was synthetic water intended to mimic average ionic composition of the Auvézère River during field deployments (Table 1).

Table 1 : Averages (\pm standard deviation) of major Auvézère River ions, based on a survey conducted from January to September 2012 (n=19), and composition of synthetic water prepared for the source and receptor compartments.

Ions	Average Auvézère River composition ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Source compartment composition ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Receptor compartment composition ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
HCO ₃ ⁻	490 \pm 120	490	490
Na ⁺	413 \pm 62	616	603
Cl ⁻	260 \pm 37	521	591
Ca ²⁺	172 \pm 28	172	172
Mg ²⁺	133 \pm 26	133	133
NO ₃ ⁻	133 \pm 22	466	133
K ⁺	64 \pm 33	64	64
SO ₄ ²⁻	61 \pm 4	61	61
NH ₄ ⁺	43 \pm 3	43	43
PO ₄ ³⁻	0.55 \pm 0.47	0.55	0.55
AsO ₄ ³⁻	-	67	-
Cd ²⁺	-	45	-
Cu ²⁺	-	79	-
Ni ²⁺	-	85	-
Ionic strength (mmol.L ⁻¹)	1.4 \pm 0.2	2.6	1.1
pH	7.1 \pm 0.1	6.7 \pm 0.1	7.7 \pm 0.3

Diffusion coefficients were measured in triplicate for the diffusive gel alone (D^{g}) both in a 10^{-2} M NaNO₃ solution and in synthetic water. The diffusion coefficient of the material diffusion layer (D^{MDL}) was determined in 10^{-2} M NaNO₃ by covering the diffusive gel with a clean 0.45 μm cellulose acetate membrane (in triplicate measurement). To observe the impact of fouling, D^{MDL} was also determined using membranes pre-fouled after a 14-day exposure in the Auvézère River (from 24th June to 8th July, 2013) (triplicate measurement).

All diffusion coefficients were corrected for temperature (T) according to Eq. 3, as adapted from Zhang and Davison (1995):

$$\text{Log}D_T = \frac{1.37023(T-T_{ref})+8.36 \cdot 10^{-4}(T-T_{ref})^2}{109+T} + \text{Log} \frac{D_{Tref}(273+T)}{(273+T_{ref})} \quad (3)$$

2.4. In situ estimation of the apparent diffusive boundary layer

Two campaigns were performed at the “Quatre Moulins” station. The first took place in March 2013 for As and then in June 2013 for Cd, Cu and Ni, whereas Campaign 2 was conducted in September 2013 for all elements. DGT containing four different diffusive gel thicknesses (0.45, 0.77, 1.12 and 1.50 mm) were deployed in triplicate (Figure 1). The deployment procedure and DGT treatment were the same as those described for the *in situ* deployments (see above). For each campaign, 2 or 3 spot measurements of the river flow velocity were also recorded, at least during deployment and then upon retrieval of the samplers.

The apparent diffusive boundary layer thickness (δ^{app}) was calculated by directly fitting Eq. 4 to the data by means of nonlinear regression with ordinary least squares (NONLIN procedure of SYSTAT-12®) (Garmo et al., 2006):

$$m = \frac{t A_e A_g D^W D^{MDL} C_{DGT}}{A_e D^{MDL} \delta^{app} + A_g D^W \Delta_{MDL}} \quad (4)$$

where t is the deployment time, C_{DGT} the labile concentration in water, D^W the diffusion coefficient in water, A_g the geometric exposure area (3.14 cm²), A_e the effective exposure area (3.80 cm²), and Δ_{MDL} the material diffusion layer thickness. The D^W values were extracted from Buffle et al. (2007) while the A_e value was drawn from Warnken et al. (2006).

The fitting of Eq. (4) was repeated using a bootstrap procedure in order to evaluate δ^{app} variability. Δ_{MDL} values were assigned in Eq. (4); non-linear regressions showed constant derivatives, thus making the residual errors exchangeable. The bootstrap procedure processed these errors and added them randomly to the estimated curve, with replacement. Eq. (4) was then fitted for each bootstrap step.

2.5. Labile concentration estimation

Labile concentrations during field deployments were estimated using two different models. The first, adapted from Eq. 1, is the most widespread and will be referred to herein as the “common model”. Compared to Eq. 1, diffusion coefficient in the gel + membrane (D^{MDL}) was used instead of D^g .

The second model is a rearrangement of Eq. (4) but using δ , the thickness of the physical DBL (assimilated to the δ^{app} value for Cd, Davison and Zhang, 2012), instead of δ^{app} . This model will be referred to herein as the “DBL model”.

Each model was run using bootstrap procedures that incorporated replicates of m , Δ_{MDL} , D^{MDL} , D^W and δ in order to evaluate the error on the C_{DGT} value:

- m and Δ_{MDL} values were sampled among the experimental measurements (2 or 3 replicates for m and 61 for Δ_{MDL}).
- δ values were sampled randomly among the 5,000 bootstrap values from Eq. (4) (see previous section).
- D^{MDL} values were simulated from the three experimental values. A random 2.5% error on D^{MDL} was added by normal approximations from the linear regressions of Eq. (2) in order to simulate the small experimental error.

2.6. Analytical procedures

2.6.1. Element analysis

ICP-MS measurements were performed using an Agilent 7700X. An Octopole Reaction System cell was applied during As, Cu and Ni analysis for polyatomic interference removal. Internal standards were added (50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$): ⁴⁵Sc for ⁶³Cu and ⁶⁰Ni and ¹¹⁵In for ⁷⁵As and ¹¹¹Cd. The limits of quantification (LQ, defined as the mean + 10 standard deviations of blanks according to IUPAC) were 0.05, 0.03, 0.3 and 0.6 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for As, Cd, Cu and Ni, respectively. Accuracy was verified using the river water reference material SLRS-5 from the National Research Council Canada.

Arsenic in DGT elutes was analyzed by a Varian 880Z GF-AAS equipped with an UltrAA module. Palladium nitrate was used as a chemical modifier and the corresponding LQ was 1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.6.2. Microscopic observations

Microscopic investigations were conducted by means of scanning electron microscopy (SEM) coupled with X-ray microanalysis (EDS) using a Philips XL-30 running at 15kV (SerMiEl, University of Limoges). Observations were performed in secondary and backscattered electron modes depending on the objectives. Samples were previously air-dried and then coated with Au-Pd.

3. Results and Discussion

3.1. Diffusion coefficients

Linear regressions of the element mass vs. the deployment time displayed $r^2 > 0,99$ except for Cu during synthetic water experiments ($r^2 > 0,96$) because of an uncontrolled precipitation (supplementary material, Figure S1).

Because most studies uses diffusion coefficients determined for diffusive gel alone (D^g) in 10^{-2} M NaNO_3 , measured values in this study were normalized to the measured D^g in 10^{-2} M NaNO_3 (Figure 2).

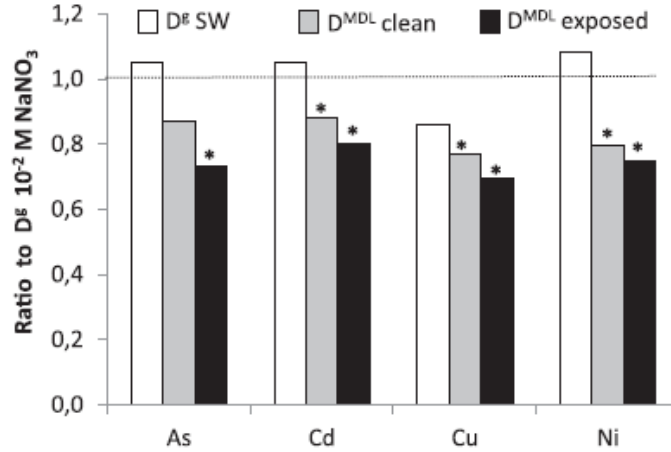


Figure 2: Diffusion coefficients normalized to D^g measured in 10^{-2} M NaNO_3 for the diffusive gel alone in synthetic water (D^g SW), and for diffusive gel covered by a clean (D^{MDL} clean) or 14-day exposed (D^{MDL} exposed) membrane (cellulose acetate, $0.45 \mu\text{m}$ pore size and 0.12 mm thickness) in 10^{-2} M NaNO_3 . * indicates a significant difference (Student test, $p < 0.05$) from D^g measured in 10^{-2} M NaNO_3 .

3.1.1. Influence of solution composition

No significant difference was found between D^g measured in 10^{-2} M NaNO_3 and in the synthetic water mimicking the Auvézère River composition ($I \approx 10^{-3}$ M, Table 1). It can be concluded that the diffusion of species is not significantly altered by the Auvézère River composition. This result is in agreement with Warnken et al. (2005), who found that D^g for Cd and Cu was unaltered for $I \geq 0.001$ M provided the gels had been sufficiently washed.

3.1.2. Influence of filter membrane

D^{MDL} was found to be significantly lower than D^g . This result indicates that the diffusion of As, Cd, Cu and Ni is significantly slowed in the cellulose acetate membrane compared to the diffusive gel. This same behavior was observed by Uher et al. (2012) for a polycarbonate membrane, whereas Scally et al. (2006) observed no differences for polysulfone membranes. The diffusion coefficient in the cellulose acetate membrane (D^m) was derived from Eq. 5 (Scally et al., 2006):

$$\frac{\Delta_{\text{MDL}}}{D^{\text{MDL}}} = \frac{\Delta_g}{D^g} + \frac{\Delta_m}{D^m} \quad (5)$$

where Δ_m is the membrane thickness (0.12 mm). D^m at 25°C are: $2.2 \cdot 10^{-6}$, $2.5 \cdot 10^{-6}$, $1.6 \cdot 10^{-6}$ and $1.9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ respectively for As(V), Cd, Cu and Ni.

3.1.3. Influence of filter membrane fouling

The D^{MDL} value determined with a clean membrane was not significantly different from the D^{MDL} value determined with a 14-days exposed membrane for all elements. This result indicates that biofilm growth during

deployment has not significantly altered diffusion of elements. Under less favorable conditions (i.e. exposure in raw settled wastewater at 21° to 24°C and low flow velocity), Uher et al. (2012) found that biofouling on a polyethersulfone membrane strongly altered both Cd and Ni (but not Cu) diffusion after 10 days of exposure.

The SEM-EDS analysis of an exposed membrane is reported in Figure 3. These results demonstrate the presence of organic deposits (biofilm) coated on the membrane (Figure 3a). The membrane pores were clogged and thus unavailable for element diffusion. However the clogged area was very small compared to the whole surface of the membrane and probably has not significantly decrease the available area for the diffusion of elements. However, interactions between the elements and the biofilm could delay their diffusion, as demonstrated by Uher et al. (2012) for Cd and Ni. SEM-EDS analysis has also shown that part of the biofilm incorporates well defined natural mineral phases (Figure 3b). As expected from the Auvézère natural geochemical background, the presence of quartz, feldspars and micas was observed as the main components. These phases are chemically inert in this particular context. However Fe-, Mn- and Ti-oxides were also identified (see Figure 3b) with a homogeneous distribution. Such oxides are known for their sorption properties as regards As (Wang and Mulligan, 2008; Jegadeesan et al., 2010) and could delay its diffusion. From Figure 3b, the fouled layer thickness can be estimated to approximately 10-20 µm. This thickness is negligible compared to the whole diffusion path (gel + membrane: 890 µm). Therefore, even if the biofilm layer alters the diffusion properties of elements, D^{MDL} is not significantly modified in this study.

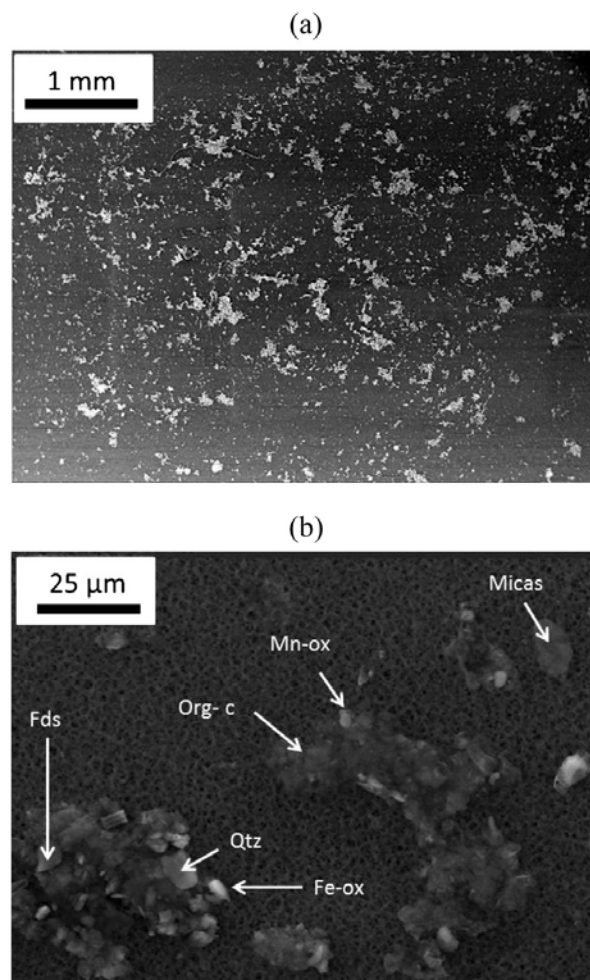


Figure 3 : (a) Example of a magnified view of a fouled membrane by SEM-EDS. All the white deposits relate to an organo-mineral complex (biofilm). (b) close-up view of the organo-mineral complex with the evidence of various solid phases (Qtz, Fds, Micas, Org-c, Mn-ox, Fe-ox refer to quartz, feldspars, micas, organic complex, Mn- and Fe-oxides, respectively).

3.2. Apparent diffusive boundary layer

Table 2: Median (1^{st} – 3^{rd} quartiles) apparent diffusive boundary layers thicknesses (δ^{app}) simulated through Eq. 4 and flow velocities (v) measured in the Auvézère River at least at sampler deployment and retrieval.

		As	Cd	Cu	Ni
Campaign 1	δ^{app} (mm)	0.60 (0.58-0.63)	0.14 (0.11-0.17)	0.29 (0.22-0.36)	0.51 (0.49-0.53)
	v (cm.s ⁻¹)	15; 28		24; 12; 11	
Campaign 2	δ^{app} (mm)	3.35 (3.28-3.42)	1.15 (1.05-1.25)	1.20 (1.11-1.30)	1.43 (1.40-1.46)
	v (cm.s ⁻¹)	8; 8			

The apparent diffusive boundary layers thicknesses are listed in Table 2. δ^{app} varies across the elements and respects the order Cd<Cu<Ni<As for both campaigns. The variation in δ^{app} highlights the presence of complexes in the river, which reveals a kinetic limitation of their dissociation among the variable diffusion thicknesses and reflects their dissociation rate sequence (Warnken et al., 2007; Levy et al., 2012). The sequence found for Cd, Cu and Ni in this study differs slightly from that found by Warnken et al. (2007) in other rivers (Cd<Ni<Cu) or by Uher et al. (2013) in treated wastewater (Cd<Cu≈Ni). According to these authors, the differences between studies can be attributed to variations in the ligand composition of the studied systems. The high value found for As indicates the potential contribution of partially labile complexes.

The absence of kinetic limitation for Cd complexes allows assimilating the δ^{app} value for this element to the true physical DBL thickness (δ) (Davison and Zhang, 2012). The DBL thickness during Campaign 1 (0.14 mm) is less than the DBL thickness during Campaign 2 (1.15 mm). Scally et al. (2003), Warnken et al. (2006) and Uher et al. (2013) obtained values between 0.2 and 0.3 mm in laboratory studies for well stirred solutions. Hydrodynamic conditions in the Auvézère River during Campaign 1 ($10 \text{ cm.s}^{-1} < \text{flow velocity} < 30 \text{ cm.s}^{-1}$) did not therefore create a significant physical DBL, as compared to well controlled laboratory deployments.

The value found during Campaign 2 was surprising because it is close to the DBL thickness estimated for an unstirred solution (1.5 mm) (Warnken et al., 2006). Although the flow velocity was lower during Campaign 2, it was still higher than the disturbance threshold of 2 cm.s^{-1} determined in the laboratory by Gimpel et al. (2001). Hydrodynamic conditions in the river are probably only responsible for a portion of the increase in DBL thickness during Campaign 2. It can be hypothesized that the deployment device (Figure 1) may locally decrease the water flow. During Campaign 1, the river flow was probably sufficient to limit the physical DBL formation. When river flow decreased during Campaign 2, the local flow in front of the DGT device was too low and the DBL thickness increased.

At least for Cu and Ni, δ^{app} increase between the two campaigns matches the physical DBL increase and is probably explained by this phenomenon only.

3.3. Labile concentration estimation

3.3.1. Defining the working domain

For low concentration systems, the interpretation of *in situ* deployments can be limited by device contamination. In this study, 44 field blanks were studied for 7 different deployments. The field blanks analysis showed a recurrent Cu contamination of the Chelex binding gel of $2.4 \pm 1.4 \text{ ng.cm}^{-2}$. Since the initial contamination of newly prepared gels was not detectable, the field blank contamination probably occurred primarily during DGT assembly or dismantling. Given the variability in contamination, subtracting the blank value may induce strong bias for the interpretation of accumulated masses, with an order of magnitude comparable to the level of contamination. We have thus opted not to convert such accumulated masses in the DGT-labile concentration. For this purpose, we employed the same approach used to define analytical performance by determining an LQ representing the lowest value that can be quantified without a significant blank contribution. The LQ have been derived from field blanks contamination values as a mean $\pm 10\sigma$ (standard deviations). If accumulated mass in the device after deployment lies below the LQ, then the value is discarded and not converted into DGT-labile concentration. The LQ for Cu is 82 ng, corresponding to a concentration of 620 ng.L^{-1} of DGT-labile Cu in the river for a standard deployment (14 days at 15°C).

The benefit of using such procedure is illustrated by a theoretical example in supplementary material (Table S1). This example shows that converting accumulated masses lower than the LQ into C_{DGT} can lead to the introduction of an error higher than the repeatability of the method. Because such error is hardly identifiable, it was chosen in this study to not convert masses below the LQ.

As, Cd and Ni were not detected in most field blanks. The binding gel contamination was therefore less than 0.2, 0.02 and 0.6 ng.cm⁻², while the corresponding LQ were: 1, 0.1 and 3 ng for As, Cd and Ni respectively (6, 0.5 and 19 ng.L⁻¹ of DGT-labile element in the river). However, spot contaminations (usually lower than the analytical LQ) were sporadically detected for some of the devices. In this study, values after deployment in the river were always 10 times (Cd) or 100 times (As and Ni) higher than the LQ. Spot contamination has therefore limited consequences in this study but could explain spot discrepancies between replicates and slightly affect repeatability.

3.3.2. Selecting the appropriate diffusion coefficient

Since the diffusion coefficient of cationic species in diffusive gels was shown to be modified at low ionic strength, D^{δ} was determined in a synthetic solution mimicking the Auvézère River composition ($I \approx 10^{-3}$ M, Table 1). These results (Figure 2) demonstrate that diffusion in gels is not modified by the Auvézère River composition, thus removing the need to determine a specific diffusion coefficient for the Auvézère River and permitting the uses of conventional diffusion coefficients determined in 10⁻² M NaNO₃ solutions, even for the anionic species As(V).

Most studies typically make the implicit assumption that the diffusion of elements in both the membrane and diffusive gel is identical and approximate D^{MDL} by D^{δ} . The validity of this assumption has never been tested for the cellulose acetate membranes used in this study. Diffusion coefficients measured in this study indicate that entering D^{δ} instead of D^{MDL} (i.e. clean membrane) decreases C_{DGT} values by 16%, 15%, 27% and 23% respectively for As, Cd, Cu and Ni (Figure 2). If diffusion in the cellulose acetate membranes is approximated, a significant error in the C_{DGT} estimation can therefore be introduced. Consequently, the C_{DGT} estimations herein have all been based on D^{MDL} values.

Our study shows no significant variation in D^{MDL} , whether determined on a fouled or clean membrane. Therefore our results support the relevance of using D^{MDL} determined on a clean membrane for As, Cd, Cu and Ni to estimate C_{DGT} after a 14-days exposure in Auvézère River (average temperature 15°C ± 2), even if moderate fouling occurs.

3.3.3. Selecting the appropriate model

Since the DBL thicknesses measured in the Auvézère River are capable of corresponding to values found in well-stirred (Campaign 1) or nearly unstirred (Campaign 2) solutions, C_{DGT} was calculated using both δ values in order to discuss the importance of including or excluding DBL formation (Table 3). Since the common model does not consider any DBL formation, only one C_{DGT} value has been simulated with this model, independently of the δ value.

Table 3: Simulated mean values of C_{DGT} with the common or DBL model for 3 different *in situ* deployments, using the DBL thickness measured during Campaign 1 (δ_1) or Campaign 2 (δ_2).

		Deployment 1			Deployment 2			Deployment 3		
		$C_{DGT} \delta_1$ (ng.L ⁻¹)	$C_{DGT} \delta_2$ (ng.L ⁻¹)	RSD (%)	$C_{DGT} \delta_1$ (ng.L ⁻¹)	$C_{DGT} \delta_2$ (ng.L ⁻¹)	RSD (%)	$C_{DGT} \delta_1$ (ng.L ⁻¹)	$C_{DGT} \delta_2$ (ng.L ⁻¹)	RSD (%)
As	Common	219		13	94		11	479		10
	DBL	200	334	12	85	143	11	439	730	9
Cd	Common	29.6		20	12.6		10	10.3		21
	DBL	28.2	54.2	20	12.0	23.1	11	9.9	18.9	22
Cu	Common	1204		6	1096		8	754		13
	DBL	1096	1795	7	998	1636	8	687	1125	13
Ni	Common	1670		11	1090		7	762		8
	DBL	1568	2868	12	1022	1867	8	715	1304	9

For each deployment, the contamination trend of the Auvézère River follows this order: $Cd < As < Cu \leq Ni$. The level of precision on C_{DGT} equals about 10% except for Cd, which can display up to a 22% variation. The higher uncertainty for Cd during deployments 1 and 3 is mainly attributed to m value variability. Both models lead to similar precision for all elements. Uncertainty on the δ value does not therefore significantly alter global precision on C_{DGT} .

The common and DBL models were compared through the ratio of their respective C_{DGT} outputs (Figure 4). Given that the DBL model does not imply certain assumptions found in the common model, C_{DGT} values simulated with the DBL model are believed to be closer to the actual values. When DBL thickness is small ($\delta_1 = 0.14$ mm), the common model significantly ($p < 0.05$) overestimates C_{DGT} between 5% and 10%, from one element to the next. Nonetheless, given the precision inherent in *in situ* DGT deployments (< 25% in this study), the common model estimation appears to be satisfactory, a conclusion in agreement with both Davison and Zhang (2012) and Uher et al. (2013). The simulations of independent values of C_{DGT} have shown the common model underestimation to be significantly lower ($p < 0.05$) than the method precision with a DBL thickness of less than 0.8, 0.6, 0.7 and 0.5 mm for As, Cd, Cu and Ni respectively. If the δ value is known to be less than 0.5 mm, then the common model can be used without a significant loss of accuracy for any of the studied elements. When DBL thickness is high ($\delta_2 = 1.15$ mm) however, the common model significantly underestimates C_{DGT} by approximately 40% (Figure 4). Our simulations indicate that if DBL thickness were to increase to 1.5 mm, the true C_{DGT} value could reach nearly twice that estimated with the common model.

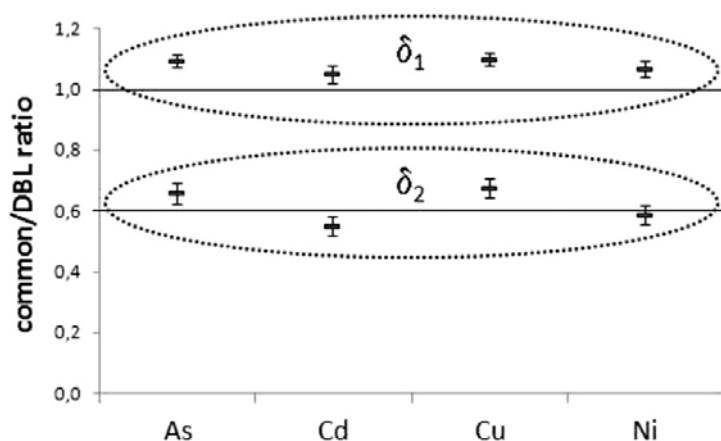


Figure 4: Median ratio of CDGT simulated with both the common model and DBL model for deployment 1, in using the δ_1 or δ_2 value. Error bars indicate the first and third quartile. Deployments 2 and 3 yield identical trends and have not been displayed herein.

4. Methodological conclusions

Possible biases during CDGT determination based on *in situ* deployments have been explored in this study for As, Cd, Cu and Ni in a river system. The above discussion has allowed proposing the methodology summarized in Figure 5. This methodology should help target complementary experiments and limit some of the biases inherent in DGT-labile concentration estimations and interpretation.

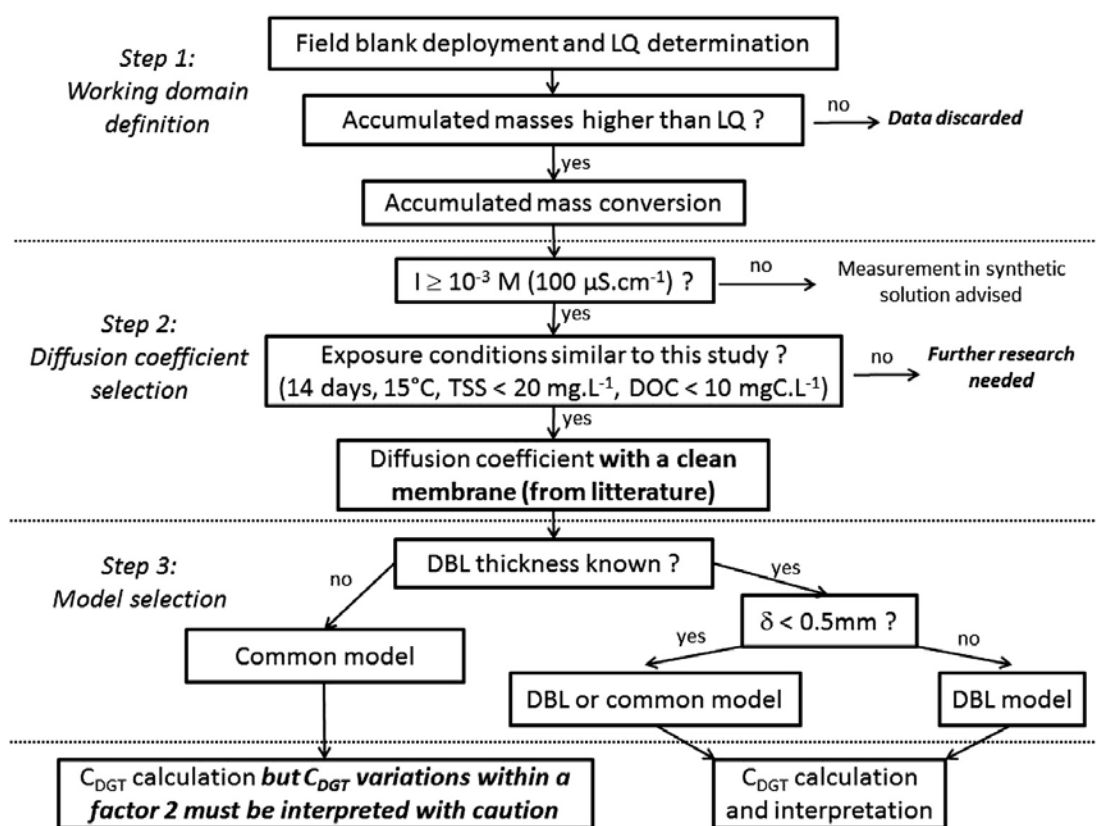


Figure 5: Flowchart proposed for processing in situ DGT deployments.

As far as DGT contamination is of concern, monitoring studies should include a procedure to avoid significant contributions from the device contamination to DGT-labile concentration. The use of blank subtraction can be used but requires limited variations between devices to be efficient. This point being rarely fulfilled, the determination of the limits of quantification appears to be a satisfactory alternative. LQ determination must be performed by every laboratory and requires efforts on field blank deployments and analysis. In our opinion however, this approach offers the best way to avoid artifact DGT-labile concentrations in moderately polluted systems. Therefore routine survey should include such procedure to ensure correct interpretation of DGT deployments.

Special attention was paid to the relevance of the diffusion coefficient used to model C_{DGT} . We have observed that site-specific measurements are not needed if the studied sites display an ionic strength of 10^{-3} M (electrical conductivity $> 100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), in which case diffusion coefficients from the literature can be used. Considering also the extensive study of Warnken et al. (2005), if the studied sites display lower mineralization, the determination of a specific diffusion coefficient in synthetic solution is advised. Depending on the type of membrane used, a diffusion coefficient that accounts for diffusion in this membrane (D^{MDL}) should be preferred to coefficient in the gel alone.

Moderate fouling of the membrane was shown to not alter element diffusion during 14-days deployment. D^{MDL} determined with a clean membrane is therefore suitable for deployment conditions similar to the present study, making thus possible to use data from literature. However the formation of biofilm and metallic oxides were evidenced on the membrane. The accuracy of D^{MDL} determined on a clean membrane cannot be therefore generalized to less favourable conditions:

- River with water quality similar to Auvézère but deployments with longer period (month) or at higher temperatures ($> 15^\circ\text{C}$)
- River with higher amount of suspended solids ($> 20 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) or eutrophic conditions (dissolved organic carbon $> 10 \text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$)

For such conditions, using D^{MDL} determined on both a clean and a fouled membrane can bias C_{DGT} determination. If D^{MDL} has been significantly altered by fouling during deployments, an average diffusion coefficient should be used. However, to ensure an accurate C_{DGT} determination, this coefficient should integrate the time needed for fouling to limit the diffusion of elements. Therefore, further researches are needed to define a methodology to correct diffusion coefficients in a relevant way for such systems. In addition, regulatory programs will require simple correction factors. Such factors could be determined only after the study of numerous systems (water quality) at different seasons (temperature) and for different DGT deployment durations.

Given that regulatory programs require simple methodologies, the measurement of DBL thickness is not feasible in this context, and the common model will be chosen. The C_{DGT} calculation by the common model was shown to be satisfactory provided the DBL is thinner than 0.5 mm. However, a greater thickness was measured even under moderate flow condition, which in turn was shown to reduce in half C_{DGT} output from the common model. The deployment device may be partly responsible for the DBL thickness increase. This point is usually overlooked in most *in situ* studies and the deployment methodology is never addressed. A methodology that conciliates devices protection and flow velocity preservation needs to be developed to guarantee DBL thickness thinner than 0.5 mm in flowing waters. Until such methodology is developed, if DBL thickness remains unknown, then C_{DGT} variations of less than a factor of 2 must be interpreted with caution.

5. Acknowledgments

The valuable assistance provided by Emeline Renaudie and Karine Cleries during field deployments is gratefully acknowledged. The authors would also like to thank the "Adour Garonne" Water Management Agency and the "Limousin" Regional Council for their financial support of this research.

6. References

- Allan, I. J., Knutsson, J., Guigues, N., Mills, G. A., Fouillac, A.-M. and Greenwood, R. (2008). "Chemcatcher and DGT passive sampling devices for regulatory monitoring of trace metals in surface water." *Journal of Environmental Monitoring* **10**(7): 821-829. DOI: 10.1039/b802581a
- Buffle, J., Zhang, Z. and Startchev, K. (2007). "Metal Flux and Dynamic Speciation at (Bio)interfaces. Part I: Critical Evaluation and Compilation of Physicochemical Parameters for Complexes with Simple Ligands and Fulvic/Humic Substances." *Environmental Science & Technology* **41**(22): 7609-7620. DOI: 10.1021/es070702p
- Buzier, R., Tusseau-Vuillemin, M.-H. and Mouchel, J.-M. (2006). "Evaluation of DGT as a metal speciation tool in wastewater." *Science of The Total Environment* **358**(1-3): 277-285. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.09.051
- Davison, W. and Zhang, H. (1994). "In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-films gels." *Nature* **367**: 546-548. DOI: 10.1038/367546a0
- Davison, W. and Zhang, H. (2012). "Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT) - " back to basics." *Environmental Chemistry* **9**(1): 1-13. DOI: 10.1071/EN11084
- Dunn, R. J. K., Teasdale, P. R., Warnken, J., Jordan, M. A. and Arthur, J. M. (2007). "Evaluation of the in situ, time-integrated DGT technique by monitoring changes in heavy metal concentrations in estuarine waters." *Environmental Pollution* **148**(1): 213-220. DOI: 10.1016/j.envpol.2006.10.027
- Fatin-Rouge, N., Milon, A., Buffle, J., Goulet, R. R. and Tessier, A. (2003). "Diffusion and partitioning of solutes in agarose hydrogels: The relative influence of electrostatic and specific interactions." *Journal of Physical Chemistry B* **107**(44): 12126-12137. DOI: 10.1021/jp0303164

- Garmo, O. A., Naqvi, K. R., Royset, O. and Steinnes, E. (2006). "Estimation of diffusive boundary layer thickness in studies involving diffusive gradients in thin films (DGT)." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **386**(7-8): 2233-2237. DOI: 10.1007/s00216-006-0885-4
- Garrido, T. and Mendoza, J. (2013). "Application of Diffusive Gradient in Thin Film to Estimate Available Copper in Soil Solution." *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* **22**(6): 654-666. DOI: 10.1080/15320383.2013.756447
- Gimpel, J., Zhang, H., Hutchinson, W. and 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**(1-2): 93-103. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)01323-X
- Jegadeesan, G., Al-Abed, S. R., Sundaram, V., Choi, H., Scheckel, K. G. and Dionysiou, D. D. (2010). "Arsenic sorption on TiO₂ nanoparticles: Size and crystallinity effects." *Water Research* **44**(3): 965-973. DOI: 10.1016/j.watres.2009.10.047
- Leermakers, M., Gao, Y., Gabelle, C., Lojen, S., Ouddane, B., Wartel, M. and Baeyens, W. (2005). "Determination of High Resolution Pore Water Profiles of Trace Metals in Sediments of the Rupel River (Belgium) using Det (Diffusive Equilibrium in Thin Films) and DGT (Diffusive Gradients in Thin Films) Techniques." *Water, Air, and Soil Pollution* **166**(1-4): 265-286. DOI: 10.1007/s11270-005-6671-7
- Levy, J. L., Zhang, H., Davison, W., Galceran, J. and Puy, J. (2012). "Kinetic Signatures of Metals in the Presence of Suwannee River Fulvic Acid." *Environmental Science & Technology* **46**(6): 3335-3342. DOI: 10.1021/es2043068
- Luo, J., Zhang, H., Santner, J. and Davison, W. (2010). "Performance Characteristics of Diffusive Gradients in Thin Films Equipped with a Binding Gel Layer Containing Precipitated Ferrihydrite for Measuring Arsenic(V), Selenium(VI), Vanadium(V), and Antimony(V)." *Analytical Chemistry* **82**(21): 8903-8909. DOI: 10.1021/ac101676w
- Miège, C., Schiavone, S., Dabrin, A., Coquery, M., Mazzella, N., Berho, C., Ghestem, J. P., Togola, A., Gonzalez, C., Gonzalez, J. L., Lalere, B., Lardy-Fontan, S., Lepot, B., Munaron, D. and Tixier, C. (2012). "An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **36**(0): 128-143. DOI: 10.1016/j.trac.2012.01.009
- Roulier, J.-L., Belaud, S. and Coquery, M. (2010). "Comparison of dynamic mobilization of Co, Cd and Pb in sediments using DGT and metal mobility assessed by sequential extraction." *Chemosphere* **79**(8): 839-843. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.02.056
- Sangi, M. R., Halstead, M. J. and Hunter, K. A. (2002). "Use of the diffusion gradient thin film method to measure trace metals in fresh waters at low ionic strength." *Analytica Chimica Acta* **456**(2): 241-251. DOI: 10.1016/S0003-2670(02)00012-0
- Scally, S., Davison, W. and Zhang, H. (2003). "In situ measurements of dissociation kinetics and labilities of metal complexes in solution using DGT." *Environmental Science & Technology* **37**(7): 1379-1384. DOI: 10.1021/es0202006
- Scally, S., Davison, W. and Zhang, H. (2006). "Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films." *Analytica Chimica Acta* **558**(1-2): 222-229. DOI: 10.1016/j.aca.2005.11.020
- Tusseau-Vuillemin, M.-H., Gourlay, C., Lorgeoux, C., Mouchel, J.-M., Buzier, R., Gilbin, R., Seidel, J.-L. and Elbaz-Poulichet, F. (2007). "Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin." *Science of The Total Environment* **375**(1-3): 244-256. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.12.018

- Uher, E., Tusseau-Vuillemin, M.-H. and Gourlay-France, C. (2013). "DGT measurement in low flow conditions: diffusive boundary layer and lability considerations." *Environmental Science: Processes & Impacts* **15**(7): 1351-1358. DOI: 10.1039/c3em00151b
- Uher, E., Zhang, H., Santos, S., Tusseau-Vuillemin, M.-H. I. n. and Gourlay-Francé, C. (2012). "Impact of Biofouling on Diffusive Gradient in Thin Film Measurements in Water." *Analytical Chemistry* **84**(7): 3111-3118. DOI: 10.1021/ac2028535
- Wang, S. and Mulligan, C. N. (2008). "Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: A review." *Environment International* **34**(6): 867-879. DOI: 10.1016/j.envint.2007.11.005
- Warnken, K. W., Davison, W., Zhang, H., Galceran, J. and Puy, J. (2007). "In Situ Measurements of Metal Complex Exchange Kinetics in Freshwater." *Environmental Science & Technology* **41**(9): 3179-3185. DOI: 10.1021/es062474p
- Warnken, K. W., Zhang, H. and Davison, W. (2005). "Trace Metal Measurements in Low Ionic Strength Synthetic Solutions by Diffusive Gradients in Thin Films." *Analytical Chemistry* **77**(17): 5440-5446. DOI: 10.1021/ac050045o
- Warnken, K. W., Zhang, H. and Davison, W. (2006). "Accuracy of the Diffusive Gradients in Thin-Films Technique: Diffusive Boundary Layer and Effective Sampling Area Considerations." *Anal. Chem.* **78**(11): 3780-3787. DOI: 10.1021/ac060139d
- Zhang, H. and Davison, W. (1995). "Performance characteristics of Diffusion Gradients in Thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution." *Analytical Chemistry* **67**(19): 3391-3400. DOI: 10.1021/ac00115a005
- Zhang, H. and Davison, W. (1999). "Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques." *Analytica Chimica Acta* **398**(2-3): 329-340. DOI: 10.1016/S0003-2670(99)00458-4
- Zhang, H., Davison, W., Knight, B. and McGrath, S. (1998). "In Situ Measurements of Solution Concentrations and Fluxes of Trace Metals in Soils Using DGT." *Environ. Sci. Technol.* **32**(5): 704-710. DOI: 10.1021/es9704388

Appendix A. Supplementary data

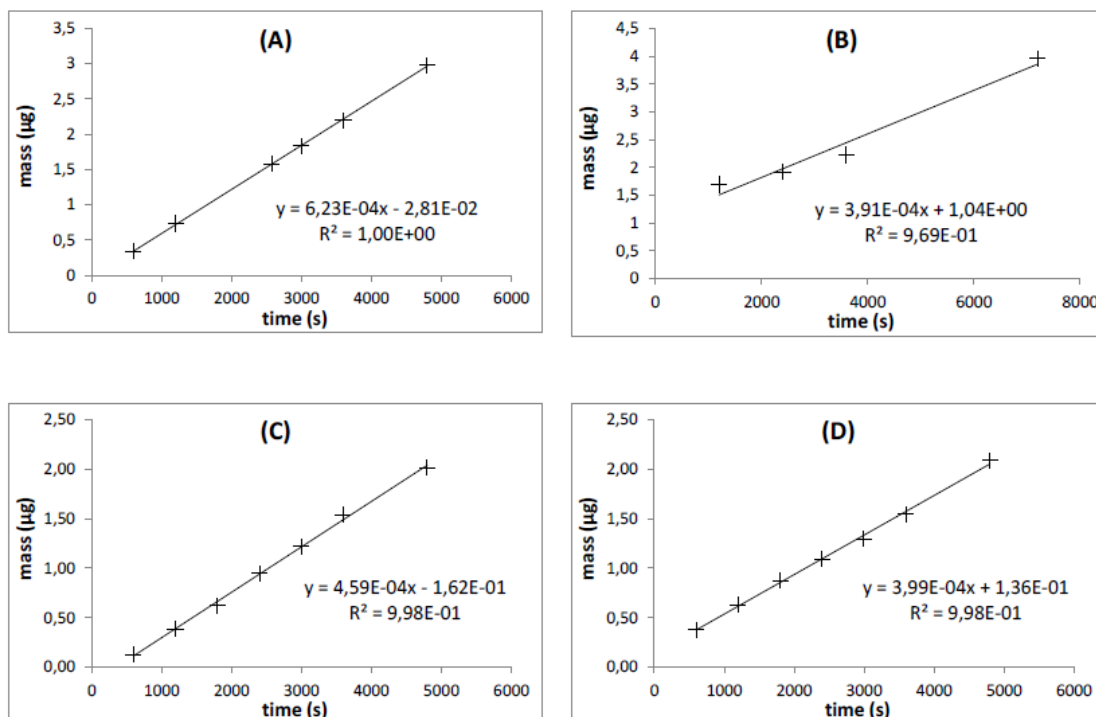


Figure S1: Examples of linear regressions of Cu mass vs. deployment time for the determination of (A) Dg in NaNO₃, (B) Dg in SW, (C) DMDL with a clean membrane and (D) DMDL with an exposed membrane.

Table S1: Accumulated masses (m) and corresponding DGT-labile concentrations (C_{DGT}) considering no blank correction, subtraction of the lowest or highest blank value. Ratio of the non-corrected value to the blank subtracted value is displayed.

Correction	m (ng)			C_{DGT} (ng.L ⁻¹)			Ratio	
	No	Low	High	No	Low	High	Low	High
2 LQ	164	160	153	1240	1210	1157	1.02	1.08
LQ	82	78	71	620	590	537	1.05	1.15
1/2 LQ	41	37	30	310	280	227	1.11	1.37

Let us consider three different Cu accumulated masses of 2LQ (164 ng), LQ (82 ng) and ½LQ (41 ng). For each case, the contamination of two field blanks is fixed to 4 ng and 11 ng (lowest and highest values measured during the third field deployment of this study). The accumulated masses are converted into DGT-labile concentration using the common model (14 days deployment at 15°C) without blank subtraction or with subtraction of the lowest or highest blank value. It must be kept in mind that the real contamination of any exposed device should probably lay between the field blanks values, and the true accumulated mass corrected from contamination lays therefore between values subtracted with the lowest and highest blank value. If m is equal to the LQ, the error made by using blank subtraction can reach 10% and will be comparable to the repeatability of the method. If m is above the LQ, whatever the real extent of the contamination, the error made by using or not a blank correction will always be less than 10% (6% max. for m = 2LQ) and will fall within the repeatability of the method. However, if m is below the LQ, the error made by using blank subtraction can be more than 10% (26% max. for m = ½LQ) and could therefore generate significant artifacts in DGT-labile concentration estimation.

4.5 Conclusion partielle

Les expérimentations menées dans ce chapitre visaient à évaluer l'applicabilité et les limites des échantillonneurs passifs POCIS et DGT dans les conditions de terrain. Une attention particulière a été portée sur la question de la justesse et la fiabilité des données récoltées.

Dans le cas du POCIS, les principales sources d'incertitudes résidaient dans l'influence des conditions environnementales sur la mesure, et la méconnaissance de la fraction échantillonnée. Bien que les résultats concernant la méthode classique de correction du biais environnemental (correction PRC) ne nous aient pas permis de conclure sur la réelle efficacité de cette approche, il a été possible de définir un intervalle de confiance qui prend en compte ce biais. Cette solution permet de donner à la mesure POCIS un caractère semi-quantitatif utilisable dans un contexte opérationnel et réglementaire. Par ailleurs, l'incertitude associée à la mesure délivrée par le POCIS prend en compte à la fois l'étape d'échantillonnage, et l'analyse en laboratoire, ce qui n'est pas le cas pour les échantillons ponctuels d'eau, pour lesquels seule l'incertitude analytique est renseignée. Ceci, associé à la mise en évidence que le POCIS échantillonne uniquement la fraction dissoute des contaminants, nous permet de conclure que le dispositif pourrait être appliqué de façon fiable pour la surveillance des milieux aquatiques dans le cadre de la DCE. Une procédure standard a été proposée dans ce sens.

Dans le cas du DGT, les principales sources d'imprécisions résidaient dans la détermination d'une limite de quantification appropriée, le choix du coefficient de diffusion (extrait de la littérature ou déterminé expérimentalement), l'influence du biofouling et le caractère négligeable (ou non) de la couche limite de diffusion entourant l'échantillonneur. Il a été conclu que le choix de paramètres standards pouvait faciliter l'utilisation du DGT dans un contexte réglementaire. Ainsi, la couche limite de diffusion peut être négligée, mais dans ce cas, des variations de concentrations inférieure à un facteur deux devaient être interprétées avec précaution. De plus, l'utilisation de coefficients de diffusion issus de la littérature et ne tenant pas compte du biofouling est valable pour des cas favorables (biofouling limité). Néanmoins, il reste à déterminer la limite des cas pour lesquels cette procédure reste valable. Une procédure standard d'interprétation des données a également été proposée.

La dernière étape de cette étude a ensuite consisté à mettre en pratique les développements et les connaissances précédemment acquises pour la mise en œuvre de l'échantillonneur POCIS sur le terrain, et l'étude de la contamination en pesticides des bassins versants du Trec et de l'Auvézère.

Ces deux bassins présentent des contextes pédoclimatiques très différents. De même, les pressions de contamination diffèrent : très élevée sur le Trec, elle est plus modérée sur l'Auvézère.

***Chapitre 5 : Mise en œuvre du POCIS
pour le suivi de la contamination
en pesticides des bassins versants
du Trec et de l'Auvézère***

5.1 Etude d'un environnement présentant un fort niveau de contamination : PAT du Trec-Canaule

Le bassin versant du Trec-Canaule présente une surface agricole utile de 120 km² (60% du territoire du PAT). On y trouve principalement de grandes cultures céréalières, des prairies et quelques cultures spéciales (maraîchage, arboriculture, vignes) (Figure 14). C'est donc une zone qui comporte une pression agricole forte, avec des teneurs en nitrates et en phytosanitaires préoccupantes dans le milieu aquatique. La présente étude, financée par l'Agence de l'Eau Adour Garonne (AEAG) visait à 1) renforcer le réseau de surveillance mis en place par l'AEAG, notamment en augmentant la fréquence des prélèvements ; 2) mettre en évidence s'il y a lieu la variabilité saisonnière de la contamination en pesticides et identifier les périodes les plus à risque, 3) identifier les zones où le risque toxique est le plus élevé et les principaux cours d'eau contribuant à la contamination globale du Trec.

Des POCIS ont donc été exposés en continu sur le Trec, le Manet et la Canaule (Figure 14) de mars à décembre 2012 selon le plan d'échantillonnage décrit précédemment (Tableau 5). Les résultats sont présentés sur la Figure 30.

5.1.1 Aspect quantitatif: Evolution des concentrations en pesticides estimées par le POCIS

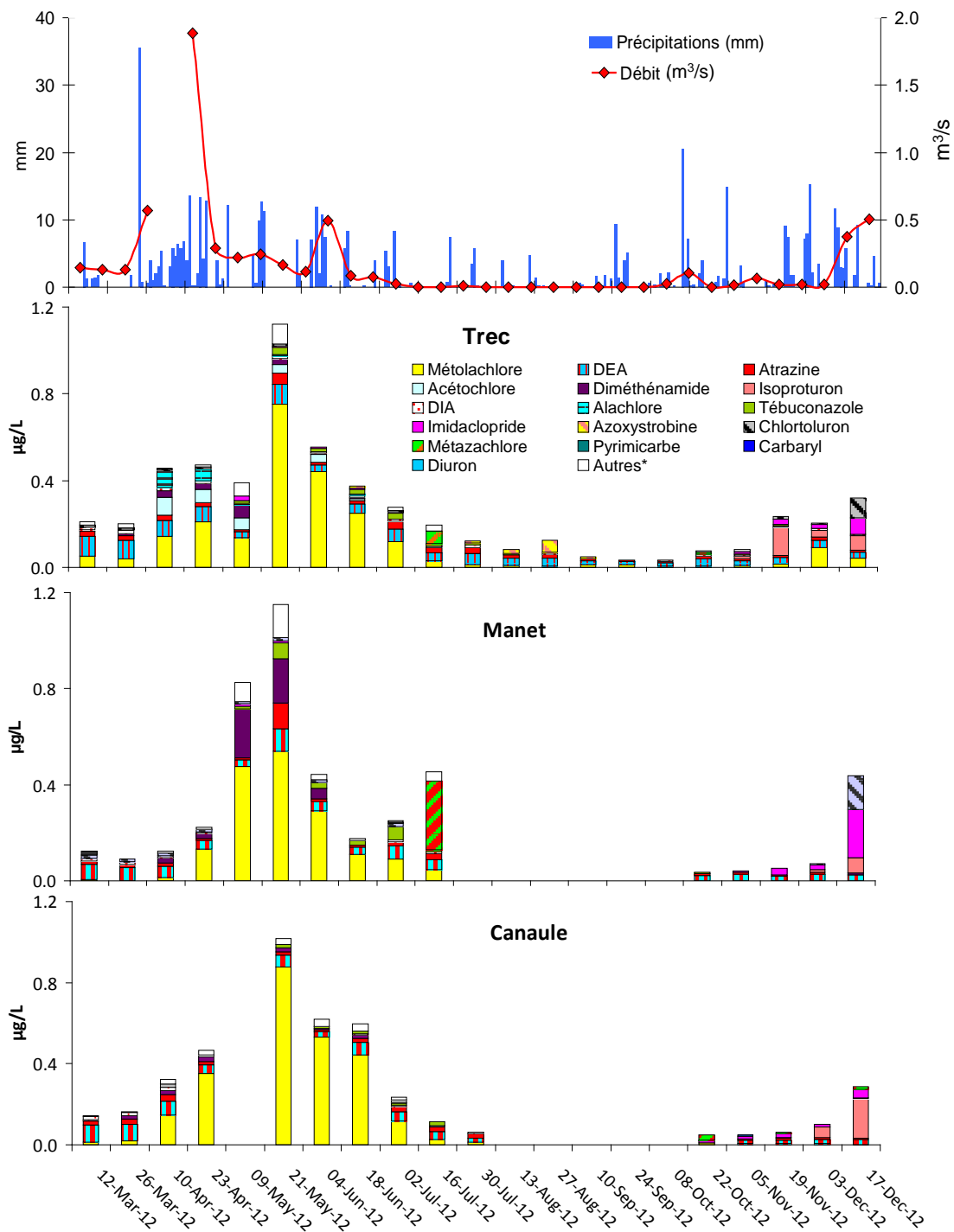


Figure 30 Précipitations, débit et concentrations en pesticides (POCIS) mesurées sur le PAT du Trec en 2012

Le cumul des concentrations en pesticides varie entre 0,02 et 1,12 µg/l sur le Trec, 0,04 et 1,15 µg/l sur le Manet, et 0,05 et 1,02 µg/l sur la Canaule. Le pic maximal de contamination a lieu à la

même date sur les trois sites, le 21 mai. Toutefois trois autres pics d'intensité moyenne sont enregistrés. Le premier, visible sur le Trec et la Canaule a lieu entre le 10 et le 23 avril (0,47 µg/l sur les deux sites). Le second, visible cette fois uniquement sur le Manet a lieu le 16 juillet (0,45 µg/l). Enfin, un troisième pic est enregistré entre le 3 et le 17 décembre sur les trois sites. Les concentrations les plus faibles sont mesurées en période d'été (en septembre sur le Trec), ou juste après la fin de l'assec (fin octobre sur le Manet et Canaule).

Le niveau de contamination en pesticides des cours d'eau peut s'expliquer en grande partie par les pratiques des agriculteurs situés sur le bassin versant, et la pluviométrie.

Le pic du 10 avril fait suite à un épisode pluvieux très intense qui a eu lieu le 6 avril. Il est essentiellement constitué d'alachlore, acétochlore, diméthénamide et métolachlore, herbicides utilisés en traitement de pré-levée (mars, avril) sur le maïs et le tournesol. Ces molécules ont été transportées vers les cours d'eau par la pluie très violente, via des phénomènes de ruissellement et de lessivage des sols traités. Étonnamment, le Manet n'a pas été affecté par cet épisode (pas de pic le 10 avril).

Le pic du 21 mai (acétochlore, diméthénamide, tébuconazole et surtout métolachlore) correspond à une nouvelle période de traitements herbicides (en post levée cette fois) sur maïs et tournesol. L'intensité du pic peut s'expliquer par le fait que le mois d'avril a été très pluvieux. Les parcelles ont donc été inaccessibles durant cette période et n'ont pas pu être traitées. L'accalmie qui a suivi (du 9 au 17 mai) a donc favorisé la réalisation des traitements. Bien que d'intensité moyenne, les pluies qui ont suivi ont provoqué un pic de contamination très important, directement lié à l'utilisation simultanée d'un faible nombre de molécules différentes (essentiellement du métolachlore) par un grand nombre d'acteurs, sur des surfaces importantes.

Le pic du 17 décembre a lieu suite à une crue d'intensité modérée, qui débute le 5 décembre sur le Trec. Ce pic est composé de molécules qui n'avaient pas été quantifiées jusque-là, à savoir l'isoproturon, l'imidaclopride et le chlortoluron. Ce sont des herbicides, probablement utilisés pour le traitement de cultures d'hiver (blé et colza).

On retrouve donc une courbe de contamination en pesticides assez classique pour les trois cours d'eau, avec des pics qui apparaissent entre avril et juin. Le printemps a été identifié comme une période à risque pour la qualité des cours d'eau, du fait de l'alternance des traitements herbicides avec des épisodes pluvieux parfois intenses qui favorisent les phénomènes de

ruissellement et de lessivage. Toutefois, l'importance des surfaces dédiées aux cultures d'hiver (environ 30% de la SAU du bassin versant) (Figure 14) rend possible l'apparition de pics de contamination en automne. Nous n'avons pas mis en évidence de gradient de contamination amont-aval sur le bassin versant mais le fait que les concentrations mesurées sur le Trec soient équivalentes voire supérieures à celles retrouvées sur la Canaule juste avant le point de confluence montre qu'il n'y a pas d'effet de dilution à cet endroit. Cela laisse supposer que le niveau de contamination du Trec est plus élevé en amont de ce point.

5.1.2 Aspect qualitatif : fréquence d'apparition des molécules détectées avec les POCIS

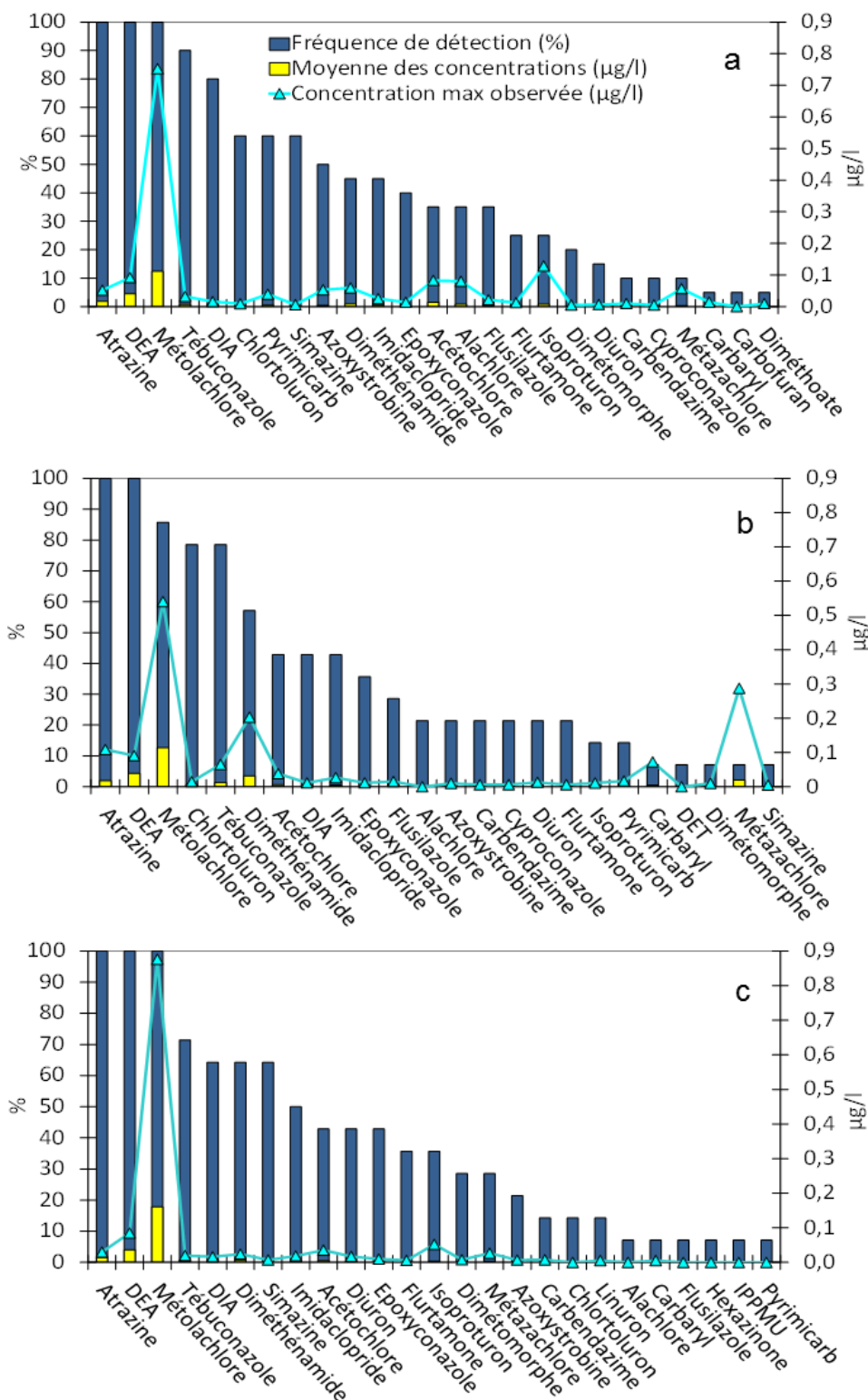


Figure 31 Fréquences de détection (%), Concentrations maximales ($\mu\text{g/L}$) et Concentrations moyennes en pesticides mesurées sur le Trec (a), le Manet (b) et la Canaule (c) en 2012 (Limite de quantification comprise entre 2 et $6 \mu\text{g L}^{-1}$)

Vingt-cinq pesticides (dont 9 interdits) et deux métabolites de l'atrazine ont été détectés sur le Trec. En fonction de leur fréquence de détection, on peut identifier 4 groupes de molécules sur le Trec:

- Des molécules présentes en continu (fréquence d'apparition de 100%) mais à faible concentration (atrazine et DEA, tébuconazole), et qui constituent donc le bruit de fond de la contamination. Le tébuconazole est souvent détecté mais quantifié uniquement entre mai et juillet (autorisé sur le blé, mais aussi en arboriculture).
- Des molécules également constamment présentes dans le milieu (fréquence d'apparition de 100%), mais avec de fortes concentrations (métolachlore).
- Des molécules dont la fréquence d'apparition est comprise en 70 et 30 % : ce sont généralement des herbicides qui présentent des pics d'apparition au printemps (diméthénamide, acétochlore et alachlore) ou en automne (isoproturon sur blé d'hiver). Il y a également quelques insecticides (pyrimicarbe, diméthénamide). Les pics sont d'intensité moyenne (proche de $0.1 \mu\text{g/l}$) à faible (détection à l'état de trace).
- Des molécules ayant une fréquence de détection inférieure à 30 % : ces substances sont généralement détectées à l'état de traces, non quantifiables, exception faite du métazachlore.

Sur la Canaule, 24 pesticides (dont 9 interdits) et 3 métabolites ont été détectés. On observe le même schéma global que sur le Trec, mais on ne peut distinguer que deux groupes de molécules. En effet, on retrouve le même bruit de fond (atrazine et DEA), ainsi que la présence constante de métolachlore à des concentrations parfois élevées. Cependant, hormis ces trois molécules, toutes les autres sont détectées à des concentrations faibles ($< 0.1 \mu\text{g/l}$) ou à l'état de traces, quelle que soit leur fréquence d'apparition.

Sur le Manet, 25 pesticides (dont 8 interdits) et 3 métabolites ont été détectés. L'atrazine et son métabolite (DEA) sont, comme sur le Trec, constamment présentes dans le cours d'eau à des concentrations relativement faibles (proches de $0.1 \mu\text{g/l}$). On retrouve aussi les pics élevés de métolachlore. Les autres molécules sont généralement détectées à des concentrations faibles, exception faite du diméthénamide (pic à $0.2 \mu\text{g/l}$) et du métazachlore (pic à $0.3 \mu\text{g/l}$).

En conclusion, beaucoup de molécules différentes sont détectées sur le PAT du Trec-Canaule, mais certaines uniquement à l'état de traces.

Le Trec paraît un peu plus contaminé que les deux autres cours d'eau car les herbicides y sont détectés en plus grand nombre, plus fréquemment et à des concentrations un peu plus élevées que sur le Manet et la Canaule (ex : acétochlore, alachlore, azoxystrobine, isoproturon). La présence de ces molécules dans le cours d'eau est problématique car certaines sont interdites. Il est possible que l'alachlore et le diméthénamide soient toujours utilisés, car ces molécules sont détectées aux mêmes périodes qu'avant leur interdiction, c'est-à-dire au printemps. Les pics d'après traitements observés sont typiques de molécules toujours en usage.

En revanche, il est peu probable que l'atrazine (interdite depuis 2003) soit encore utilisée. Les concentrations mesurées sont faibles, presque constantes, et semblent surtout influencées par le débit. Une façon de le vérifier consiste à calculer le rapport DEA/Atrazine (DAR). Un rapport inférieur à 1 indique un apport récent de la molécule mère dans le milieu (Thurman et al., 1992). Ici, le DAR est largement supérieur à 1 (Figure 32) ce qui laisse supposer qu'il n'y a pas eu d'apport récent d'atrazine dans le milieu. La présence de la molécule et de son métabolite serait plutôt due à un relargage par les nappes souterraines, ou à une remobilisation du stock présent dans le sol. Le fait qu'on en retrouve près de 10 ans après son interdiction montre la persistance de l'atrazine dans les sols et dans les eaux.

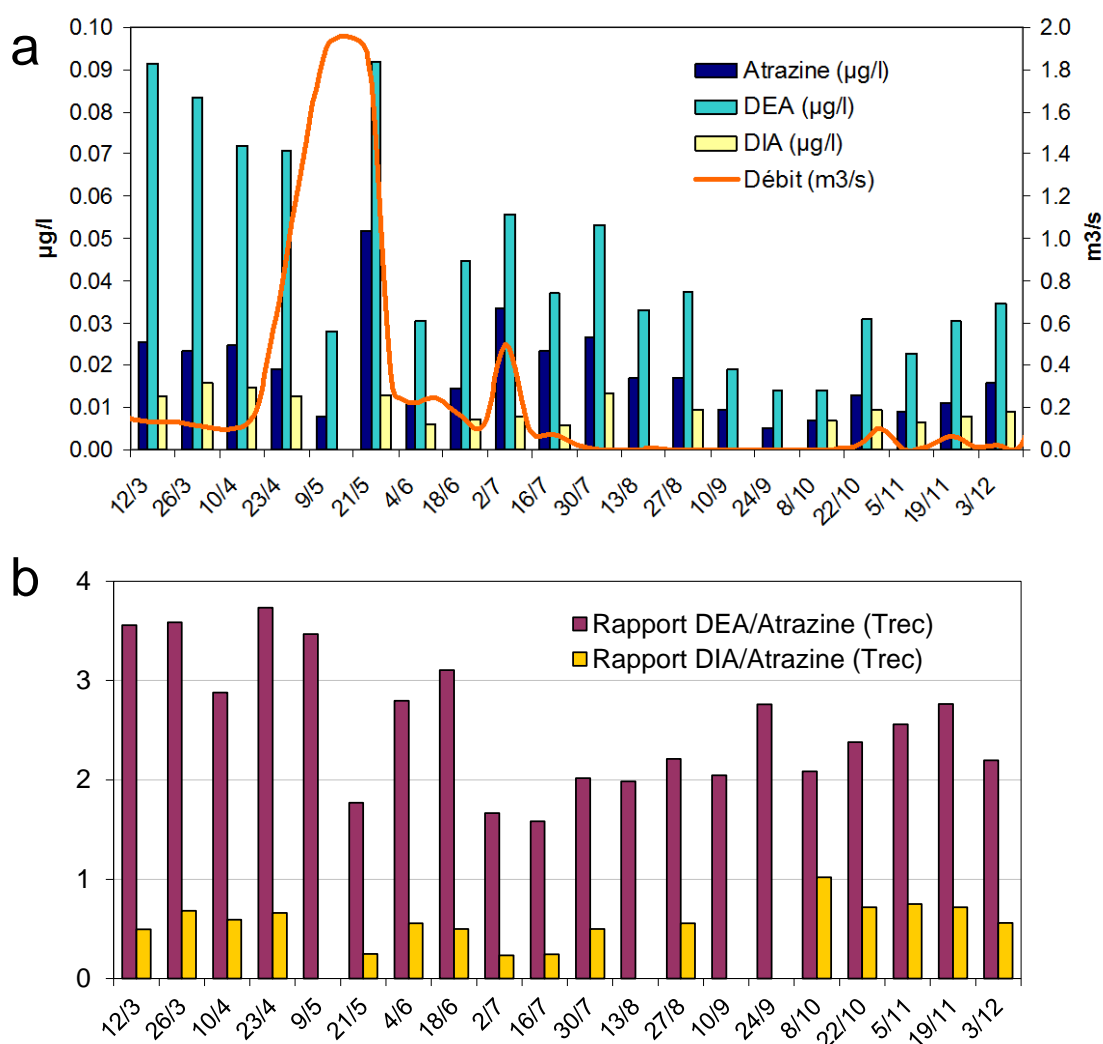


Figure 32 Evolution des concentrations intégrées (a) et des rapports DEA/atrazine et DIA/atrazine (b) mesurés sur le Trec en 2012

En général, le DAR diminue lors des crues ou juste après (21 mai, 2 juillet), conséquence directe de l'augmentation de la concentration en atrazine dans le cours d'eau. On peut supposer que la pluie a provoqué une circulation rapide d'eau dans les sols, entraînant une remobilisation d'atrazine non dégradée et son transfert vers les cours d'eau. L'hypothèse est confirmée par l'analyse du rapport DIA/atrazine, également divisé par 2 les jours de crue, bien que la DIA puisse aussi être un métabolite de la simazine. Ce résultat est toutefois assez étonnant car les métabolites de l'atrazine sont supposés plus mobiles que la molécule mère et devraient donc être remis en solution plus facilement (Liu et al., 1996 ; Shipitalo et Owens, 2003).

Concernant les molécules autorisées, il y a une prédominance du métolachlore. Le cas du métazachlore mérite que l'on s'y attarde : la molécule fait une apparition en juillet sur le Trec (0,06

µg/l) et le Manet (0,29µg/l) (Figure 30). C'est un herbicide généralement utilisé en hiver sur colza, mais il peut aussi être utilisé pour le désherbage du tournesol. Les concentrations mesurées sont significatives, et les niveaux mesurés permettent d'en situer l'origine sur le bassin versant du Manet.

5.2 Publication 4 “Estimates of pesticide concentrations and fluxes in two rivers of an extensive French multi-agricultural watershed: application of the passive sampling strategy”

Gaëlle Poulrier^{a,b}, Sophie Lissalde^b, Adeline Charriau^b, Rémy Buzier^b, Karine Cleries^b, François Delmas^a, Nicolas Mazzella^a, Gilles Guibaud^b

Environmental Science and Pollution Research, 1-14, 2014, DOI 10.1007/s11356-014-2814-y

^a Unité de Recherche REBX ; Groupement Irstea de Bordeaux, 50 Avenue de Verdun, Gazinet, 33612 Cestas cedex, France

^b Université de Limoges, Groupe de Recherche Eau Sol Environnement (GRESE), 123 Avenue Albert Thomas, 87060 Limoges cedex, France

Corresponding authors : gilles.guibaud@unilim.fr; gaelle.poulrier@hotmail.com

Estimates of pesticide concentrations and fluxes in two rivers of an extensive French multi-agricultural watershed: application of the passive sampling strategy

Gaëlle Poulier^{a,b}, Sophie Lissalde^b, Adeline Charriau^b, Rémy Buzier^b, Karine Cleries^b, François
Delmas^a, Nicolas Mazzella^a, Gilles Guibaud^b

Environmental Science and Pollution Research, 1-14, 2014, DOI 10.1007/s11356-014-2814-y

^a Unité de recherche REBX ; Groupement Irstea de Bordeaux, 50 avenue de Verdun, Gazinet, 33612
Cestas cedex, France

^b Université de Limoges Groupement de Recherche Eau Sol Environnement (GRESE), 123 Avenue Albert
Thomas 87060 Limoges Cedex, France

Corresponding authors: gilles.guibaud@unilim.fr, gaelle.poulier@hotmail.com

Abstract

In this study, the passive sampling strategy was evaluated for its ability to improve water quality monitoring in terms of concentrations and frequencies of quantification of pesticides, with a focus on flux calculation. Polar Organic Chemical Integrative Samplers (POCIS) were successively exposed and renewed at three sampling sites of an extensive French multi-agricultural watershed from January to September 2012. Grab water samples were recovered every 14 days during the same period and an automated sampler collected composite water samples from April to July 2012. 39 compounds (pesticides and metabolites) were analysed. Desethylatrazine, diuron and atrazine (banned in France for many years) likely arrived via groundwater whereas dimethanamid, imidacloprid and acetochlor (all still in use) were probably transported *via* leaching. The comparison of the three sampling strategies showed that the POCIS offers lower detection limits, resulting in the quantification of trace levels of compounds (acetochlor, diuron and desethylatrazine) that could not be measured in grab and composite water samples. As a consequence, the frequencies of occurrence were dramatically enhanced with the POCIS compared to spot sample data. Moreover, the integration of flood events led to a better temporal representation of the fluxes when calculated with the POCIS compared to the bimonthly grab sampling strategy. We concluded that the POCIS could be an advantageous alternative to spot sampling, offering better performance in terms of quantification limits, and more representative data.

Keywords: POCIS, passive sampling, pesticides, fluxes, water monitoring

1. Introduction

The intensive use of pesticides in agriculture and urban activities since the 1950's has led to diffuse contamination of environmental compartments (air, soil, water) (Loos et al. 2009; Jaward et al. 2004). Pesticides are driven from the application area to water bodies via different hydrological processes including runoff, leaching, and transport with soil particles (Lennartz et al. 1997; Louchart et al. 2001). The presence of these molecules in natural water can lead to toxic effects for biota (Mason et al. 2003; Solomon et al. 1996; DeLorenzo et al. 2001), but can also have effects on humans, as pesticides are sometimes quantified in drinking water. In the past decades, European governments realized the necessity of controlling water quality. The Water Framework Directive (WFD), implemented in 2000 by the European Union (2000/60/EC 2000), requires

Member States to reach good chemical and ecological status for all water bodies by 2015. In this context, Environmental Quality Standards (EQS) have been determined for 41 priority compounds, including 14 pesticides (2008/105/EC 2008). Water quality must be monitored at least once a month and compared to the EQS in order to determine the water body's chemical quality status. Today, the only sampling strategy authorized is grab sampling. However, despite the simplicity of this strategy, numerous limitations have been noted.

The first is the sampling frequency. Indeed, pesticide concentrations can rapidly increase after rainfall, or during a flood event (Taghavi et al. 2011). In a recent study conducted in the stream of a small vineyard catchment, Rabiet et al. (2010) observed that the dissolved diuron concentration could be multiplied by a factor of 50 in only 5 days. This high reactivity was related to the rapid transfer of pesticides via runoff after a storm event. Moreover, this transfer can be strongly enhanced when rainfall occurs just after pesticide application. These examples show that the sampling frequency must be adapted to the temporal variation of pesticide concentrations, which is not the case with grab samples taken once a month on planned dates in regulatory monitoring programmes. Another disadvantage of the grab sampling strategy is its high limit of quantification. Indeed, some hydrophobic compounds have very low EQS (e.g., $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ for endosulfan) because they can accumulate in biota, leading to toxic effects even at low water concentrations. Such a low EQS may be difficult to identify with conventional analytical methods and sample preparation procedures.

When a water body fails to achieve "good status", remediation actions may be implemented. The reduction of pesticide use is encouraged, and landscape design can be modified to reduce transfer (e.g., grass strips bordering streams, hedgerow construction). The best way to evaluate the efficiency of these remediation strategies required by the WFD is to monitor pesticide fluxes. However, depending on the water flow, high fluxes can be related to very low concentrations of pesticides because of a dilution effect. When these low concentrations are below the limit of detection, fluxes cannot be calculated although they can be high. But flux information could benefit regulatory investigative and operational monitoring network, resulting in better understanding of the global contamination of a watershed, and in the implementation of more accurate remediation strategies.

The passive sampling strategy developed over the past 20 years could overcome some of the problems related to grab sampling. Passive sampling theory and modelling are well described elsewhere (Huckins et al. 1993; Vrana et al. 2005; Stuer-Lauridsen 2005; Alvarez et al. 2004). Briefly, the strategy consists of an integrating device composed of a receiving phase (liquid or solid), exposed in the water body for a defined period (from a few hours to several weeks) that continuously accumulates contaminants. After retrieval and analysis of the receiving phase, a time-weighted average concentration (TWAC) can be calculated for the period of exposure. Passive sampling offers significant benefits compared to grab sampling. On one hand, the *in situ* accumulation of pesticides in the device allows quantification at lower limits of detection without an additional sample pre-concentration step (Lissalde et al. 2011). On the other hand, and as a consequence of sampling duration, potential pesticide peaks occurring after flood events are integrated (Allan et al. 2007), and the representativeness of the data collected is enhanced, especially regarding chronic exposures. Considering these points, it appears that the monitoring of pesticide concentrations in water, and the calculation of pesticide fluxes could be improved using a passive sampling strategy.

The main objective of this study was to verify the application of passive sampling compared to grab sampling to measure pesticide concentrations in a context of low contamination levels. The Auvézère catchment (France) was specifically selected due to its low level contamination with a wide range of pesticides. Polar Organic Chemical Integrative Samplers (POCIS) were exposed from January to September 2012 in the Auvézère River and one of its small tributaries, the Arnac River. TWACs were then used to calculate fluxes in both rivers and to determine the contribution of the Arnac tributary to the contamination of the Auvézère River.

2. Materials and methods

2.1. Study area

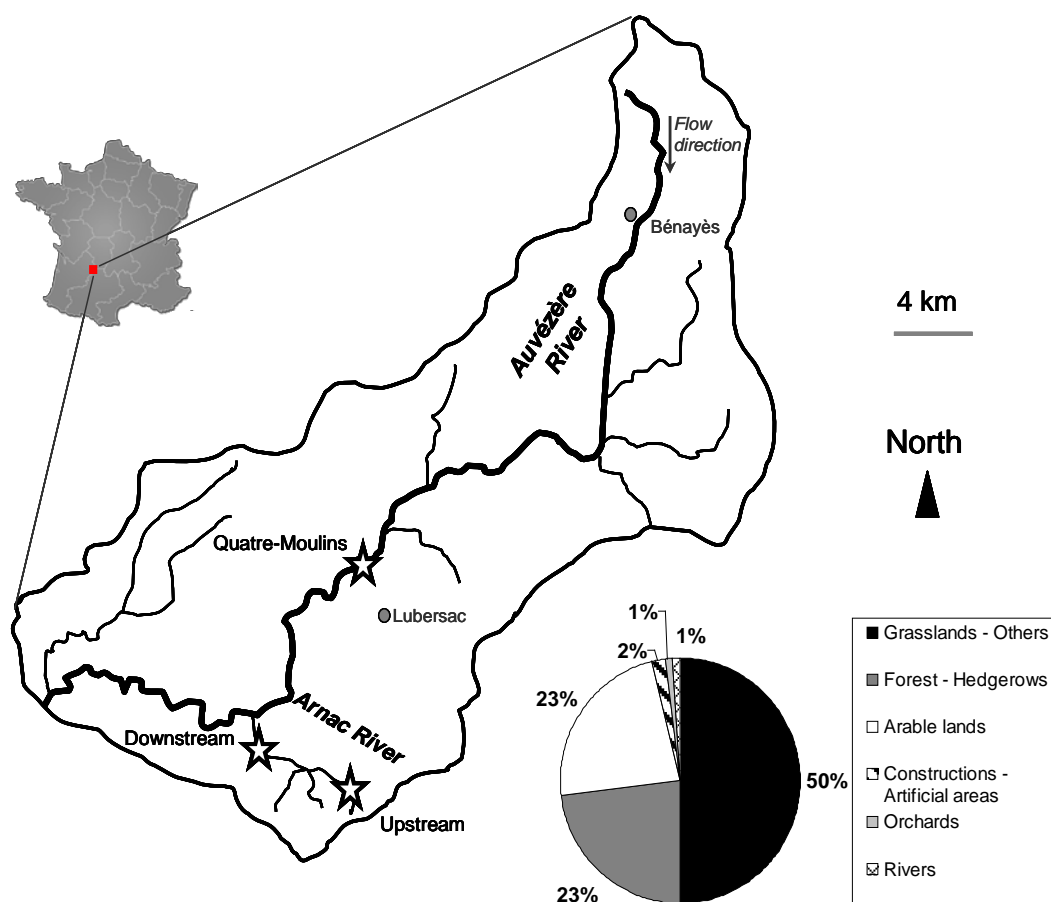


Fig 1 Land use and location of the Auvézère watershed and the sampling sites (stars)

The Auvézère river is located in South-West France and flows 112 km between the regions of Limousin (Corrèze) and Aquitaine (Dordogne), draining a catchment of about 900 km² (Fig 1). The geological substratum is mostly metamorphic rocks, created from granitic material (gneiss) in the Limousin region. The climate is characterised as Atlantic oceanic, with mild and wet seasons. 74% of the Auvézère catchment is dedicated to agricultural activities (Fig 1), mainly grasslands (50%) for raising Limousin cattle, and cereal crops (23%). Maize, wheat, and sunflowers make the use of herbicides by farmers very common in this area. Insecticides are also in use, due to the importance of orchards (23%). Three sampling stations were chosen on the watershed. The first one, located at Quatre-Moulins, is used to produce drinking water and was therefore selected due to its low pesticide contamination. Two other sampling points were located in the Arnac stream, a small tributary of the Auvézère River. These stations were chosen due to the small surface area of the catchment drained by the Arnac River which allows better identification of flood phenomena and the methods of pesticide transfer to the stream.

2.2. Selection of the studied molecules

Two criteria were used to select the studied compounds. The contamination history of the two rivers was analysed through regulatory monitoring data (years 2009, 2010 and 2011, Water Agency Adour-Garonne) and the most frequently detected compounds were selected. Then, only the molecules that could be sampled by

the POCIS device, *i.e.* neutral and moderately polar, were chosen. The 39 selected compounds, including herbicides, insecticides, fungicides and metabolites are listed in Table 1.

Table 1 Characteristics of the studied analytes

Compound	Sampling rate (R _s) L j ⁻¹	LogP ¹	Sorption coefficient ² (K _{oc}) L kg ⁻¹	Half life ² (DT50) in soils (days)	Hydrolysis (pH = 7) ²	Action ²	Use (in France) ³
Acetochlor	0.333	3.03	203	13	Stable	Herbicide	Banned (2013)
Alachlor	0.345	2.63	124	14	Instable	Herbicide	Banned (2008)
Atrazine	0.283	2.61	100	29	Very stable	Herbicide	Banned (2003)
Azoxystrobine	0.336	2.25	423	21	Very stable	Fongicide	Wheat, maize
Carbaryl	0.169	2.36	417	25.8	Instable	Insecticide	Banned (2008)
Carbendazim	0.304	1.52	223	18	Very stable	Insecticide	Banned (2008)
Carbofuran	0.425	2.32	22	20.8	Stable	Insecticide	Banned (2008)
Chlortoluron	0.341	2.41	208	34	Very stable	Herbicide	Wheat
Cyproconazol	0.316	2.91	442	48.5	Very stable	Fongicide	Wheat
1-(3,4-dichlorophenyl)-3-methyl urea (DCPMU)	0.356	2.46	-	-	-	Metabolite	-
3,4-dichlorophenyl urea (DCPU)	0.431	2.01	-	-	-	Metabolite	-
Desethylatrazine (DEA)	0.305	1.51	-	-	-	Metabolite	-
Desethylterbuthylazine (DET)	0.290	1.98	-	-	-	Metabolite	-
Desisopropylatrazine (DIA)	0.149	1.15	-	-	-	Metabolite	-
Dimetachlor	0.292	2.59	63	16.5	Very stable	Herbicide	Rape
Dimethanamid	0.462	1.89	108	12	Stable	herbicide	Rape, maize
Dimethoate	0.163	0.78	34	7.2	Very stable	Insecticide	Orchards
Dimetomorph	0.395	2.68	408	42.1	Very stable	Fongicide	Trees, flowers
Diuron	0.234	2.68	920	78	Very stable	Herbicide	Banned (2008)
Epoxyconazol	0.404	3.44	1073	117	Very stable	Fongicide	Wheat, maize
Flurtamone	0.360	3.2	329	55.5	Very stable	Herbicide	Wheat, sunflower
Flusilazol	0.437	3.87	1663	94	Stable	Fongicide	Wheat, orchards
Hexazinon	0.288	1.17	54	105	Stable	Herbicide	Banned (2007)
Imidacloprid	0.290	1.1	225	174	Very stable	Insecticide	Wheat, orchards
1-(4-isopropylphenyl)-3-methyl urea (IPPMU)	0.349	2.63	-	-	-	Metabolite	-
1-(4-isopropylphenyl)-urea (IPPU)	0.362	2.16	-	-	-	Metabolite	-
Isoproturon	0.316	2.5	122	22.5	Very stable	Herbicide	Wheat
Linuron	0.306	3.21	436	47.5	Very stable	Herbicide	Herbs, potatoes
Metazachlor	0.289	2.13	110	9.8	Instable	Herbicide	Rape, sunflower
Methomyl	0.306	2.38	25.2	7	Stable	Insecticide	
S-Metolachlor	0.338	3.24	200	21	Stable	Herbicide	Maize, sunflower
Metoxuron	0.274	1.64	120	30	Instable	Herbicide	Banned (2007)
Norflurazon	0.285	2.31 ⁴	225 ⁴	700 ⁴	-	Herbicide	Banned (2004)
Norflurazon-desméthyl	0.284	2.41	-	-	-	Metabolite	-
Pyrimicarb	0.285	2.83	290	65.8	Stable	Insecticide	Orchards, sunflower
Simazine	0.281	2.18	130	90	Very stable	Herbicide	Banned (2003)
Spiroxamine	0.475	2.89	1947.5	405	Very stable	Fongicide	Wheat
Tebuconazol	0.351	3.7	1022	31	Stable	Fongicide	Wheat, orchards
Terbuthylazine	0.488	3.21	220	46	Stable	Herbicide	Banned (2003)

¹ <http://www.ineris.fr/substances/fr>

² <http://www.ineris.fr/siris-pesticides>

³ <http://e-phy.agriculture.gouv.fr>

⁴ <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm>

2.3. Chemicals

Ammonium acetate was purchased from Fluka (Sigma-Aldrich, Schnelldorf, Germany). Methanol, acetonitrile, and ethyl acetate were obtained from Sharlau (HPLC grade, AtlanticLabo, Bruges, France). Ultra pure water (UPW, resistivity >18 M Ω) was produced with a Synergy UV system from Millipore (Billerica, MA, USA). Analytical standards (Table 1), surrogates (simazine-d5, prometynd6 and monuron-d6) and internal standards (atrazine-d5, carbaryl-d3, carbendazim-d4, DEA-d6, diuron-d6, methomyl-d3, metolachlor-d6 and pyrimicarb-d6) were purchased from Dr Erhenstorfer GmbH (Augsburg, Germany). Monomolecular stock solutions were prepared in acetonitrile (100 $\mu\text{g mL}^{-1}$) and stored at $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ for no more than 6 months. Working solutions (1 $\mu\text{g mL}^{-1}$) of pesticide standards, internal standards, and surrogates were also prepared in acetonitrile and stored at $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 6 months.

2.4. Water samples

Grab water samples were retrieved every 14 days (unless stated) from January 16th to September 17th 2012. An automated sampler 6712 (Teledyne ISCO, USA), collected a 50 mL water sample every hour, was installed for three months (from April to July 2012) at the Quatre-Moulins station. 50 mL-water samples were transferred and mixed in a glass bottle (10 L) recovered once a week. Automated and grab water samples were transported in a cool box from the field to the laboratory and stored at $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ until extraction (less than 24h).

Before analysis, pre-concentration of the analytes was performed using Solid-phase extraction (SPE) with Oasis HLB cartridges (Waters), according to the method described by Lissalde et al. (2011). Prior to SPE, 100-mL water samples (pH adjusted to 7.0 ± 0.1 with NaOH or H_3PO_4 0.1 N) were filtered using GF/F glass microfiber filters (0.7 μm pore size). Afterwards, 10 μL of a stock solution (acetonitrile) containing 20, 1 and 10 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ of simazine-d5, prometynd6 and monuron-d6 (surrogates), respectively, was added to the water samples, resulting in a fortification level of 100 ng L^{-1} . SPE was conducted using a Visiprep 12-port manifold (Supelco, France). The conditioning, extraction and rinsing steps were carried out under a 53.33 kPa vacuum. The SPE cartridges were successively washed with 5 mL of methanol, conditioned with 5 mL of UPW, loaded with 100 mL water samples, then rinsed with 5 mL of UPW containing 15% HPLC grade methanol. Cartridges were then dried under a nitrogen stream for 30 min. Elutions were achieved with 3 mL of methanol, followed by 3 mL of a mix of methanol: ethyl acetate (75:25 v/v). The 6-mL extracts were blown under a gentle stream of nitrogen and dissolved in 990 μL of UPW containing 10 % HPLC grade acetonitrile. 10 μL of a solution of 8 internal standards (10 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$) was then added to the sample, prior to analysis. The final concentrations of the internal standards were about 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ in the final sample.

2.5. POCIS

2.5.1. Preparation

The samplers used were handmade "Pharmaceutical" POCIS (Alvarez et al. 2004) containing 200 mg of Oasis HLB sorbent enclosed between two polyethersulfone membranes (0.1 μm pore size). The membrane-sorbent-membrane layers were compressed between two holder washers. The total exchange surface area of the membrane (both sides) was approximately 41 cm^2 and the surface area per mass of sorbent ratio was approximately 200 $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$.

2.5.2. Field deployment and elution

POCIS (one per sampling station) were successively exposed in the rivers from January 16th to September 17th 2012. Moreover, in spring (from April to July 2012) POCIS were exposed in triplicates at the Quatre-Moulins station. Since the position of the POCIS can affect the sampling rate (R_s) value, passive samplers were systematically exposed vertically, face to the stream flow (they were also exposed this way during the calibration step). After 14 days of exposure, POCIS were retrieved and each device was opened. The Oasis HLB sorbent was recovered with 2x5 mL of UPW, directly transferred into a 1 mL empty SPE cartridge with a polyethylene frit and packed under vacuum using a Visiprep SPE manifold. Lissalde et al. (2011) published tap water extraction recoveries in Oasis HLB higher than 70% for our compounds. So we assume that important losses of analytes do not occur during the POCIS sorbent recovery with UPW. Afterwards, another polyethylene frit was added to the top of the SPE tube and all cartridges were dried under a nitrogen stream for 30 min. Afterwards, cartridges were weighed to measure the exact mass of adsorbent recovered. Elutions were

achieved with 3 mL of methanol followed by 3 mL of a mix of methanol: ethyl acetate (75:25 v/v). The 6-mL extracts were blown under a gentle stream of nitrogen and dissolved in 1 mL of acetonitrile. To avoid matrix interferences, samples were diluted by a factor 10 prior to analysis (Lissalde et al. 2011).

2.6. Calculation of the TWAC

When the receiving phase is acting as an infinite sink, and assuming the accumulation of analytes is linear with time, the TWA concentrations C_w ($\mu\text{g L}^{-1}$) of the contaminants can be estimated from the amount of these analytes within the POCIS using (Eq. 1) (Alvarez et al. 2004; Huckins et al. 1993).

$$C_w = \frac{N_{POCIS}}{R_s \times t}$$

(Eq 1)

where N_{POCIS} is the mass (μg) of the analyte in the sorbent, t the time of exposure (days) and R_s the sampling rate constant (L day^{-1}). This relationship is valid for the chosen compounds because their uptake remains linear over the time of exposure (14 days) (Mazzella et al. 2007; Lissalde et al. 2011). The R_s constants (Table 1) were determined for each analyte with a laboratory calibration according to the protocol described by Fauvelle et al. (2012), with a continuous spiking and renewing of water.

R_s constants depend on environmental conditions, particularly temperature, water flow rate and biofouling (Harman et al. 2008; Li et al. 2010; Togola and Budzinski 2007; Mazzella et al. 2008; Alvarez et al. 2004). As a consequence, the R_s constants determined during laboratory calibration can be different from the field uptake rates, resulting in semi-quantitative data for the POCIS. However, previous studies showed that the variation of R_s constants with environmental conditions are generally less than two fold (Harman et al. 2012; Morin et al. 2012) which is quite moderate and really acceptable for our applications such as studying frequencies of detection or occurrence.

2.7. Analysis

2.7.1. High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and electrospray tandem mass spectrometry (ESI-MS/MS) analysis

Pesticide analyses were performed by HPLC (HPLC Ultimate 3000 apparatus from Dionex) and ESI-MS/MS detection (API 2000 triple quadrupole apparatus from AB SCIEX). The procedures used are fully described by Lissalde et al. (2011). The limit of quantification (LQ) associated with water samples was $0.020 \mu\text{g L}^{-1}$. For passive samplers, LQs depend on the analytical procedure, but also on the R_s constants and the time of exposure. For the studied compounds, and for an exposure of the POCIS of 14 days, estimated LQs ranged from 0.024 (DIA) to $0.001 \mu\text{g L}^{-1}$ (terbuthylazine) with a median value of $0.002 \mu\text{g L}^{-1}$. To simplify data interpretation while maintaining a safety factor on the basis of the median value, we decided to fix a threshold value of $0.005 \mu\text{g L}^{-1}$ for the POCIS.

The instrumental quantification limit (IQL) associated with the apparatus was about 500 fg injected onto the column for all analytes except for diuron and its metabolites (IQL = 1 pg on column). These IQLs correspond to 20 ng POCIS^{-1} for diuron and its metabolites and 10 ng POCIS^{-1} for other analytes. For water samples, these IQLs are $0.002 \mu\text{g L}^{-1}$ and $0.001 \mu\text{g L}^{-1}$ respectively.

2.8. Flux calculation

2.8.1. Auvézère's water flow

Auvézère's daily water flow was taken from the national database "Banque Hydro" at Bénayès and Lubersac (Fig 1). However, as the sampling point Quatre-Moulins is located at several kilometres from these two cities, the river discharge measurements taken from the database could not be used as is. The data were therefore combined to calculate Auvézère's water flow rate (L s^{-1}) at the Quatre-Moulins station (Q_{QM}) using (Eq.2), based on the assumption that the water flow rate is proportional to the surface of the catchment drained.

$$Q_{QM} = \left(\frac{S_{W_{QM}}}{S_{W_{Bénayès}}} \times Q_{Bénayès} + \frac{S_{W_{QM}}}{S_{W_{Lubersac}}} \times Q_{Lubersac} \right) / 2$$

(Eq. 2)

$Q_{Bénayès}$ and $Q_{Lubersac}$ are the daily water flow rate (L s⁻¹) measured respectively at Bénayès and Lubersac, $S_{W_{QM}}$ is the surface of the Auvézère's watershed at the Quatre-Moulins station (90.2 km²), and $S_{W_{Bénayès}}$ and $S_{W_{Lubersac}}$ are the surfaces of the Auvézère's watershed at respectively Bénayès (23.4 km²) and Lubersac (112 km²).

2.8.2. Arnac's water flow

The same procedure was used to calculate Arnac downstream water flow (L s⁻¹), with **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** $S_{W_{Arnac\ downstream}}$ is the area of the Arnac's downstream watershed (9 km²).

$$Q_{Arnac\ downstream\ Bénayès} = \frac{S_{W_{Arnac\ downstream}}}{S_{W_{Bénayès}}} \times Q_{Bénayès}$$

(Eq. 3)

Additional spot measurements were made every 14 days at the Arnac downstream station and used to check the reliability of the water flow calculated with (Eq.3). The resulting factor of correction was about 1.74 and the Arnac downstream water flow (L s⁻¹) was calculated using (Eq.4).

$$Q_{Arnac\ downstream} = \frac{Q_{Arnac\ downstream\ Bénayès}}{1.74}$$

(Eq. 4)

Arnac upstream water flow was then calculated using (Eq.5), with $S_{W_{Arnac\ upstream}}$ the surface of the upstream watershed (1.5 km²).

$$Q_{Arnac\ upstream} = \frac{S_{W_{Arnac\ upstream}}}{S_{W_{Arnac\ downstream}}} \times Q_{Arnac\ downstream}$$

(Eq 5)

2.8.3. Fluxes

Fluxes were calculated in two different ways, depending on the sampling strategy used.

- POCIS

The daily average fluxes of pesticides ($FP_{\text{pesticide}}$) (g day⁻¹) over the successive periods of POCIS exposure (n=18) were calculated for each analyte and for each sampling station using (Eq.6).

$$FP_{pesticide(i)} = \overline{Q_{samplingstation(i)}} \times C_{POCIS(i)}$$

(Eq. 1)

where C_{pocis} ($g L^{-1}$) is the TWAC measured with the POCIS, $\overline{Q_{samplingstation}}$ is the average daily water flow ($L day^{-1}$) calculated over the time of POCIS exposure, and (i) are the successive periods of exposure ($n=18$). Fluxes were set to be null when the TWAC was below the LQ.

- Water samples

For comparison purposes with the passive sampler data, daily average fluxes of pesticides ($FW_{pesticide}$) were calculated from water samples data using (Eq.7):

$$FW_{pesticide(i)} = \overline{Q_{samplingstation(i)}} \times \overline{C_{w(i)}}$$

(Eq. 7)

where $FW_{pesticide}$ is the average daily flux of analyte ($g day^{-1}$), $\overline{Q_{samplingstation}}$ is the average daily water flow ($L day^{-1}$), and $\overline{C_w}$ ($g L^{-1}$) is the mean of the concentrations measured in the two grab samples or composite samples taken during the period of exposure (i) of the corresponding POCIS. Values below the LQ were set to be null for the calculation of $\overline{C_w}$.

2.9. Meteorological data

Daily rainfall data were purchased from Meteo France, at the Lubersac station (n°19121002).

3. Results and discussion

3.1. Watershed hydrology

Daily rainfall and water flow measured on the watershed are presented in Fig 2. The total amount of precipitation was 616 mm (from January to September 2012), which is close to the normal values registered during the past 20 years. However, the winter season was very dry (106 mm, 62% less than the mean value) whereas spring was especially wet. 197 mm of rainfall were registered in April alone, which was almost three fold the mean value. The highest water flows were registered at the same period at the three sampling stations (at the beginning of May) and were directly related to this high rainfall volume. Wet conditions are known to favour both herbicide and fungicide use by farmers (to avoid crop diseases) and increased pesticide transfer via leaching and runoff. As a consequence, pesticide contamination of the rivers may be intensified at these times.

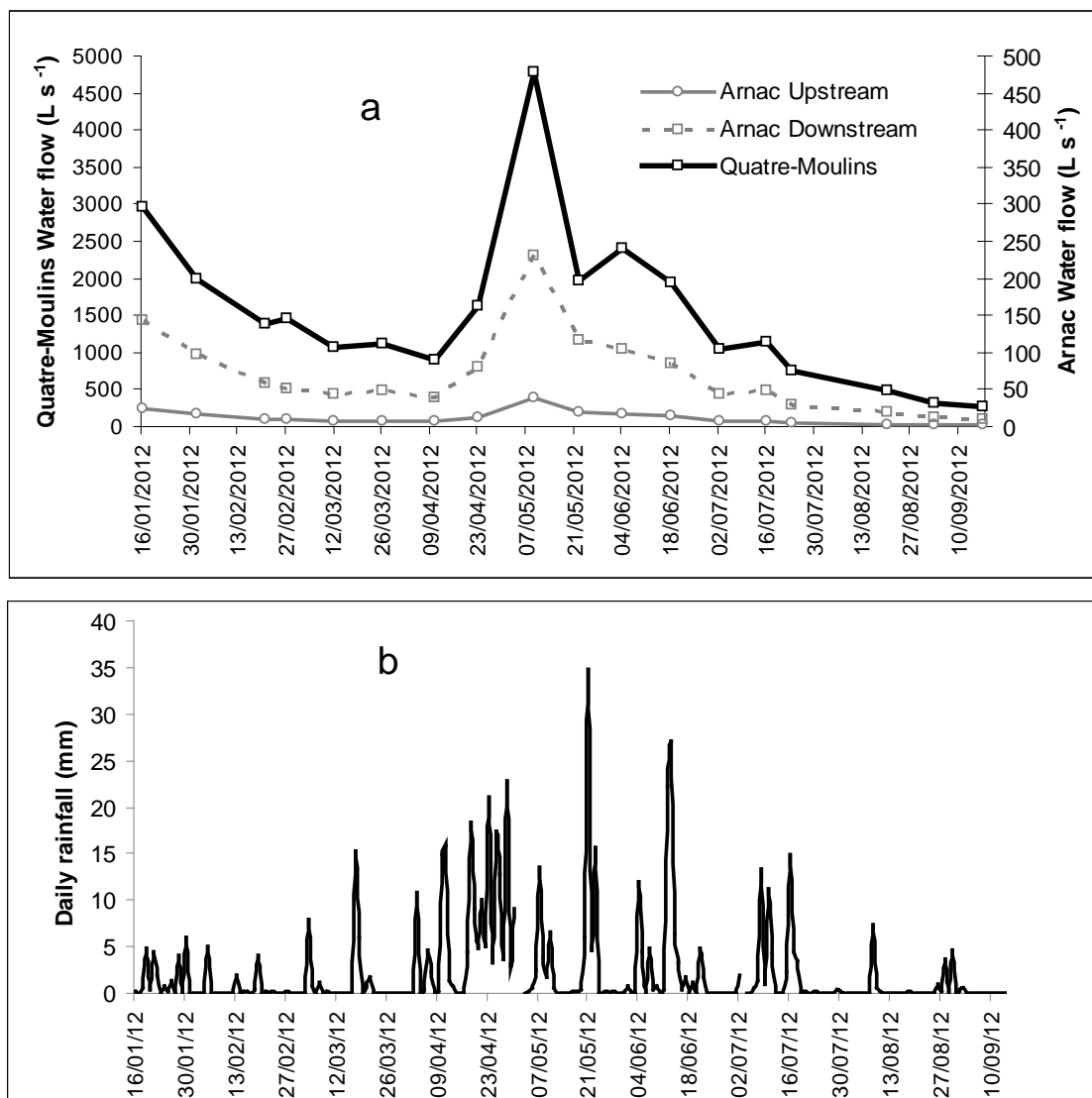


Fig 2 Water flow (L s⁻¹) (a) and daily rainfall (mm) (b) at the sampling sites from January to September

2012

3.2. Comparison of the POCIS and spot sampling strategies for pesticide concentration measurements

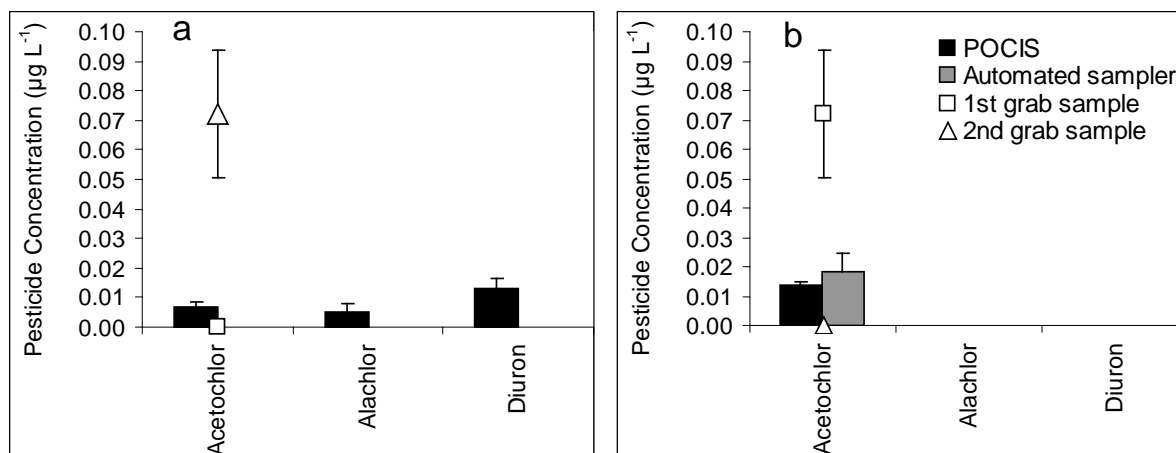


Fig 3 Pesticide concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$) measured with either the POCIS or grab or automated samples from May 9th to May 22nd (a) and from May 22nd to June 4th 2012 (b) at the Quatre-Moulins station

Pesticide concentrations measured with the POCIS and in grab and automated samples for two representative periods are reported in Fig 3. Composite sample concentrations were calculated as the mean of the concentrations measured in the two weekly samples collected with an automated sampler. These composite samples were collected during deployment of the corresponding POCIS. First and second grab samples were respectively recovered at deployment and retrieval of the corresponding POCIS. During the first period (Fig 3a), no pesticides were quantified in the composite samples whereas three different compounds were quantified with the POCIS (*i.e.* acetochlor, alachlor, diuron). The measured concentrations ranged from 0.005 to 0.013 $\mu\text{g L}^{-1}$ for alachlor and diuron respectively, which are below the quantification limit associated with water extracts (0.020 $\mu\text{g L}^{-1}$). This explains why these pesticides could not be quantified in the composite samples. In comparison, the analyte pre-concentration in the POCIS offers a limit of quantification 4 fold lower (0.005 $\mu\text{g L}^{-1}$), which permits the quantification of compounds at very low concentrations. Lissalde et al. (2011) also showed this advantage for the passive sampling of polar pesticides in a previous study comparing automated grab sample concentrations with POCIS measurements. The concentration in acetochlor measured in the second grab sample was almost seven fold higher than the concentration measured with the POCIS (Fig 3a). This spot sample may have been collected just at the peak of contamination so that a high concentration was measured, whereas the first spot sample may have been recovered before the peak resulting in no quantification of acetochlor. These results show the variability associated with spot sampling, and highlight the risk of missing contamination peaks that may be very short. Conversely, the POCIS tends to smooth the contamination curve by integrating both decreases and rises.

During the second period (Fig 3b), only acetochlor was quantified. The first grab sample in Fig 3b was collected on 22nd May and is thus the same as the second grab sample presented in (Fig 3a). The fact that acetochlor was not quantified in the grab sample taken on 4th June shows that the contamination peak lasted less than 14 days. Interestingly, there was no significant difference between the concentration measured in the automated sampler and in the POCIS, which shows the relative reliability of the POCIS data.

This result shows the usefulness of POCIS for monitoring water quality in mildly contaminated media, in which some compounds could not be quantified with traditional spot sampling. Indeed, very few compounds were quantified in the whole grab samples ($n=18$) (acetochlor, DEA, imidacloprid) and even less in the automated samples ($n=12$) (acetochlor only) (data not shown). Each one was quantified only once over the whole study period. On the contrary, seven molecules were quantified in the POCIS samples. To go further, the POCIS data were used to calculate frequencies of occurrence for each molecule and each sampling station.

3.3. Pesticide concentrations and frequencies of occurrence measured with POCIS

Here, the word “occurrence” means that the molecule was present in the POCIS. More precisely, the frequencies of occurrence (FO) of the molecules in the three sampling stations were calculated on the basis of the minimum amount of analyte that could be quantified in the POCIS sorbent (N_{POCIS}), which corresponds to the IQL. FOs were preferred to frequencies of quantification because, contrary to the LQ, the IQL does not depend on the R_s (sampling rate constant, which varies with environmental conditions and with the time of exposure). Data are reported in Fig 4.

Five pesticides and 2 metabolites were present in the Auvézère River at the Quatre-Moulins station. DEA, a metabolite of atrazine, was the compound most frequently present (FO = 90%), followed by acetochlor (FO = 33%). For other compounds, FOs were lower, less than 10%.

The maximum concentrations recorded for each compound over the entire study period ranged from 0.022 $\mu\text{g L}^{-1}$ for acetochlor to less than the LQ for DCPMU and metolachlor.

The Arnac stream was more contaminated than the Auvézère River. Seven pesticides and 3 metabolites were detected at the upstream station. The compounds most frequently present were DEA, atrazine and diuron with FOs ranging from 60 to 100 %. DEA was the most frequently detected compound (FO = 100%) and also the most concentrated with 0.047 $\mu\text{g L}^{-1}$ (sampling period from August 20th to September 3rd).

At the downstream station, 14 pesticides and 4 metabolites were detected. The most frequently detected compounds were the same as at the upstream station. However, the maximum concentration was recorded for simazine (0.125 $\mu\text{g L}^{-1}$, sampling period from September 3rd to September 17th). These results show that the downstream part of the Arnac River was more contaminated than the upstream part both in terms of number of compounds present and in terms of maximum concentrations recorded. However, some molecules were detected at the upstream station and were not recovered downstream (*i.e.* metoxuron and carbendazim). This could be due to degradation of the molecules between the two sampling stations (metoxuron is classified as very instable in water (Table 1), and / or to a dilution effect, as water flow was almost twice as fast at the downstream station (Fig 2). Sorption processes on sediments and suspended matter could also be involved: metoxuron and carbendazim have a slight tendency to adsorb on soil particles as their sorption coefficients (K_{oc}) are 120 and 227 L kg^{-1} , respectively (Table 1). On the contrary, some compounds were detected only at the downstream station. Their presence could be due to (i) application to the agricultural parcels bordering the stream, (ii) contribution from the two small streams that flow into the Arnac stream just between the two sampling stations (Fig 1).

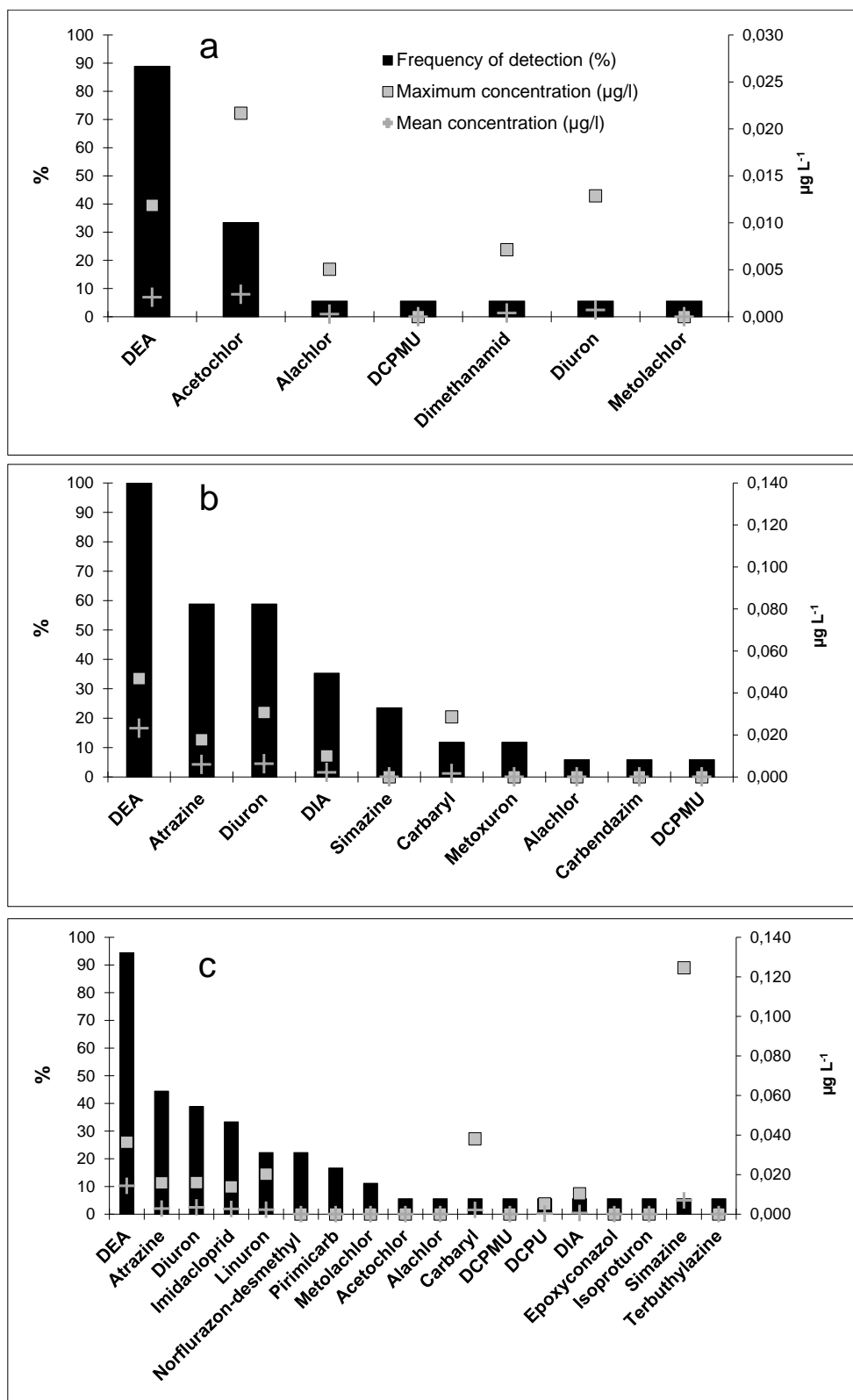


Fig 4 Frequencies of detection, average and maximum concentration measured with POCIS at Quatre-Moulins station (a), Arnac upstream station (b) and Arnac downstream station (c) from January to September 2012 (n=18).

3.4. Comparison of the POCIS and spot sampling strategies for pesticides flux calculation

Pesticide fluxes were calculated from the grab and composite sample data (Eq 7) and from the POCIS data (Eq 6) in order to compare the three sampling strategies. Results are listed in Table 2 and dates correspond to the retrieval of the corresponding POCIS. We hypothesized that the composite sample data were the most reliable because (i) they are not impacted by environmental variations as it is the case for POCIS concentrations and (ii) the temporal representativeness is better with hourly composite water samples than with bimonthly grab samples. On the 9th May and 18th June, the calculation of fluxes for acetochlor, DEA and dimethanamid was possible only with the passive sampling strategy. As previously noted in section 3.2, this result is directly linked to the ability of the POCIS to detect trace levels of compounds, which can not be quantified in water samples. The fluxes calculated on the 22nd May and 4th June are related to the concentration data presented in Fig 3. The high concentrations of acetochlor measured in the grab samples (Fig 3) led to high flux estimates, but an overestimation by a factor of 3 to 5 is likely, taking the composite sample value as a reference. This result shows that the bimonthly grab sampling strategy fails to give reliable data and is not suitable for flux calculation purposes, particularly in this context of low contamination levels. On the contrary, the flux calculated with the POCIS data for acetochlor on the 4th June is very close to the reference (2.9 and 2.8 g day⁻¹ respectively).

Table 2 Pesticide daily fluxes calculated in the Auvézère River from May to June 2012

		Average daily flux (g day ⁻¹)				
		Acetochlor	Alachlor	DEA	Dimethanamid	Diuron
09/05/2012	Grab sample	-	-	-	-	-
	Composite sample	-	-	-	-	-
	POCIS	-	-	2.7	-	-
22/05/2012	Grab sample	6.1	-	-	-	-
	Composite sample	-	-	-	-	-
	POCIS	1.2	0.9	-	-	2.2
04/06/2012	Grab sample	7.5	-	-	-	-
	Composite sample	2.8	-	-	-	-
	POCIS	2.9	-	-	-	-
18/06/2012	Grab sample	-	-	-	-	-
	Composite sample	-	-	-	-	-
	POCIS	3.6	-	1.1	1.2	-

To our knowledge, POCIS concentrations have never been used for flux calculations. Our results show that this technique could be an advantageous alternative to the spot sampling strategy, making flux calculations possible for low concentration compounds while reducing the number of samples. It should be pointed out that the TWAC measured with POCIS (and therefore the calculated fluxes) may be over or underestimated by a factor of 2 because of varying environmental conditions affecting the sampling rate constants (Eq 1). It is also important to be aware that the POCIS (and passive samplers in general) have a latency period going from few hours to one or several days (Mazzella et al. 2008). This means that very fleeting peaks of contamination (typical for little watersheds) could be not integrated. However, Rabiet et al. (2010), showed in a recent study that monthly fluxes of diuron calculated with weekly grab samples could lead to underestimation by a factor of 5 (when compared to composite weekly sampling results taken as a reference value). This underestimation is essentially due to the lack of representativeness of the grab sampling strategy in which most flood events are not accounted for. Therefore, although the accuracy of the POCIS measurement is only about 50% or 100%, the fluxes calculated with the TWAC should still be more reliable than those calculated with grab samples taken once a month as is generally the case in regulatory monitoring programmes. According to Harman et al, (2012) and Morin et al, (2012), the variation of R_s constants with environmental conditions are generally less than two fold. Therefore, a confidence interval taking into account the maximum variation of the R_s could be calculated

by dividing, then multiplying the POCIS TWAC by a factor of 2 in the calculation of fluxes. The minimum and maximum fluxes generated this way would give an estimate of the range of possible flux value.

3.5. Interpretation of the fluxes estimated with the POCIS

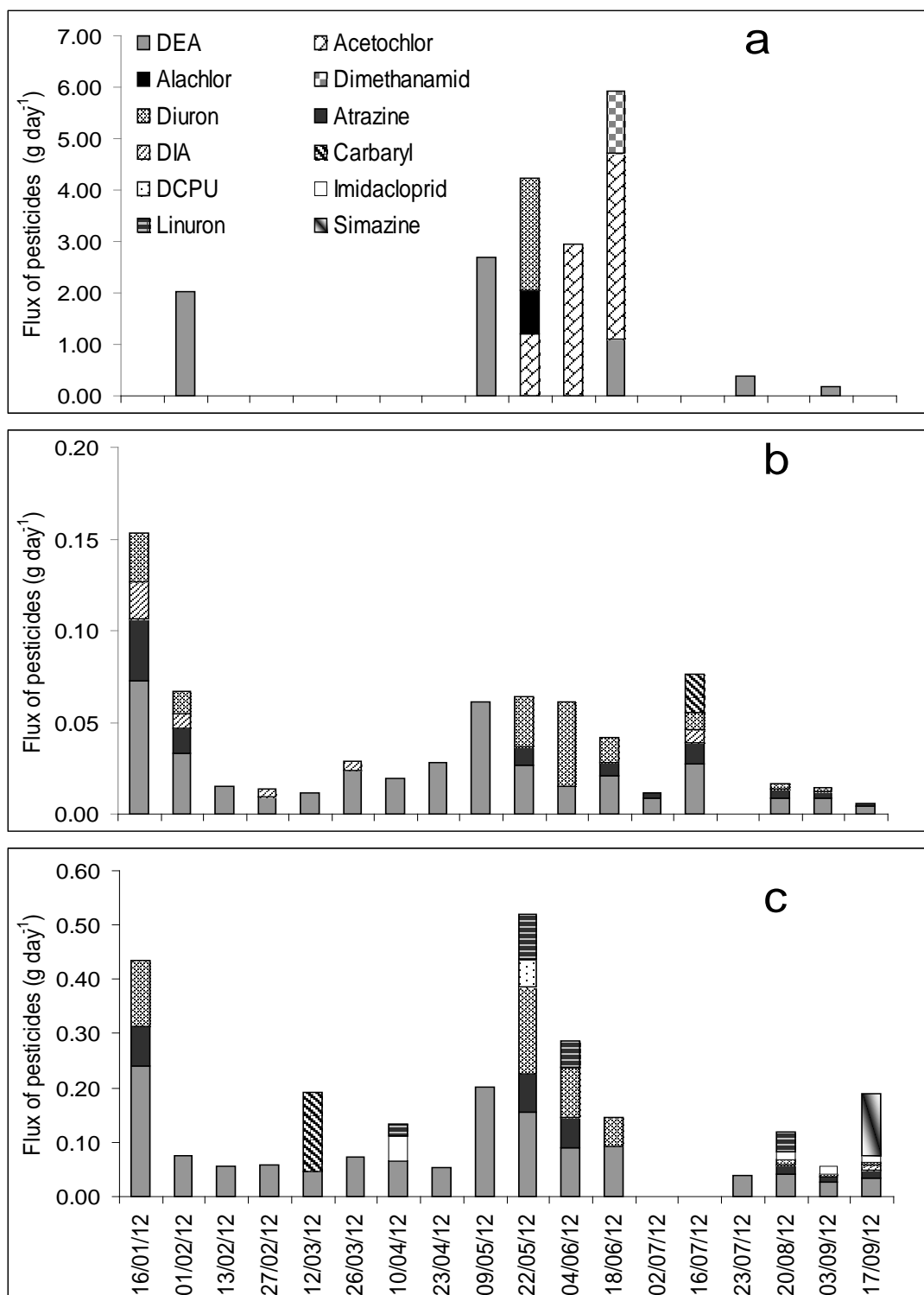


Fig 5 Fluxes of pesticides calculated at Quatre-Moulins station (a), Arnac upstream station (b) and Arnac downstream station (c) from January to September 2012.

Since previous results showed that POCIS had a lower limit of detection compared to spot samples, daily average fluxes of pesticides were estimated using the semi-quantitative TWACs (dissolved fraction) determined with POCIS during the exposure period (Eq 6).

Five compounds were quantified in the Auvézère river at the Quatre-Moulins station (Fig 5a). Diuron, alachlor and dimethanamid were quantified only once (between May and June), with fluxes of about 2.2 g day^{-1} , 0.9 g day^{-1} and 1.2 g day^{-1} respectively. The highest flux of acetochlor was also recorded during this period (3.6 g day^{-1}). DEA appeared several times during the study period, with fluxes varying from 0 to 2.7 g day^{-1} .

Nine compounds were quantified in the Arnac stream. The downstream part (Fig 5c) was more contaminated than the upstream (Fig 5b) both in terms of number of compounds (5 at the upstream station versus 9 at the downstream) and in terms of intensity of the fluxes. The maximum fluxes calculated for DEA and diuron were indeed three fold higher downstream than upstream.

For most compounds, the highest fluxes were recorded during spring (carbaryl, diuron, linuron, DCPU), but for atrazine and its metabolites (DEA and DIA), the highest fluxes were measured at the beginning of winter.

Most pesticides quantified at the three sampling stations are banned in France, except acetochlor, imidacloprid, dimethanamid and linuron. Acetochlor, dimethanamid and imidacloprid are used for herbicide and insecticide treatments of maize and orchards, respectively. These crops are very common in the studied area and the peaks of contamination coincide well with the application periods of these products. So the presence of these compounds in the river could be related to recent applications on crops and transport via leaching (Rabiet et al. 2010). Conversely, the crops on which linuron is authorized are not very common in the watershed. Its presence in the Arnac stream may be due to domestic uses, for example on carrot or celery plants in vegetable gardens. Other compounds (atrazine, diuron, carbaryl) have been banned in France for many years (Table 1) so it is unlikely that their presence in the river is due to recent application. Atrazine and diuron show very low degradation in water (Table 1), resulting in possible accumulation in aquifers. Landry et al. (2006) and Morvan et al. (2006) observed that atrazine was still systematically quantified at the outlet of a spring draining an agricultural watershed five years after application ended, with concentrations up to $0.43 \mu\text{g L}^{-1}$. Similar studies conducted on diuron (Goody et al. 2002; Landry et al. 2006) clearly showed that it has potential to accumulate in aquifers. So these pesticides may come from groundwater stocks. On the contrary, carbaryl degrades rapidly in water but has a moderate tendency to adsorb on soil particles (Table 1). In a previous study conducted on agricultural soil, Ahmad et al, (2004) showed that 50% of the total carbaryl in soil was not bioavailable and therefore was not degraded by soil organisms. So the presence of carbaryl in the stream may be due to slow desorption of the fraction accumulated in soil.

Except in winter, the increases in pesticide fluxes for all compounds were during rainy periods and were related to high water flow (Fig 2). The level of rainfall was quite low in January when the highest peaks of atrazine, its metabolites and diuron occurred. However, December 2011 was extremely wet (about 150 mm of rainfalls), so this high flux might have been a consequence of a higher peak that occurred in December.

To go further, the specific input from the upstream and the downstream parts of the Arnac stream, and their contribution to the Auvézère contamination were assessed. This part of the study aimed to exemplify possible applications of the passive sampling strategy. Although the data obtained with the POCIS are only semi-quantitative, they could offer valuable information about major sources of contamination in a watershed.

The surface of the Arnac's downstream watershed (9 km^2) is very much higher than the surface of the upstream watershed (1.5 km^2). To overcome the influence of this parameter and to access the specific contribution of the downstream watershed to the global contamination of the river, the pesticide fluxes (Eq 6) were weighted with the surface of each watershed. More precisely, the surface of the upstream watershed was subtracted from the surface of the downstream watershed and, in the same way, the upstream pesticide fluxes were subtracted from the downstream fluxes. The sum of the weighted fluxes was then calculated for each molecule over the entire study period. Data are reported in Fig 6.

Atrazine, its metabolites DEA and DIA, and diuron mainly came from the upstream part of the river. This tends to confirm that these molecules were partly driven to the water body via groundwater.

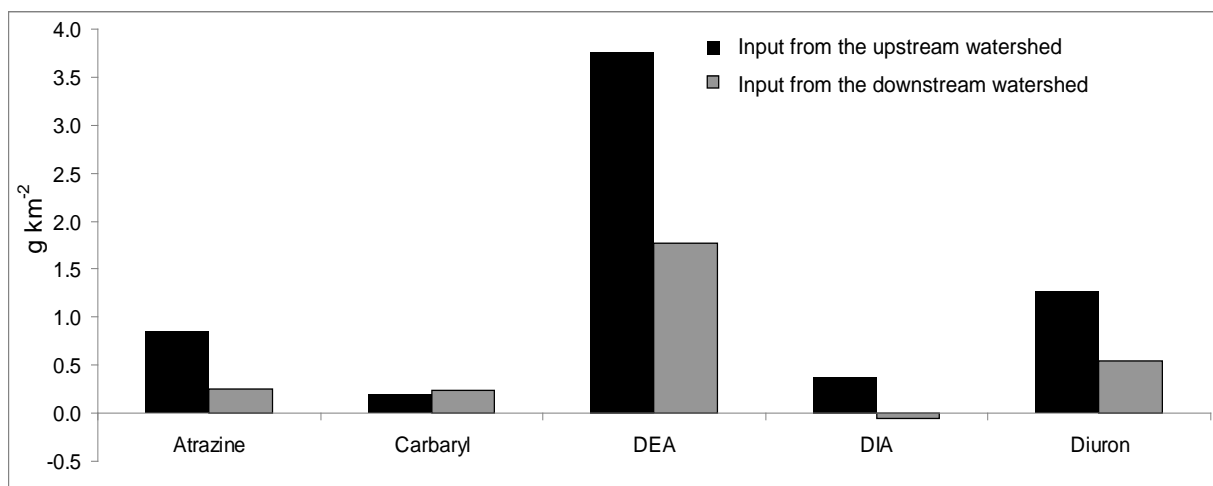


Fig 6 Total masses of pesticides loaded in the Arnac River (from January to September 2012) divided by the watershed (downstream and upstream) surface areas.

The main objective of the Arnac River monitoring was to assess its contribution to the Auvézère contamination. To do this, total masses of pesticides flowing in the two rivers (Auvézère at the Quatre-Moulins station and the Arnac at the downstream station) were calculated by adding the fluxes recorded during the entire study period. For this purpose, fluxes were not weighted with the watershed surface areas. DEA and diuron were the only compounds quantified both in the Auvézère and Arnac Rivers, so the percentage contribution could be calculated only for these two molecules. We hypothesized that there was no degradation and no addition of the molecules between the Quatre-Moulins sampling station and the Arnac downstream sampling station. Data are reported in Table 3.

Table 3 Contribution of the Arnac River to the total pesticide contamination of the Auvézère River.

	Auvézère (Quatre-Moulins station)	Arnac (downstream station)	
Watershed surface area (km ²)	90.2	9.0	Contribution of the Arnac River(%)
Total mass of pesticides (g)			
DEA	96	18	
Diuron	28	6	18

The contribution of the Arnac River to the Auvézère's contamination was very similar for DEA and diuron (16 and 18 %, respectively). Taking into account the fact that the Arnac's watershed represents less than 10 % of the surface of the Auvézère watershed, we can say that the Arnac contribution was more than 1.5 fold higher than expected. This result may indicate that the sources of pesticide contamination were not homogeneously distributed on the watershed.

4. Conclusion

The main conclusion of this study is that passive sampling is an efficient way to improve the representativeness of pesticide monitoring data. POCIS was shown to be a very useful tool to monitor pesticide concentrations in low contamination contexts. Indeed, the passive sampler gave better results in terms of limits of quantification and frequencies of occurrence compared to spot sampling. In the Quatre-Moulins station, three pesticides were quantified with POCIS during spring, whereas only acetochlor was measured in grab samples. DEA was the most frequently measured compound in the studied watershed with almost 100% occurrence. Although the data are semi-quantitative, the ability of POCIS to detect many compounds at trace levels made the calculation of pesticide fluxes in the Auvézère River possible even when concentrations were

too low to be quantified in composite water samples. Additionally, the technical constraints associated with automated sampler maintenance (necessity for electricity, protection against potential vandalism, possible degradation of analytes in the bottle...) can be easily avoided with the use of POCIS. This feature can be useful for the monitoring of several sampling stations in the same or different watersheds, especially in remote areas, etc. Using passive sampler data to assess the specific input from small watersheds and determine their contribution to the contamination of the main river is very original and has never before been implemented. Used with several passive samplers dedicated to different types of compounds, such as semi-permeable membrane devices or Chemcatcher® for hydrophobic molecules, this strategy could permit targeting areas with higher contamination contributions. Flux information could benefit regulatory investigative and operational monitoring network, resulting in better understanding of the global contamination of a watershed, and in the implementation of more accurate remediation strategies.

5. Acknowledgments

This study was financed by the French Water Agency Adour Garonne and the Région Limousin. Authors would like to thank Aurélie Moreira, Patrice Fondanèche, Julie Bonafos, Emma Bourjas and Chloé Nicolas for technical and field assistance and Katherine Flynn for english revision.

6. References

- 2000/60/EC (2000) Directive 2000/60/EC of The European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. . OJ L 327, 22.12.2000:1-73
- 2008/105/EC (2008) 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy. OJ L 348 24.12.2008:84-97
- Ahmad R, Kookana RS, Megharaj M, Alston AM (2004) Aging reduces the bioavailability of even a weakly sorbed pesticide (carbaryl) in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23 (9):2084-2089. doi:10.1897/03-569
- Allan IJ, Knutsson J, Guigues N, Mills GA, Fouillac AM, Greenwood R (2007) Evaluation of the Chemcatcher and DGT passive samplers for monitoring metals with highly fluctuating water concentrations. *Journal of Environmental Monitoring* 9 (7):672-681. doi:10.1039/b701616f
- Alvarez DA, Petty JD, Huckins JN, Jones-Lepp TL, Getting DT, Goddard JP, Manahan SE (2004) Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23 (7):1640-1648. doi:10.1897/03-603
- DeLorenzo ME, Scott GI, Ross PE (2001) Toxicity of pesticides to aquatic microorganisms: A review. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20 (1):84-98. doi:10.1002/etc.5620200108
- 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 (24):13344-13353. doi:10.1021/es3035279
- Goody DC, Chilton PJ, Harrison I (2002) A field study to assess the degradation and transport of diuron and its metabolites in a calcareous soil. *Science of the Total Environment* 297 (1-3):67-83. doi:10.1016/s0048-9697(02)00079-7
- Harman C, Allan IJ, Vermeirssen ELM (2012) Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler-a critical review. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31 (12):2724-2738
- Harman C, Tollefsen KE, Bøyum O, Thomas K, Grung M (2008) Uptake rates of alkylphenols, PAHs and carbazoles in semipermeable membrane devices (SPMDs) and polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere* 72 (10):1510-1516
- Huckins JN, Manuweera GK, Petty JD, Mackay D, Lebo JA (1993) LIPID-CONTAINING SEMIPERMEABLE-MEMBRANE DEVICES FOR MONITORING ORGANIC CONTAMINANTS IN WATER. *Environmental Science & Technology* 27 (12):2489-2496. doi:10.1021/es00048a028

- Jaward FM, Farrar NJ, Harner T, Sweetman AJ, Jones KC (2004) Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and organochlorine pesticides across Europe. *Environmental Science & Technology* 38 (1):34-41. doi:10.1021/es034705n
- Landry D, Dousset S, Andreux F (2006) Leaching of oryzalin and diuron through undisturbed vineyard soil columns under outdoor conditions. *Chemosphere* 62 (10):1736-1747. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.06.024
- Lennartz B, Louchart X, Voltz M, Andrieux P (1997) Diuron and simazine losses to runoff water in Mediterranean vineyards. *Journal of Environmental Quality* 26 (6):1493-1502
- Li H, Vermeirssen EL, Helm PA, Metcalfe CD (2010) Controlled field evaluation of water flow rate effects on sampling polar organic compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29 (11):2461-2469
- 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 (11):1492-1502. doi:10.1016/j.chroma.2011.01.040
- Loos R, Gawlik BM, Locoro G, Rimaviciute E, Contini S, Bidoglio G (2009) EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution* 157 (2):561-568. doi:10.1016/j.envpol.2008.09.020
- Louchart X, Voltz M, Andrieux P, Moussa R (2001) Herbicide transport to surface waters at field and watershed scales in a Mediterranean vineyard area. *Journal of Environmental Quality* 30 (3):982-991
- Mason CF, Underwood GJC, Baker NR, Davey PA, Davidson I, Hanlon G, Long SP, Oxborough K, Paterson DM, Watson A (2003) The role of herbicides in the erosion of salt marshes in eastern England. *Environmental Pollution* 122 (1):41-49. doi:10.1016/s0269-7491(02)00284-1
- Mazzella N, Debenest T, Delmas F (2008) Comparison between the polar organic chemical integrative sampler and the solid-phase extraction for estimating herbicide time-weighted average concentrations during a microcosm experiment. *Chemosphere* 73 (4):545-550. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.06.009
- Mazzella N, Dubernet JF, 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.
- Morin N, Miège C, Coquery M, Randon J (2012) Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* (0)
- Morvan X, Mouvet C, Baran N, Gutierrez A (2006) Pesticides in the groundwater of a spring draining a sandy aquifer: Temporal variability of concentrations and fluxes. *Journal of Contaminant Hydrology* 87 (3-4):176-190. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2006.05.003
- Rabiet M, Margoum C, Gouy V, Carluer N, Coquery M (2010) Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment – Effect of sampling frequency. *Environmental Pollution* 158 (3):737-748. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2009.10.014
- Solomon KR, Baker DB, Richards RP, Dixon DR, Klaine SJ, LaPoint TW, Kendall RJ, Weisskopf CP, Giddings JM, Giesy JP, Hall LW, Williams WM (1996) Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15 (1):31-74. doi:10.1897/1551-5028(1996)015<0031:eraoai>2.3.co;2
- Stuer-Lauridsen F (2005) Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. *Environmental Pollution* 136 (3):503-524. doi:10.1016/j.envpol.2005.12.004
- Taghavi L, Merlina G, Probst JL (2011) The role of storm flows in concentration of pesticides associated with particulate and dissolved fractions as a threat to aquatic ecosystems Case study: the agricultural

watershed of Save river (Southwest of France). Knowledge and Management of Aquatic Ecosystems (400). doi:06

10.1051/kmae/2011002

Togola A, Budzinski H (2007) Development of polar organic integrative samplers for analysis of pharmaceuticals in aquatic systems. Analytical Chemistry 79 (17):6734-6741

Vrana B, Mills GA, Allan IJ, Dominiak E, Svensson K, Knutsson J, Morrison G, Greenwood R (2005) Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. Trac-Trends in Analytical Chemistry 24 (10):845-868. doi:10.1016/j.trac.2005.06.006

5.3 Conclusion partielle

La mise en œuvre du POCIS dans un environnement présentant une forte contamination en pesticides a permis de mettre en évidence l'utilité du dispositif pour la détection de pics imprévisibles survenant lors d'épisodes de crue, l'identification des périodes les plus à risques et la détermination géographique des zones les plus impactées par la pollution. Les avantages du POCIS par rapport aux prélèvements ponctuels pourraient également s'avérer utiles pour l'étude d'environnement moins contaminés. La Directive Cadre sur l'Eau impose que des mesures correctives (bandes enherbées, incitations au désherbage manuel, etc.) soient mises en œuvre lorsque des substances prioritaires sont présentes dans les cours d'eau. Le meilleur moyen de mesurer l'efficacité de ces actions consiste à étudier les flux, qui prennent en compte non seulement la concentration, mais aussi le débit du cours d'eau. Or, dans le cas d'environnement peu contaminés présentant un fort débit, il peut être difficile de quantifier certains polluants faiblement concentrés, alors même que les flux peuvent être très élevés. L'applicabilité du POCIS pour la surveillance des flux de pesticides a été évaluée sur le bassin versant de l'Auvézère. Les résultats de cette étude ont montré que l'outil offre non seulement une meilleure sensibilité (les composés présents en très faible concentration sont détectés et quantifiés plus souvent), mais également un gain de représentativité temporelle, par rapport aux mesures classiques reposant sur un échantillonnage ponctuel. Ces caractéristiques ont permis l'estimation de flux pour des composés qui n'étaient pas détectés dans les échantillons d'eau.

Ainsi, la mise en œuvre du POCIS en conditions réelles, sur des bassins versants très différents a livré des résultats qui laissent envisager une possible utilisation de l'outil pour le contrôle de la qualité des cours d'eau. Il a été démontré que le POCIS peut être adapté aux trois volets de la DCE, à savoir le contrôle de surveillance, le contrôle opérationnel et le contrôle d'enquête.

Conclusion générale et perspectives

Au cours des dernières décennies, les échantillonneurs passifs sont apparus comme un moyen de résoudre certaines des contraintes liées à l'échantillonnage ponctuel. Leurs performances en termes de sensibilité (baisse des limites de détection) et de représentativité temporelle (obtention d'une concentration moyenne pondérée dans le temps) en font un outil de choix pour l'analyse des contaminants en général, et des pesticides en particulier, dans les milieux aquatiques. Toutefois, la méconnaissance de certaines caractéristiques et processus entourant l'échantillonnage passif restreint aujourd'hui l'utilisation de tels outils dans les réseaux de surveillance réglementaires.

L'objectif principal de cette thèse était donc de définir le domaine d'application des échantillonneurs passifs POCIS, Chemcatchers et DGT, et de vérifier leur validité pour la surveillance réglementaire de la qualité de l'eau. Pour cela, les principaux verrous scientifiques et techniques empêchant l'utilisation à large échelle de ces outils ont été étudiés.

L'une des grandes questions attachée à l'échantillonnage passif est celle de la calibration des outils. Cette étape, souvent longue et coûteuse ne peut être réalisée systématiquement dans un contexte d'analyses de routine. Il serait donc nécessaire d'établir des tables de R_s , contenant des valeurs de référence pour chaque molécule, en précisant à la fois les conditions dans lesquelles ces valeurs ont été acquises, et les conditions environnementales pour lesquelles elles s'appliquent. Les laboratoires prestataires pourraient alors sélectionner dans ces tables des valeurs de R_s représentatives du milieu étudié, en tenant compte de l'incertitude associée. Par ailleurs, la construction de ces tables nécessite d'harmoniser au niveau européen les conditions d'étalonnage des échantillonneurs passifs. En effet, les données de calibration actuellement disponibles, bien que nombreuses, ont été acquises dans des conditions différentes et sont donc très hétérogènes.

Néanmoins, en l'état actuel de nos connaissances, une nouvelles calibration des outils demeurera indispensable lorsque de nouvelles molécules devront être ajoutées au réseau de surveillance. En effet, les résultats acquis au cours de ces travaux montrent que l'étalonnage en laboratoire des échantillonneurs passifs POCIS et Chemcatcher reste une étape clé, nécessaire à leur utilisation ultérieure sur le terrain, car il n'est pour le moment pas possible de prédire le R_s d'une molécule à partir de ses propriétés physico-chimiques, ou à partir des R_s obtenus pour des molécules appartenant à la même famille. La question de la modélisation des R_s a été très peu abordée dans le cas du POCIS. Ibrahim et al. (2013) ont montré que 13 pesticides appartenant à différentes familles mais possédant un $\log K_{ow}$ compris entre 2 et 4 présentaient des R_s très similaires, le pourcentage du coefficient de variation de la moyenne étant inférieur à 20 %. Ils ont alors suggéré d'utiliser une unique valeur moyenne de R_s pour tous les composés correspondant à cette gamme

d'hydrophobicité. Toutefois, des résultats contraires ont été reportés par d'autres auteurs, Li et al. (2010) ayant obtenu une relation linéaire entre le R_s et le $\log K_{ow}$, tandis que MacLeod et al. (2007) ont signalé une absence de relation entre ces deux paramètres.

Dans le cas du Chemcatcher, il a été démontré au cours de ces travaux que les relations empiriques existantes, utilisées pour prédire les constantes cinétiques d'accumulation à partir des propriétés physico-chimiques des composés sont perfectibles. En effet, le modèle développé par Vrana et al. (2007) pour les HAP et basé uniquement sur l'hydrophobicité n'est pas valide pour d'autres familles de molécules tels que les pesticides et les PCB. De même, le modèle proposé au terme de ce travail de thèse, qui prend en compte de multiples paramètres tels que le volume molaire, la densité ou la surface des molécules, n'a été ajusté que pour des pesticides. Ces résultats ont mis en lumière l'influence de certains paramètres, jusqu'ici négligés, dans les échanges cinétiques. Les mécanismes d'accumulation des pesticides dans l'échantillonneur pourraient donc s'avérer beaucoup plus complexes qu'attendu.

Un effort particulier avait été engagé afin de définir l'influence des conditions environnementales sur les données délivrées par les systèmes passifs. Cette question était cruciale car elle conditionne en grande partie la fiabilité et la justesse des concentrations mesurées.

Dans le cas du POCIS, deux méthodes de correction du biais lié à la variation des conditions d'exposition ont été évaluées. Les résultats concernant l'approche PRC sont mitigés car le nombre de données disponibles est relativement faible. Par conséquent de nombreuses questions subsistent encore sur le caractère opérationnel de cette méthode de correction. La démarche consistant à étalonner l'outil directement dans le cours d'eau (*in situ*), a démontré une bonne efficacité pour améliorer la justesse du POCIS. Nos résultats suggèrent qu'une calibration en microcosme et en conditions contrôlées ne peut suffire à obtenir des constantes cinétiques suffisamment représentatives du milieu étudié, même si les paramètres fixés (vitesse du courant et température notamment) sont proches de ceux de l'environnement étudié. Ce résultat implique que l'utilisation de tables de référence évoquée précédemment, nécessitera de disposer d'un jeu de données suffisamment large pour pouvoir sélectionner le R_s le plus adéquat pour le milieu étudié, mais aussi que l'incertitude globale associée à l'emploi de ces valeurs ne sera probablement pas négligeable et devra être renseignée.

L'approche PRC n'ayant pas donné de résultats totalement satisfaisants, et l'étalonnage *in situ* étant impossible à mettre en œuvre dans le cadre de la surveillance de routine, la question de

l'incertitude globale associée à la mesure des échantillonneurs passifs devenait primordiale. Cette difficulté a pu être résolue grâce à la définition d'un intervalle de confiance qui prend en compte le biais lié aux conditions environnementales, et qui intègre les variations maximales attendues pour les températures et les vitesses de courant rencontrées dans le milieu naturel. Cette solution permet de donner à la mesure POCIS un caractère semi-quantitatif utilisable dans un contexte opérationnel et réglementaire. De plus, il a été démontré que le POCIS échantillonne uniquement la fraction dissoute des contaminants, nous permet de conclure que le dispositif pourrait être appliqué de façon fiable pour la surveillance des milieux aquatiques dans le cadre de la DCE. Une procédure standard a été proposée dans ce sens.

Dans le cas du DGT, les principales sources d'imprécisions résidaient en premier lieu dans la détermination d'une limite de quantification appropriée, qui dépend en grande partie de la pureté des blancs analytiques. En second lieu, l'influence du choix du coefficient de diffusion (extrait de la littérature ou déterminé expérimentalement), l'effet du (bio)fouling et le caractère négligeable (ou non) de la couche limite de diffusion entourant l'échantillonneur ont été abordés. Il a été conclu que le choix de paramètres standards pouvait faciliter l'utilisation du DGT dans un contexte réglementaire. Ainsi, l'utilisation de coefficients de diffusion issus de la littérature et ne tenant pas compte du (bio)fouling est valable pour des cas favorables (biofouling limité). Par ailleurs, la couche limite de diffusion pourrait être négligée, mais dans ce cas, des variations de concentrations inférieure à un facteur deux devraient être interprétées avec précaution.

La dernière étape de cette étude a consisté à mettre en pratique les développements et les connaissances précédemment acquises pour la mise en œuvre de l'échantillonneur POCIS sur le terrain, et l'étude de la contamination en pesticides des bassins versants du Trec et de l'Auvézère. Ces deux bassins présentaient des contextes pédoclimatiques et des niveaux de pression très différents.

La mise en œuvre du POCIS dans un environnement présentant une forte contamination en pesticides a permis de mettre en évidence l'utilité du dispositif pour la détection de pics de contamination survenant lors d'épisodes de crue par exemple, l'identification des périodes les plus à risques et la détermination géographique des zones les plus impactées par la pollution. Les performances du POCIS en termes de limites de quantification pourraient également s'avérer utiles pour l'étude d'environnements moins contaminés. L'applicabilité du POCIS pour la surveillance des flux de pesticides a été évaluée sur le bassin versant de l'Auvézère. Les résultats de cette étude ont montré que l'outil offre non seulement une meilleure sensibilité (les composés présents en très

faible concentration sont détectés et quantifiés plus souvent), mais également un gain de représentativité temporelle, par rapport aux mesures classiques reposant sur un échantillonnage ponctuel.

Au terme de ce travail de thèse, il a été démontré que le POCIS peut être adapté aux trois volets de la DCE, à savoir le contrôle de surveillance, le contrôle opérationnel et le contrôle d'enquête. Les concentrations moyennes obtenues cadrent parfaitement avec la notion de NQE-MA, contrairement aux moyennes calculées sur la base de prélèvements ponctuels mensuels ou trimestriels. Toutefois, l'association des échantillonneurs passifs et des prélèvements ponctuels classiques reste nécessaire pour la comparaison avec les NQE exprimées en « concentration maximale admissible », puisque le caractère intégratif de ces outils ne permet pas d'avoir accès à la dynamique des contaminants dans l'eau (fréquence, durée et intensité des pics individuels).

Le Chemcatcher devra être testé plus largement et en conditions réelles afin de conclure sur son applicabilité dans les réseaux de surveillance.

Enfin l'outil DGT semble être l'échantillonneur le plus abouti. L'influence des conditions environnementale sur la mesure est réelle, mais limitée, et la question de la fraction échantillonnée est aujourd'hui bien documentée. Le DGT est donc aujourd'hui l'échantillonneur passif le plus opérationnel pour une utilisation en routine.

Perspectives

Dans l'avenir, un effort particulier devra être engagé afin de mieux comprendre les mécanismes à l'œuvre dans le fonctionnement du POCIS. Les interactions entre les analytes et la phase réceptrice, ainsi qu'avec la membrane devront être analysées dans le détail, afin de comprendre pourquoi certaines molécules peuvent désorber, tandis que d'autres sont retenues de façon irréversible. Tant que ces questions ne seront pas résolues, l'usage de la démarche PRC sera limité dans le cas du POCIS. Les phénomènes d'accumulation biphasique ont été attribués en partie à la diffusion différenciée des analytes, d'abord *via* la macroporosité (transfert rapide), puis la microporosité (transfert plus lent) de la phase Oasis HLB, conditionnée sous forme de poudre. Cet adsorbant existant aussi sous forme de disque, il pourrait s'avérer intéressant de modifier la configuration du POCIS dans ce sens, afin de limiter l'influence de la taille des pores sur l'accumulation. Par ailleurs, l'utilisation d'un adsorbant sous forme de disque, plutôt que sous forme de particules permettrait de s'affranchir de la présence de la membrane. Ainsi, il pourrait être envisagé d'exposer simultanément des POCIS « nus » et des POCIS avec membrane afin de mieux

évaluer le rôle de celle-ci sur l'accumulation. Ceci n'a pu être fait que pour des Chemcatcher polaires (Vermeirssen et al., 2012), tous les autres échantillonneurs passifs incluant une phase réceptrice sous forme de particules, ou sous forme liquide, ce qui rend la membrane indispensable.

Ces questions se posent aussi dans le cas du Chemcatcher apolaire. Les modèles d'accumulation fondés uniquement sur l'hydrophobicité des composés s'étant révélés incomplets, il s'avère aujourd'hui nécessaire d'identifier l'ensemble des paramètres impliqués dans les échanges cinétiques au sein de l'outil. Quelques pistes ont été avancées au terme de ces travaux (volume molaire, densité, surface) mais des recherches supplémentaires sont nécessaires. Par ailleurs, il serait intéressant de vérifier la validité du modèle proposé pour les pesticides sur le terrain.

La question de la correction du biais lié aux variations des conditions environnementales reste posée. Réduire l'incertitude associée aux données issues de l'échantillonnage passif est un enjeu majeur car un intervalle de confiance réduit permettrait de suivre plus finement les variations de tendance (et donc de conclure de manière plus fiable sur l'efficacité des plans de gestion), et limiterait le nombre de situations d'indécision, pour lesquelles le statut « bon » ou « mauvais » état de la masse d'eau ne peut pas être défini. La question de la réduction de l'incertitude globale pourrait être en partie solutionnée en exposant simultanément les POCIS ou les Chemcatcher avec des échantillonneurs pour lesquels la démarche PRC a été validée (SPMDs par exemple) (Shaw et al., 2009; Harman et al., 2011a). Cette approche mériterait d'être plus largement testée sur le terrain. O'Brien et al., (2012) ont proposé de coupler le déploiement d'échantillonneurs passifs de type SPMD avec des contrôleurs de débit passifs (« passive flow monitor » ou PFM). Une relation liant les R_s au débit est alors obtenue, ce qui permet de déduire la valeur du R_s *in situ* à partir des conditions hydrodynamiques régnant dans le milieu. Pour le moment, cette approche a été très peu appliquée.

Une autre piste étudiée consiste à s'inspirer de l'échantillonneur DGT, en insérant un gel de diffusion entre la membrane et la phase réceptrice (Fauvelle, 2012), limitant ainsi l'influence de la vitesse du courant (au moins dans les milieux faiblement agités). Toutefois, comme fait au cours de ces travaux pour le DGT, il sera nécessaire d'étudier en détail l'incidence de la température et du biofouling sur la mesure.

Références

- AFNOR** (2009a) ISO/TS 13530:2009 Qualité de l'eau - Lignes directrices pour le contrôle de qualité analytique pour l'analyse chimique et physicochimique de l'eau 1-39
- AFNOR** (2009b) NF T 90-210 Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire. *In*, pp 1-43
- Allan IJ, Vrana B, Greenwood R, Mills GA, Roig B, Gonzalez C** (2006) A "toolbox" for biological and chemical monitoring requirements for the European Union's Water Framework Directive. *Talanta* **69**: 302-322
- Alvarez DA, Petty JD, Huckins JN, Jones-Lepp TL, Getting DT, Goddard JP, Manahan SE** (2004) Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry* **23**: 1640-1648
- Amalric L, Baran N, Jeannot R, Martin J-C, Mouvet C** (2003) Les mécanismes de transfert des produits phytosanitaires du sol vers les nappes et les méthodes d'analyse des produits phytosanitaires dans les eaux. BRGM: 116 p
- ANSES** (2010) Exposition de la population générale aux résidus de pesticides en France : Synthèse et recommandations du comité d'orientation et de prospective scientifique de l'observatoire des résidus de pesticides (ORP). Rapport scientifique. 365p
- Arrêté du 11 janvier** (2007) relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique. JORF n°36: pages 2180-2187
- Arrêté du 25 Juillet** (2010) relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement. JORF n° 46: page 3429
- Arrêté du 29 juillet** (2011) modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement. JORF N°0217: 15627-15655
- Aubertot JN, J.M. Barbier., A. Carpentier., J.J. Gril, L. Guichard., P. Lucas., S. Savary., I. Savini., (éditeurs). MV** (2005) Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. Rapport d'Expertise scientifique collective, INRA et Cemagref (France).
- Baatrup E, Junge M** (2001) Antiandrogenic pesticides disrupt sexual characteristics in the adult male guppy (*Poecilia reticulata*). *Environmental Health Perspectives* **109**: 1063-1070
- Barriuso E, Arousseau P, Bedos C, Bockstaller C, Calvet R, Dubus I, Gaillardon P, Malterre F, Benoît R** (2004) Estimation des risques environnementaux des pesticides. INRA Editions, France
- Bauerlein PS, Mansell JE, ter Laak TL, 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 & Technology* **46**: 954-961
- Belles A, Pardon P, Budzinski H** (2014a) Development of an adapted version of polar organic chemical integrative samplers (POCIS-Nylon). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **406**: 1099-1110
- Belles A, Tapie N, Pardon P, Budzinski H** (2014b) Development of the performance reference compound approach for the calibration of "polar organic chemical integrative sampler" (POCIS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **406**: 1131-1140
- Beneš P, Steinnes E** (1974) In situ dialysis for the determination of the state of trace elements in natural waters. *Water Research* **8**: 947-953
- Booij K, Sleiderink HM, Smedes F** (1998) Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. *Environmental Toxicology and Chemistry* **17**: 1236-1245
- Booij K, Smedes F** (2010) An Improved Method for Estimating in Situ Sampling Rates of Nonpolar Passive Samplers. *Environmental Science & Technology* **44**: 6789-6794

- Booij K, Smedes F, van Weerlee EM** (2002) Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere* **46**: 1157-1161
- Cabidoche YM, Achard R, Cattan P, Clermont-Dauphin C, Massat F, Sansoulet J** (2009) Long-term pollution by chlordecone of tropical volcanic soils in the French West Indies: A simple leaching model accounts for current residue. *Environmental Pollution* **157**: 1697-1705
- Calvet R, Barriuso E, Bedos C, Benoît P, Charnay M-P, Coquet Y** (2005) Les pesticides dans le sol : Conséquences agronomiques et environnementales. Editions France Agricole
- Caquet T, Ramade F** (1995) La place des pesticides dans la pollution globale de l'environnement. *In* Impacts des pesticides sur la faune et la flore sauvages, Vol 76 p. INRA, France, pp 5-9
- Chambre d'Agriculture de la Corrèze** (2006) La gestion des phytosanitaires : une préoccupation d'aujourd'hui pour préserver demain. *Phytobul* (Bulletin d'informations élaboré par la Chambre d'Agriculture de la Corrèze dans le cadre de l'Action Test Auvézère) n°1: 4 p
- Chambre d'Agriculture du Lot et Garonne** (2009) PAT Trec Canaule en Lot et Garonne : Suivi de la qualité des rivières. Bilan 2009. *In*, pp p1-35
- Chang KH, Sakamoto M, Ha JY, Miyabara Y, Nakano S, Doi H, Hanazato T** (2011) Response of the plankton community to herbicide application (triazine herbicide, simetryn) in a eutrophicated system: short-term exposure experiment using microcosms. *Limnology* **12**: 11-16
- Davison W, Zhang H** (1994) In situ speciation measurements of trace components in natural-waters using thin film gels. *Nature* **367**: 546-548
- Dias NC, Poole CF** (2002) Mechanistic study of the sorption properties of OASIS((R)) HLB and its use in solid-phase extraction. *Chromatographia* **56**: 269-275
- EFSA** (2014) Towards an integrated environmental risk assessment of multiple stressors on bees: review of research projects in Europe, knowledge gaps and recommendations EFSA Journal [En ligne] **12** (3) 102p <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/3594.htm>
- EU** (1998) Directive 98/8/CE du parlement européen et du conseil du 16 février 1998 concernant la mise sur le marché des produits biocides. JO L 123 **24.4.1998**: 1
- EU** (2000) Directive 2000/60/EC of The European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. . *In* OJ L 327, , Vol 22.12.2000, pp 1-73
- EU** (2009) Règlement (CE) N° 1107/2009 du Parlement européen et du Conseil du 21 octobre 2009 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques et abrogeant les directives 79/117/CEE et 91/414/CEE du Conseil OJ L 309 **24.11.2009**: 1–50
- EU** (2013) Directive 2013/39/EC of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy Text with EEA relevance OJ L 226 **24.8.2013**: 1-17
- EU pesticides database** (2014) Active substances approved in the EU [En ligne] Consulté le 16 mai 2014
- Fairchild JF, Ruessler DS, Carlson AR** (1998) Comparative sensitivity of five species of macrophytes and six species of algae to atrazine, metribuzin, alachlor, and metolachlor. *Environmental Toxicology and Chemistry* **17**: 1830-1834
- 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. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux
- Fauvelle V, Mazzella N, Belles A, Moreira A, Allan IJ, Budzinski H** (2014) Optimization of the polar organic chemical integrative sampler for the sampling of acidic and polar herbicides. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **406**: 3191-3199
- 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

- Foit K, Kaske O, Liess M** (2012) Competition increases toxicant sensitivity and delays the recovery of two interacting populations. *Aquatic Toxicology* **106**: 25-31
- Fournier J** (1995) Méthodes de mesure de la contamination de la faune et la flore. *In* Impact des pesticides sur la faune et la flore sauvages. Ministère de l'Environnement, France, p 76 p
- Gatignol MC, Etienne JC** (2010) Rapport de l'Office Parlementaire des d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologiques sur les pesticides et la santé. **N°421**: 1-262
- Genghini M, Gellini S, Gustin M** (2006) Organic and integrated agriculture: the effects on bird communities in orchard farms in northern Italy. *Biodiversity and Conservation* **15**: 3077-3094
- Harman C, Allan IJ, Bäuerlein PS** (2011a) The challenge of exposure correction for polar passive samplers the PRC and the POCIS. *Environmental Science and Technology* **45**: 9120-9121
- Harman C, Allan IJ, Vermeirssen ELM** (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 KV** (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
- Hayes TB, Anderson LL, Beasley VR, de Solla SR, Iguchi T, Ingraham H, Kestemont P, Kniewald J, Kniewald Z, Langlois VS, Luque EH, McCoy KA, Munoz-de-Toro M, Oka T, Oliveira CA, Orton F, Ruby S, Suzawa M, Tavera-Mendoza LE, Trudeau VL, Victor-Costa AB, Willingham E** (2011) Demasculinization and feminization of male gonads by atrazine: Consistent effects across vertebrate classes. *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology* **127**: 64-73
- Hayes TB, Case P, Chui S, Chung D, Haeffele C, Haston K, Lee M, Mai VP, Marjuoa Y, Parker J, Tsui M** (2006) Pesticide mixtures, endocrine disruption, and amphibian declines: Are we underestimating the impact? *Environmental Health Perspectives* **114**: 40-50
- Hemmer MJ, Hemmer BL, Bowman CJ, Kroll KJ, Folmar LC, Marcovich D, Hoglund MD, Denslow ND** (2001) Effects of p-nonylphenol, methoxychlor, and endosulfan on vitellogenin induction and expression in sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*). *Environmental Toxicology and Chemistry* **20**: 336-343
- Hesslein R** (1976) An in situ sampler for close interval pore water studies. *Limnology and Oceanography* **21**: 912-914
- Huckins JN, Manuweera GK, Petty JD, Mackay D, Lebo JA** (1993) lipid-containing semipermeable-membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environmental Science & Technology* **27**: 2489-2496
- Huckins JN, Petty JD, Lebo JA, Almeida FV, Booij K, Alvarez DA, Clark RC, Mogensen BB** (2002a) Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environmental Science & Technology* **36**: 85-91
- Huckins JN, Petty JD, Orazio CE, Lebo JA, Clark RC, Gibson VL, Gala WR, Echols KR** (1999) Determination of uptake kinetics (Sampling rates) by lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water. *Environmental Science & Technology* **33**: 3918-3923
- Huckins JN, Petty JD, Prest HF, Clark RC, Alvarez DA, Orazio CE, Lebo JA, Cranor WL, Johnson BT** (2002b) A guide for the use of Semipermeable Membrane Devices (SPMDs) as sampler for waterborne hydrophobic organic contaminants. API publication 4690; American Petroleum Institute Washington, DC
- Huckins JN, Tubergen MW, Manuweera GK** (1990) Semipermeable membrane devices containing model 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) In-situ calibration of POCIS for the sampling of polar pesticides and metabolites in surface water. *Talanta* **116**: 495-500
- IFEN** (2000) Les pesticides dans les eaux - Bilan des données 1998 et 1999 Etudes et travaux **N°34**
- Kim Tiam S, Morin S, Pesce S, Feurtet-Mazel A, Moreira A, Gonzalez P, Mazzella N** (2014) Environmental effects of realistic pesticide mixtures on natural biofilm communities with different exposure histories. *The Science of the total environment* **473-474**: 496-506
- Kingston JK, Greenwood R, Mills GA, Morrison GM, Persson LB** (2000) Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *Journal of Environmental Monitoring* **2**: 487-495
- Lardy-fontan. S, Lalère. B** (2010) Une vision metrologique sur les approches integratives de suivi de l'environnement : Etat de l'art et perspectives Programme Aquaref 2009. Convention ONEMA· LNE n01187/09 · Document DMSI/1 [En Ligne] 20p
- Laycock I, Cotterell KC, O'Shea-Wheller TA, Cresswell JE** (2014) Effects of the neonicotinoid pesticide thiamethoxam at field-realistic levels on microcolonies of *Bombus terrestris* worker bumble bees. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **100**: 153-158
- Leonard RA** (1990) Movement of pesticides into surface waters. *In* Cheng H. H., ed, Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling, Ed Soil Science Society of America, USA, Vol Vol 2
- Leroux P, Gredt M, Walker A-S, Caron D, Moinard J** (2004) La septoriose du blé. Caractéristiques et distribution des souches de *Septoria tritici* résistantes aux fongicides. *Phytoma la Défense des Végétaux* **574**: 8-13
- Lewis SE, Schaffelke B, Shaw M, Bainbridge ZT, Rohde KW, Kennedy K, Davis AM, Masters BL, Devlin MJ, Mueller JF, Brodie JE** (2012) Assessing the additive risks of PSII herbicide exposure to the Great Barrier Reef. *Marine Pollution Bulletin* **65**: 280-291
- Li H, Helm PA, Metcalfe CD** (2010) Sampling in the great lakes for pharmaceuticals, personal care products, and endocrine-disrupting substances using the passive polar organic chemical integrative sampler. *Environmental Toxicology and chemistry* **29**: 751-762
- Liess M, Schulz R** (1999) Linking insecticide contamination and population response in an agricultural stream. *Environmental Toxicology and Chemistry* **18**: 1948-1955
- Lissalde S** (2010) Application et validation des échantillonneurs passifs de type POCIS pour l'échantillonnage intégré des pesticides dans les eaux du bassin versant charentais. Université de Poitiers, Poitiers
- Lissalde S, Mazzella N, Fauvelle V, Delmas F, Mazellier P, Legube B** (2011) Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches. *Journal of Chromatography A* **1218**: 1492-1502
- Lissalde S, Mazzella N, Mazellier P** (2014) Polar organic chemical integrative samplers for pesticides monitoring: impacts of field exposure conditions. *The Science of the total environment* **488-489**: 188-196
- Liu SP, Yen ST, Kolpin DW** (1996) Pesticides in ground water: Do atrazine metabolites matter? *Water Resources Bulletin* **32**: 845-853
- Lobpreis T, Vrana B, Dominiak E, Dercová K, Mills GA, Greenwood R** (2008) Effect of housing geometry on the performance of Chemcatcher™ passive sampler for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environmental Pollution* **153**: 706-710
- Loos R, Gawlik BM, Locoro G, Rimaviciute E, Contini S, Bidoglio G** (2009) EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution* **157**: 561-568
- Luo J, Zhang H, Santner J, Davison W** (2010) Performance Characteristics of Diffusive Gradients in Thin Films Equipped with a Binding Gel Layer Containing Precipitated Ferrihydrite for Measuring Arsenic(V), Selenium(VI), Vanadium(V), and Antimony(V). *Analytical Chemistry* **82**: 8903-8909

- MacLeod SL, McClure EL, Wong CS** (2007) Laboratory calibration and field deployment of the polar organic chemical integrative sampler for pharmaceuticals and personal care products in wastewater and surface water. *Environmental Toxicology and Chemistry* **26**: 2517-2529
- Mazzella N, Coquery M, Miège C, Berho C, Ghestem JP, Togola A, Gonzalez C, Tixier C, Lardy-Fontan S** (2011) Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. *In*. Irstea, France
- Mazzella N, Dubernet JF, 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.
- Mazzella N, Lissalde S, Moreira S, Delmas F, Mazellier P, Huckins JN** (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
- Meadows JC, Echols KR, Huckins JN, Borsuk FA, Carline RF, Tillitt DE** (1998) Estimation of uptake rate constants for PCB congeners accumulated by semipermeable membrane devices and brown trout (*Salmo trutta*). *Environmental Science & Technology* **32**: 1847-1852
- Ministère de l'agriculture** (2011) Les traitements phytosanitaires en 2011. Agreste Les Dossiers **N°17**: 8p
- Ministère de l'agriculture de l'agroalimentaire et de la forêt** (2012) GraphAgri France 2012. GraphAgri
- Miquel G** (2003) La qualité de l'eau et de l'assainissement en France. Rapport de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et techniques. *In*, Vol N°215. OPECST, www.senat.fr, p Annexe 49 "Les pesticides dans les eaux de ruissellement"
- Morin N, Miège C, Coquery M, Randon J** (2012) Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **36**: 144-175
- 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
- Müller JF, Manomani K, Mortimer MR, McLachlan MS** (2001) Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in the polyethylene/water system. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **371**: 816-822
- Nicolaus LK, Lee HS** (1999) Low acute exposure to organophosphate produces long-term changes in bird feeding behavior. *Ecological Applications* **9**: 1039-1049
- Nocera JJ, Blais JM, Beresford DV, Finity LK, Grooms C, Kimpe LE, Kyser K, Michelutti N, Reudink MW, Smol JP** (2012) Historical pesticide applications coincided with an altered diet of aerially foraging insectivorous chimney swifts. *Proceedings of the Royal Society B-Biological Sciences* **279**: 3114-3120
- Norgaard KB, Cedergreen N** (2010) Pesticide cocktails can interact synergistically on aquatic crustaceans. *Environmental Science and Pollution Research* **17**: 957-967
- Northcott GL, Jones KC** (2000) Spiking hydrophobic organic compounds into soil and sediment: A review and critique of adopted procedures. *Environmental Toxicology and Chemistry* **19**: 2418-2430
- O'Brien D, Komarova T, Mueller JF** (2012) Determination of deployment specific chemical uptake rates for SPMD and PDMS using a passive flow monitor. *Marine Pollution Bulletin* **64**: 1005-1011
- Oehme M** (1991) Dispersion and transport paths of toxic persistent organochlorines to the Arctic— levels and consequences. *Science of The Total Environment* **106**: 43-53
- Ort C, Lawrence MG, Reungoat J, Mueller JF** (2010) Sampling for PPCPs in Wastewater systems : Comparison of different Sampling modes and optimization strategies. *Environmental Science and Technology* **44**: 6289-6296

- Paschke A, Schwab K, Brummer J, Schuurmann G, Paschke H, Popp P** (2006) Rapid semi-continuous calibration and field test of membrane-enclosed silicone collector as passive water sampler. *Journal of Chromatography A* **1124**: 187-195
- Pelmont J** (2005) *Biodégradations et métabolismes*. EDP Sciences, France
- Pesce S, Morin S, Lissalde S, Montuelle B, Mazzella N** (2011) Combining polar organic chemical integrative samplers (POCIS) with toxicity testing to evaluate pesticide mixture effects on natural phototrophic biofilms. *Environmental Pollution* **159**: 735-741
- Relyea RA** (2009) A cocktail of contaminants: how mixtures of pesticides at low concentrations affect aquatic communities. *Oecologia* **159**: 363-376
- Ricart M, Barcelo D, Geiszinger A, Guasch H, Lopez de Alda M, Romani AM, Vidal G, Villagrana M, Sabater S** (2009) Effects of low concentrations of the phenylurea herbicide diuron on biofilm algae and bacteria. *Chemosphere* **76**: 1392-1401
- Rusina TP, Smedes F, Koblizkova M, Klanova J** (2010) Calibration of silicone rubber passive samplers: Experimental and modeled relations between sampling rate and compound properties. *Environmental Science and Technology* **44**: 362-367
- Schulz R, Liess M** (1995) Chronic effects of low insecticide concentrations on fresh-water caddisfly larvae. *Hydrobiologia* **299**: 103-113
- Schulz R, Liess M** (1999) A field study of the effects of agriculturally derived insecticide input on stream macroinvertebrate dynamics. *Aquatic Toxicology* **46**: 155-176
- Shaw M, Eaglesham G, Mueller JF** (2009) Uptake and release of polar compounds in SDB-RPS Empore™ disks; implications for their use as passive samplers. *Chemosphere* **75**: 1-7
- Shipitalo MJ, Owens LB** (2003) Atrazine, deethylatrazine and deisopropylatrazine in surface runoff from conservation tilled watersheds. *Environmental Science & Technology* **37**: 944-950
- Södergren A** (1987) Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms. *Environmental Science and Technology* **21**: 855-859
- SOeS** (2013) Contamination des cours d'eau par les pesticides en 2011 Chiffres & statistiques N°436 (Juillet 2013)
- Solomon KR, Baker DB, Richards RP, Dixon DR, Klaine SJ, LaPoint TW, Kendall RJ, Weisskopf CP, Giddings JM, Giesy JP, Hall LW, Williams WM** (1996) Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry* **15**: 31-74
- Sommer C, Jensen KMV, Jespersen JB** (2001) Topical treatment of calves with synthetic pyrethroids: effects on the non-target dung fly *Neomyia cornicina* (Diptera : Muscidae). *Bulletin of Entomological Research* **91**: 131-137
- Thurman EM, Goolsby DA, Meyer MT, Mills MS, Pomes ML, Kolpin DW** (1992) A reconnaissance study of herbicides and their metabolites in surface water of the Midwestern United States using immunoassay and gas chromatography/mass spectrometry. *Environmental Science and Technology* **26**: 2440-2447
- Togola A, Budzinski H** (2007) Development of polar organic integrative samplers for analysis of pharmaceuticals in aquatic systems. *Analytical Chemistry* **79**: 6734-6741
- Uher E, Tusseau-Vuillemin M-H, Gourlay-France C** (2013) DGT measurement in low flow conditions: diffusive boundary layer and lability considerations. *Environmental Science-Processes & Impacts* **15**: 1351-1358
- Uher E, Zhang H, Santos S, Tusseau-Vuillemin M-H, Gourlay-France C** (2012) Impact of Biofouling on Diffusive Gradient in Thin Film Measurements in Water. *Analytical Chemistry* **84**: 3111-3118
- UIPP** (2012) Rapport d'activité annuel 2011-2012. *In*, p 43 pages
- Van der Sluijs JP, Simon-Delso N, Goulson D, Maxim L, Bonmatin J-M, Belzunces LP** (2013) Neonicotinoids, bee disorders and the sustainability of pollinator services. *Current Opinion in Environmental Sustainability* **5**: 293-305

- Vermeirssen ELM, Dietschweiler C, Escher BI, van der Voet J, Hollender J** (2012) Transfer Kinetics of Polar Organic Compounds over Polyethersulfone Membranes in the Passive Samplers POCIS and Chemcatcher. *Environmental Science & Technology* **46**: 6759-6766
- Voltz M, Alix A, Barriuso Benito E, Bedos C, Bonicelli B, Caquet T, Dubus I, Gascuel C, Gril J-J** (2005) Devenir et transfert des pesticides dans l'environnement et impacts biologiques Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux 219pp
- Vrana B, Mills G, Greenwood R, Knutsson J, Svensson K, Morrison G** (2005a) Performance optimisation of a passive sampler for monitoring hydrophobic organic pollutants in water. *Journal of Environmental Monitoring* **7**: 612-620
- Vrana B, Mills GA, Allan IJ, Dominiak E, Svensson K, Knutsson J, Morrison G, Greenwood R** (2005b) Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **24**: 845-868
- Vrana B, Mills GA, Dominiak E, Greenwood R** (2006) Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environmental Pollution* **142**: 333-343
- Vrana B, Mills GA, 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. *Environmental Pollution* **145**: 895-904
- Vrana B, Mills GA, Leonards PEG, Kotterman M, Weideborg M, Hajlová J, Kocourek V, Tomaniová M, Pulkrabová J, Suchanová M, Hájková K, Herve S, Ahkola H, Greenwood R** (2010) Field performance of the Chemcatcher passive sampler for monitoring hydrophobic organic pollutants in surface water. *Journal of Environmental Monitoring* **12**: 863-872
- Zhang H, Davison W** (1995) Performance characteristics of diffusion gradients in thin-films for the in-situ measurement of trace-metals in aqueous-solution. *Analytical Chemistry* **67**: 3391-3400
- Zhang H, Davison W** (1999) Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Analytica Chimica Acta* **398**: 329-340
- Zhang H, Davison W, Knight B, McGrath S** (1998) In situ measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT. *Environmental Science & Technology* **32**: 704-710

Annexes

Annexe 1. Publication n°5: Overview of the Chemcatcher for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments. Part A- Principles, calibration, preparation and analysis of the sampler

Adeline Charriau^a, Sophie Lissalde^a, Gaëlle Poulhier^{a,b}, Nicolas Mazzella^b, Rémy Buzier^a, Gilles Guibaud^a

^a Groupement de Recherche Eau Sol Environnement (GRESE), Faculté des Sciences et Techniques-Université de Limoges, 123 avenue Albert Thomas 87060 Limoges Cedex, France

^b Unité recherche EABX, Equipe CARMA, Irstea, Groupement de Bordeaux, 50 avenue de Verdun, Gazinet, 33612 Cestas Cedex, France

Overview of the Chemcatcher[®] for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments

Part A: Principles, calibration, preparation and analysis of the sampler

Adeline Charriau^{a*}, Sophie Lissalde^{a*}, Gaëlle Poulhier^{a,b}, Nicolas Mazzella^b, Rémy Buzier^a, Gilles Guibaud^a

^a Groupement de Recherche Eau Sol Environnement (GRESE), Faculté des Sciences et Techniques - Université de Limoges, 123 Avenue Albert Thomas 87060 Limoges Cedex, France

^b Unité de recherche EABX; Groupement Irstea de Bordeaux, 50 avenue de Verdun, Gazinet, 33612 Cestas cedex, France

* Corresponding author: adeline.charriau@unilim.fr - sophie.lissalde@unilim.fr

Abstract

The passive sampler Chemcatcher[®], which was developed in 2000, can be adapted for various types of water contaminants (*e.g.*, trace metals, polycyclic aromatic hydrocarbons, pesticides and pharmaceutical residues) depending on the materials chosen for the receiving phase and the membrane. The Chemcatcher[®] has been used in numerous research articles in both laboratory experiments and field exposures, and here we review the state-of-the-art in applying this passive sampler. Part A of this review covers (1) the theory upon which the sampler is based (*i.e.*, brief theory, calculation of water concentration, Performance and Reference compounds), (2) the preparation of the device (*i.e.*, sampler design, choice of the membrane and disk, mounting of the tool), and (3) calibration procedures (*i.e.*, design of the calibration tank, tested parameters, sampling rates).

Keywords: *Natural waters; trace metals; organic contaminants; environmental monitoring; passive sampling; Chemcatcher[®]; calibration*

Abbreviations

AMPA: AminoMethylPhosphonic Acid

CA: Cellulose Acetate

DGT: Diffusive Gradient in Thin films

GC: Gas Chromatography

HPLC: High Performance Liquid Chromatography

ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

LA-ICP-MS: Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

LDPE: Low Density PolyEthylene

MESCO: Membrane-Enclosed Sorptive Coating

MS: Mass Spectrometry

PAH: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

PBDE: PolyBromoDiphenylEthers

PC: Poly Carbonate

PCB: PolyChloroBiphenyls

PDB: Polyethylene Diffusion Bag

PE: PolyEthylene

PES: PolyEtherSulfone

POCIS: Polar Organic Chemical Integrative Sampler

POM: PolyOxyMethylene

PRC: Performance Reference Compound

PS: PolySulfone

PTFE: PolyTetraFluoroEthylene

PVC: PolyVinylChloride

PVDF: PolyVinylideneFluoride

R_s : Sampling Rate

SDB-RPS: polyStyreneDivinylBenzene-Reverse Phase Sulfonated

SDB-XC: polyStyreneDivinylBenzene -exchange

ToF: Time of Flight

SPMD: Semi Permeable Membrane Device

TWAC: Time Weighted Average Concentration

UPW: Ultra-Pure Water

Introduction

Water quality monitoring needs more efficient techniques in order to evaluate environmental pollution from various types of contaminants. Analytical progress has been made in the sensitive determination of both organic and inorganic trace contaminants in environmental matrices, but one of the major limiting factors remains the sampling step. Indeed, spot sampling is the cheapest and most commonly encountered sampling methodology but there are some limitations, in particular regarding its representativeness [1, 2]. Moreover, short-term pollution events (*e.g.*: run off events or accidental pollution) may be missed and large volumes of water are required for the study of trace level contaminated sites.

Both inorganic and organic groups of contaminants can be sampled by passive sampling. Inorganic pollutants can be sampled by DGT (Diffusive Gradient in Thin film) or Chemcatcher[®] [3]. For organic pollutants, several passive sampler designs have been developed: POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler), SPMD (Semi Permeable Membrane Device), MESCO (Membrane-Enclosed Sorptive COating), Chemcatcher[®] and others [3-6].

Briefly, contaminants accumulate in a receiving phase with an integrative step before equilibrium is reached. Passive samplers can be used both at equilibrium or during the integrative accumulation phase [7]. On one hand, the integrative family of samplers, *e.g.* POCIS, DGT or SPMD, allows calculating time weighted average concentrations (TWACs) of pollutants. On the other hand, equilibrium samplers, *e.g.* Passive Diffusion Bag Samplers (PDBSs) or polyoxymethylene (POM) [8-10], allow high sensitivity screening of molecules.

This review focuses on the passive sampler Chemcatcher[®], which has the particularity of being adapted to organic, organometallic and inorganic contaminants depending on the receiving phase and membrane. The first application of this sampler was reported by Kingston et al. [3] for organic contaminants (Figure 1). One year later, the first application for inorganic contaminants with a chelating disk was developed by Bjorklund Persson et al. [11]. Two patents were published; the first in 2004 in the United Kingdom by Kingston et al. [12] and the second in 2006 in the United States [13]. The name Chemcatcher[®] appears only in 2007 when the trademark was deposited. Since, this tool has been adapted for a wide range of organic and inorganic pollutants due to the assorted materials available for the receiving phase and membrane.

Only one brief overview of this sampler has been published and it deals with a specific class of pollutants (nonylphenoxyethoxylates and nonylphenol) [14]. This review proposes to go further in the study of the numerous publications related to the Chemcatcher[®] from its first application in 2000 through 2013. In this first part A, after a brief description of the sampler's theoretical basis, practical aspects are developed and discussed:

- Calibration procedure (*e.g.*, exposure design, controlled parameters, R_s calculation)
- Preparation and analysis procedures (*e.g.*, conditioning step, storage, elution, analysis)

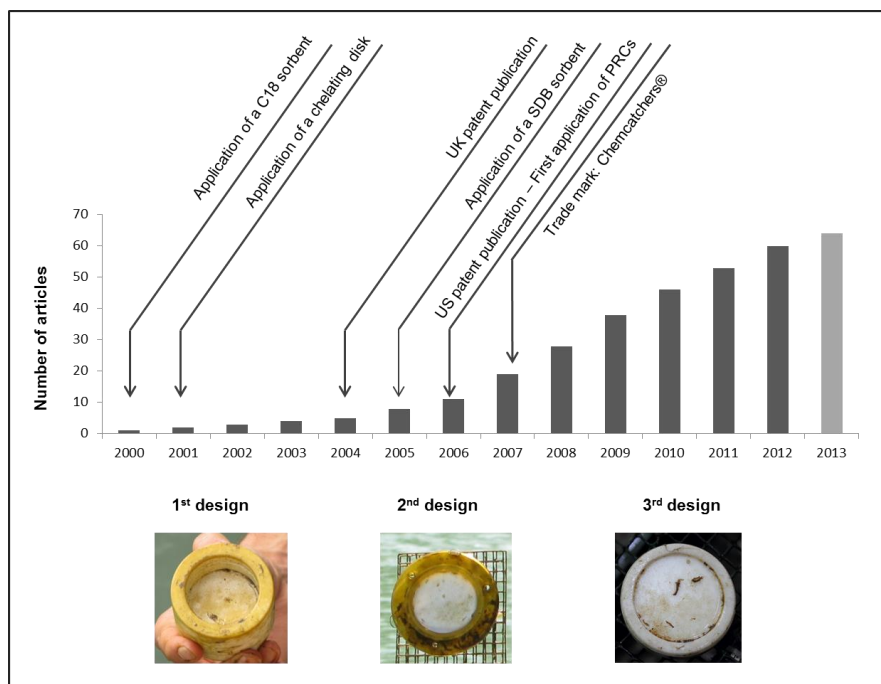


Figure 1: Main steps and publication history for the development and uses of the Chemcatcher®

1 Theory and calibration

1.1 Calculation of water concentration (C_w)

1.1.1 The Chemical Reaction Kinetic (CRK) model

In this empirical model, the accumulation follows a first order kinetic law by considering only two compartments, from the water column to the Chemcatcher® receiving phase as described by Vrana et al. [15].

The concentration of analyte after an exposure period t (day) in the passive sampler device (C_s) ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) can be expressed as a function of time (Eq. (1)):

$$(C_s = K_{sw} \cdot C_w (1 - e^{-k_e t})) \quad (1)$$

with K_{sw} the distribution coefficient of analyte between sampler and water ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$), C_w the TWAC of this analyte in water ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) and k_e the elimination rate constant (day^{-1}).

At the equilibrium, the distribution coefficient can be expressed as follows:

$$(K_{sw} = C_{s(\text{eq})}/C_w = k_u/k_e) \quad (2)$$

with k_u the uptake kinetic constant ($\text{L}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$).

The CRK model can be used only with the assumption of isotropic exchanges, which have been checked for the non polar configuration of the Chemcatcher® [15-18], but is still questionable for the passive sampling of polar analytes [19-23].

1.1.2 The Mass Transfer Coefficient (MTC) model

This mechanistic model is based on a mathematical description of molecule mass transfer in the sampler compartments. This mass transfer is governed by several successive steps: (1) the analyte transport across the water boundary layer present at the surface of the sampler, (2) the transfer across the membrane (with the octanol / membrane exchange and sometimes the transport

across the biofilm layer) and (3) the transport across the receiving disk. In the present model, diffusion through the water boundary layer and the biofilm which can develop at the device surface during natural water exposures was modeled [17, 24, 25]. The MTC is given by Eq. (3):

$$\text{MTC} = N_s / A \cdot t = K_0 (C_w - C_s / K_{sw}) \quad (3)$$

with k_0 the overall mass transfer coefficient ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), N_s the amount in the sorbent and A is the surface area (m^2)

When C_s is considered as an infinite sink (i.e. $C_s \ll C_{s(\text{eq})}$), Eq. (3) can be written as follows:

$$N_s = A \cdot K_0 \cdot C_w \cdot t \quad (4)$$

With the consideration of sampling rate R_s ($\text{mL} \cdot \text{d}^{-1}$), Eq. (5) may be obtained:

$$R_s = A \cdot K_0 \quad (5)$$

The resistance to mass transfer ($1/k_0$) in the successive compartments can be defined as follows (Eq. (6)):

$$\frac{1}{K_0} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_M}{K_{MW}D_M} + \frac{\delta_s}{K_{SM}D_s} \quad (6)$$

with K_{MW} the membrane–water partition coefficient, K_{SM} the sorbent-membrane partition coefficient, δ_w , δ_M and δ_s the water boundary, the membrane and the sorbent thicknesses (m) and D_w , D_M and D_s analyte diffusion coefficients in water, membrane and sorbent layers ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), respectively.

The link between the MTC (Eq. (6)) and CRK (Eq. (1)) models can be obtained with the following expression of the elimination rate constant:

$$K_e = \frac{K_0 A}{V_s K_{sw}} \quad (7)$$

where V_s is the volume of the sampler receiving phase.

1.2 Sampling rate determination and sampler calibration

Calibration of Chemcatcher® sampling parameters has been commonly done under controlled laboratory conditions.

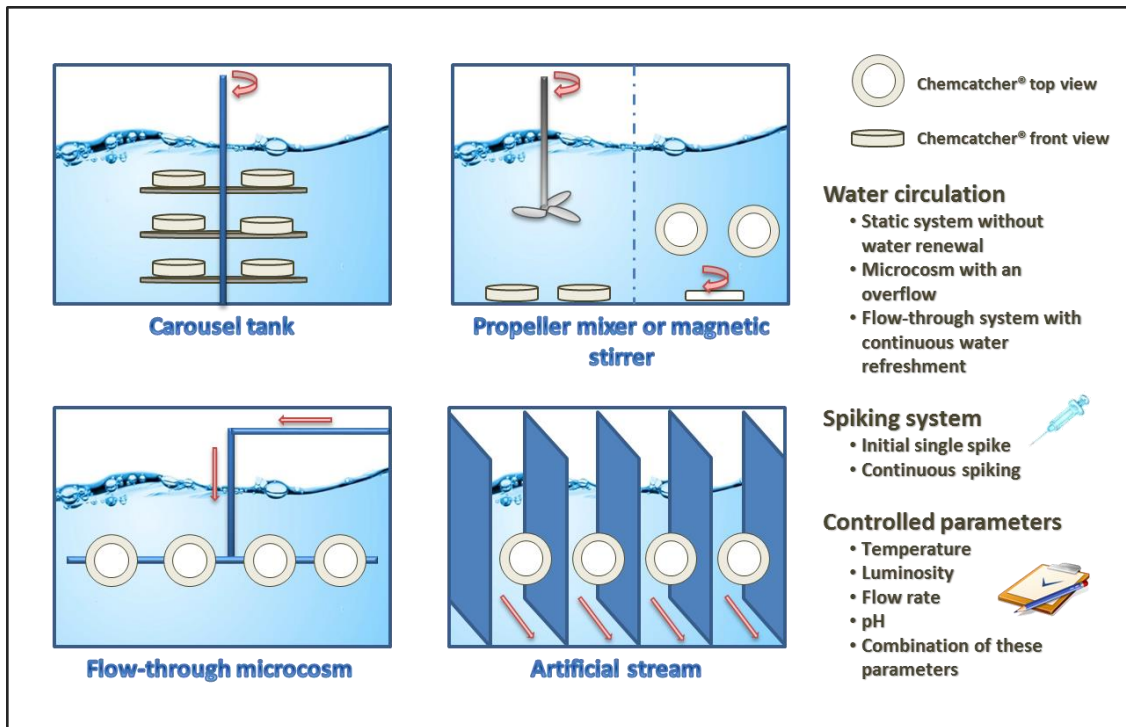


Figure 2: Exposure designs

No standardized calibration protocol is available at present although a standardization process is in progress for the passive sampling of surface waters [26]. Figure 2 illustrates the four most frequently used designs and Table 1 gathers the methodologies applied by different authors. With these calibration devices, the effect of some parameters on sampling properties may be also investigated alone or jointly: pH, temperature, flow velocity, biofouling and salinity (see part B [27]).

Tab 1: Calibration methodology (design, timing, tested parameters, matrix) (greenchecks indicate applied and red crosses unused parameters)

		Conditions					Design							R _s or k calculation		Other tested parameters	Ref
							Type of tank		Type of stirring			Spiking					
		Compounds	Matrix	Duration	Temperature	Equilibration time	Stirring	Container	Artificial stream	Carousel	Magnetic or mechanic stirrer	Frontal pumping	Spike	Flow through	Water analysis		
Inorganics	Metals	Low saline tap water	14 days	-	48 hours	✓	24 L, glass tank	✗	✓	✗	✗	-	-	✓	✓	Temperature Flow velocity	[29]
	Metals	River water	3 days	-	-		220 L PET	✗	✓ 30rpm	✗	✗	✓	✗	No R _s calculation		-	[62]
	Metals	River water	28 days	18°C	-	✓ 70cm/s	-	-	-	-	-	-	-			-	[41]
	Metals	Natural water	10 days	Various	2-3 days	✓	1 L beaker	✗	✓ sampler rotate 400rpm	✓ on sampler	✗	-	-	✓	✓	pH, temperature, concentration	[11]
	Metals	-	5 hours	Various	-	✓	1 L beaker	✗	✗	✓	✗	-	-	-	-	Metal concentration	[42]
Organotins	Organotin compounds	Tap water, artificial seawater	14 days	11°C	48 hours	✓	24L glass tank	✗	✓	✗	✗	-	-	✓	✓	pH, salinity, biofouling	[40]
	Organotin compounds	Tap water	14 days	-	48 hours	✓	24 L glass tank	✗	✓	✗	✗	-	-	✓	✓	Temperature Flow velocity	[53]
Organics	PAH		7 days	18°C	48 hours	✓	20 L glass tank	✗	✓ 40rpm	✗	✗	✗	✓	✓	✓	Sampler geometry	[37]
	PAH	Distilled water	14 days	11°C	48 hours	✓	20 L glass tank	✗	✗	✓	✗	✗	✓	✓	-	Gap filling fluid between membrane and disk	[27]
	Pesticides, PAH, PCB	River water	5 days	-	-	✓	200L stainless-steel	✗	✓ 30rpm	✗	✗	✓	✗	No R _s calculation		-	[16]
	Pesticides, PAH	-	14 days	Various	48 hours	✓	20 L glass tank	✗	✓	✗	✗	✗	✓	✓	✓	Temperature, flow velocity	[15]
	Pesticides PCB, PAH	-	14 days	15°C	48 hours	✓	20 L glass tank	✗	✗	✓ 30 rpm	✗	✗	✓	✓	✓	Membranes	[54]
	PCB, other	Tap water	56 days	22.6°C	4 days	✓	200 L tank	✗	✗	✓ 33 rpm	✗	✓	✗	✓	✗		[65]
	Pesticides Other	Distilled water	14 days	11°C	48 hours	✓	25 L stainless steel tank	✗	✗	✓ 20 rpm	✗	✗	✓	✓	✓	-	[22]
Pesticides	Distilled water	7 days	13 °C	-	-	4.5 L reservoir	✗	-	-	-	✗	✓	✓	✗	pH, time, membranes, photolysis	[67]	

Pesticides	Tap water	14 days	14.25 °C	-	✓	20 L vessel	*	✓	*	*	*	✓	✓	-	Flow velocity	[30]	
Pesticides, PAH, PCB	Distilled water	9 days	Various	48 hours	✓	19.5L tank	*	*	✓	*	*	✓	✓	-	Membranes, temperature, flow velocity	[3]	
Pesticides	Tap water	10 days	Average 18.5°C	-	✓	1400L stainless steel tank	*	✓	*	*	✓	*	✓	-	Flow velocity	[32]	
Pesticides	Tap or river water	21 days	27°C	-	✓	250L Perspex™ tank	*	*	✓	*	*	✓	-	-	-	[23]	
Pesticides	Tap water	9 days	21.3°C	-	✓	*	✓	*	*	✓	✓	*	✓	✓	Biofouling, membranes	[48]	
Pesticides	-	30 days	21.4°C	-	✓	1500L stainless steel	*	✓	12 rpm 0.14m/s	*	*	✓	*	✓	?	Membrane or no membrane	[28]
Pesticides	-	28 days	22°C	-	✓	1500L stainless steel	*	✓	12 rpm 0.14m/s	*	*	✓	*	✓	✓	Membrane or no membrane	[33]
Pesticides	Tap water	11 days	20-25°C	-	✓	1400L stainless steel	*	✓	0.14m/s	*	*	✓	*	*	*	-	[21]
Pesticides	Tap water	21 days	23°C	-	✓	250L storage 5L chamber	*	*	✓	*	*	✓	✓	✓	Membranes, disks	[45]	
Pesticides, pharmaceuticals	Effluent water	3-24 days	16-17 °C	-	✓	*	✓	*	*	✓	"in situ" concentration		✓	✓	Membranes, disks, flow velocity	[68]	
Pesticides, pharmaceuticals	River or tap water	8 days or 25 days	-	2-4 days	✓	✓ Circular tank	✓	*	0.12-0.14m/s	✓	*	✓	✓	-	Matrix, calibration design	[31]	
Pharmaceuticals	Effluent or river water	1-8 days	Data logger (between 8.2 and 16.7°C)	-	✓	*	✓	*	*	✓	"in situ" concentration		✓	✓	Flow velocity, matrix	[25]	
Pharmaceuticals, pesticides	Tap water	28 days	20°C	-	✓	50 L glass aquaria	*	*	*	✓	10cm/s	-	✓	✓	-	[24]	
Pharmaceuticals	Distilled water	48 hours	21°C	-	✓	25 L stainless steel tank	*	*	✓	45rpm	*	*	✓	✓	Membranes	[47]	

Design 1: Carousel tank

In this design, samplers are deployed in the water on tables which turn at a constant speed (see for instance [24], [28] and [15]). A major limitation could arise from the rotation speed and, as a consequence, the control of flow velocity on the samplers. Indeed, it is possible that, with time, water in the tank will also turn and thus the relative flow velocity at the surface of the sampler will decrease. Furthermore, only an estimate of the flow velocity can be achieved, on the basis of rpm.

Design 2: Propeller mixer or magnetic stirrer

In this simple design, samplers are arranged at the bottom of a beaker and water is stirred by a propeller mixer or a magnetic stirrer [29, 30]. This design allows a low flow rate at the vicinity of the created turbulences, rather than a controlled flow velocity in front of the samplers.

Design 3: Flow-through microcosm

This consists of an aquarium where samplers are positioned in front of nozzles of water. The flow rate is maintained by means of an aquarium pump [31]. This design is larger than the previous ones and thus may take up a lot of space and require higher volumes of water and spiking solution.

Design 4: Artificial stream

This exposure system was first designed by Vermeirssen et al. [32]. Several channels are fed with spiked water, sewage treatment effluents or naturally contaminated water from a stream or river. Compared to the other designs, it has the advantage of approximating real field conditions but it is also the largest in terms of size.

In a previous review on POCIS calibration, Harman et al. [33] summarized the main characteristics, advantages and limitations of the different available calibration devices. Practically, it must be noted that precautions should be taken when applying calibration devices. Indeed, Vrana et al. [15, 16] and Shaw et al. [19] noticed a decrease of dissolved analyte concentrations as a result of sampler uptake, vaporization, degradation or adsorption on tubing, tank walls and sampler body. An equilibration period is thus recommended before each experiment; Vrana et al. [15] and Aguilar-Martinez et al. [34] specified 48-hours. An additional continuous spiking system can be adapted to all the designs in order to maintain a constant contamination level. In addition, spot water samples were generally collected at regular time intervals and analyzed to check for variations in exposure concentrations. Due to the impact of water turbulence on analyte accumulation, it is essential to monitor flow velocity near the sampler. Stephens et al. [28] performed dye spikes above the sampler in a stirred tank and used photographic measurements to calculate the linear velocity relative to the sampler. More simply, a water velocity meter could be used to take spot measurements of the flow velocity at the sampler surface. Moreover, Gunold et al. [35] and Vrana et al. [15] replaced the removed samplers by empty Chemcatcher® bodies in order to maintain constant hydrodynamic conditions in the tank. Temperature and pH, should be kept constant [36] or at least monitored during exposure.

Sampling rates (approximately 600 R_s values) obtained for 113 compounds and various sampler configurations are available in a database (Excel file) in the supplementary material S1. As for the POCIS sampler [33], sampling rates reported in the literature for the Chemcatcher® device are affected by differences in exposure conditions during calibration experiments (see the various conditions in Table 1). These considerations hamper a direct comparison of published sampling rates. For instance, R_s values obtained for the pesticide atrazine, and the only SDB-RPS-PES configuration, range between $0.013 \pm 0.003 \text{ L.day}^{-1}$ (stagnant conditions at 16.2°C for [37]) and 0.170 L.day^{-1} (0.14 m.s^{-1} flow velocity at 22°C for [21]). A similar R_s value of $0.124 \pm 0.021 \text{ L.day}^{-1}$ was also determined by O'Brien et al. [37] at 19.3°C and a 0.161 m.s^{-1} flow velocity. Only one study is, at present time, available for a direct comparison of R_s values obtained by means of different exposure systems (carousel tank and channel system) [36]. Sampling rates were almost systematically (20 compounds out of 22) higher in the tank laboratory study. According to the authors, this accelerated sorption

could be attributed to differences in exposure conditions (higher temperature and flow rate, smaller cavity in the sampler housing).

A comparison of the R_s values obtained for the Chemcatcher® and other passive samplers (e.g., SPMD, POCIS) is available in part IV of this review.

1.3 Use of a Performance and Reference Compound

Environmental factors are known to modify the accumulation of analytes in a sampler (see Part B [27] for details). As a consequence, sampling rates determined under well-known laboratory conditions may differ from those occurring under field exposure conditions. As for other passive samplers, the PRC approach was applied to Chemcatchers® to improve TWAC determination, which could be biased by varying environmental parameters. PRC, which are usually labelled analogs of the compounds of interest, are added to the receiving phase during sampler preparation. Vrana et al. [15] demonstrated that a suitable PRC must fulfill the condition of isotropic exchange kinetics. To apply a satisfactory correction of sampling rates determined in the laboratory, it is also necessary to ensure that a significant offload of the PRC is observed after exposure, compared to the PRC level in references. Various mathematical models exist and were developed by authors. These models have not all been tested with the Chemcatcher®.

The first one was developed by Huckins et al. for the SPMD [38], and the passive sampling of hydrophobic pollutants only. On the basis of evidence that sampler uptake and desorption rates obey first-order kinetics, then the desorption of a PRC is related to its uptake by

$$K_e \text{ PRC} = \frac{K_{u \text{ PRC}}}{K_s \text{ PRC}} \quad (8)$$

where $k_{e \text{ PRC}}$ is the desorption rate constant of the PRC (d^{-1}), $k_{u \text{ PRC}}$ is the linear uptake rate constant (unit), and the distribution coefficient of PRC, K_s , is given in $cm^3 \cdot g^{-1}$.

PRC dissipation from the receiving phase to water is given by the following equation (Eq. (9)):

$$N_{\text{PRC}} = N_{0 \text{ PRC}} \cdot e^{-K_e \text{ PRC} \cdot t} \quad (9)$$

where $N_{0 \text{ PRC}}$ and N_{PRC} are the PRC masses (g) in the receiving phase prior to and after exposure of the sampler, respectively, and t the duration of exposure (day).

This model has been used for POCIS [33, 39-42] and polar version of the Chemcatcher® [31] but was limited because of the lack of available PRC characteristics. In fact, only some polar molecules desorb sufficiently to be used as PRC whereas to correct a large variety of molecules a range of PRC from polar to non polar molecules should be necessary [43].

Then, empirical models have been developed by some authors. These models were essentially developed for hydrophobic compounds and were properly studied and developed. Knowledge and models development is more advanced for these compounds than for the others.

The first empirical model was developed by Huckins et al. [25] based on the idea that differences in exposure conditions cause variations in sampling rates. This difference from a reference R_s value is supposed to be constant among compounds and is taken into account by introducing specific correction factors.

$$R_{i,j} = R_{s,\text{ref}} \alpha_i \beta_j \quad (10)$$

where $R_{s,\text{ref}}$ is the sampling rate of a model or reference compound exposed under standard conditions, α_i is a unitless compound-specific effect and β_j is a unitless exposure-specific effect.

The PRC *in situ* sampling rate was given by Eq. 11.

$$R_{\text{PRC},j} = R_{s,\text{ref}} \alpha^{\text{PRC}} \beta_j \quad (11)$$

Dividing Eq. 10 by Eq. 11 gives the sampling rate of the compound i in exposure conditions j

$$R_{i,j} = R_{\text{PRC},j} \frac{\alpha_i}{\alpha_{\text{PRC}}} \quad (12)$$

The compound-specific effect can be modeled by Eq. 13:

$$\log \alpha_i = 0.0130 \log K_{\text{ow}}^3 - 0.3173 \log K_{\text{ow}}^2 + \log K_{\text{ow}} \quad (13)$$

Finally, C_w of a chemical in water can be calculated by Eq. 14:

$$C_w = \frac{N}{\left(V_s K_{\text{sw}} \left(1 - \exp\left(\frac{-R_s t}{V_s K_{\text{sw}}} \right) \right) \right)} \quad (14)$$

On the same idea, Vrana et al. [17], developed an empirical equation for *in situ* estimation of sampling rates (Eq.15):

$$\log R_s = P_i + 22.755 \log K_{\text{OW}} - 4.061 \log^2 K_{\text{OW}} + 0.2318 \log^3 K_{\text{OW}} \quad (15)$$

This polynomial and empirical model is applicable only for interpolation for compounds with $\log K_{\text{OW}}$ values within the range 3.7-6.8. This approach is of interest for pollutants for which no calibration data exist and authors have demonstrated that this relation increases the accuracy of TWAC estimates.

Another model based on K_{sw} estimation was introduced by Rusina et al. [44] for silicone rubbers.

$$R_s = \beta K_{\text{sw}}^{-0.08} \quad (16)$$

This model was developed for the WBL controlled compounds (*i.e.* the most hydrophobic molecules).

Finally, Booij et Smedes [43] established a nonlinear regression model. Sampling rates can be estimated using nonlinear least-squares (NLS) methods, by considering f as a continuous function of K_{sw} , with R_s as an adjustable parameter (Eq 17):

$$f = \exp\left(-\frac{R_s t}{K_{\text{sw}} V_s}\right) \quad (17)$$

This last model (Eq. 17) is now largely used for SPMD or LDPE membranes, but not applied (or an equivalent approach) to the non-polar configuration of the Chemcatcher®.

2. Sampler configuration and selectivity

2.1 Chemcatcher® body

The Chemcatcher® is composed of a disk and, optionally, a membrane sealed into a PolyTetraFluoroEthylene (PTFE) or polycarbonate support (PC). Three different housing geometries were successively developed (Figure 1).

The first one is composed of two PTFE parts which are screwed to seal the disk and the membrane. A copper mesh can be added to protect the disk from mechanical damage and biofilm development. In this design, the disk is located inside a 20 mm deep cavity in the front of the sampler body [3, 16].

In the second design, two molded PC parts are clipped together around the membrane and the disk to seal the device. Compared to the previous housing, the depth of the cavity is reduced to 7 mm. This reduced depression allows higher sampling rates due to the thinner water boundary layer. However, in this configuration, the Chemcatcher® is more sensitive to variations of flow velocity and turbulence than the other designs [45]. This Chemcatcher® body is designed to be single-use.

Disposability, which makes cleaning unnecessary, may be seen as an advantage [45]. However, for cost considerations, it must be balanced with the large number of samplers needed during field deployments and calibration experiments.

The third design is composed of two PTFE parts which screw together to seal the membrane and the disk. The depression of this design is approximately 2 mm and thus results in increased sampling rates, as for the second design.

During transport prior to deployment, a cap can be used to protect the disk and the membrane. All Chemcatcher[®] designs are also equipped at the back with a fastening lug which allows its suspension, facing downward, during field exposure. The sampling area is comprised between 14.5 and 17.5 cm².

2.2- Available materials for the receiving phase and diffusion-limiting membrane

Four types of Empore disks are used as receiving phases: C₁₈, SDB-RPS, SDB-XC and chelating disks. C₁₈, a silica sorbent bonded with octadecyl groups, is more appropriate for low polarity to nonpolar compounds. SDB-RPS (styrenedivinylbenzene-reverse phase sulfonated) is a poly(styrenedivinylbenzene) copolymer modified with sulfonic acid groups to make it hydrophilic and SDB-XC (styrenedivinylbenzene-exchange) is a poly(styrenedivinylbenzene) copolymer used as a reversed phase sorbent. These last two phases consist of 100% copolymeric particles that are spherical, porous and cross-linked and are suitable for polar and low polarity compounds. Chelating disks are made up of a polystyrene–divinylbenzene copolymer that has been modified with iminodiacetic acid groups and are suitable for metals.

The previously described receiving phases can be overlaid with different types of membranes or applied in a “naked” version [46]. The most commonly used membranes are cellulose acetate (CA, 0.45 μm pore size, 135-152 μm thickness), low-density polyethylene (LDPE, 10 Å pore size, 40 μm thickness), polysulfone (PS, 0.2 μm pore size, 152 μm thickness) and polyethersulfone (PES, 0.1-0.2 μm pore size, 40-146 μm thickness), although other materials were also tested [3].

2.3- Disks and membranes: assorted mountings according to the targeted pollutants

One of the advantages of the Chemcatcher[®] design is its potential application to a variety of both organic and inorganic contaminants by the use of a suitable combination of receiving phase and membrane.

For inorganic compounds, the most commonly used receiving phase is the iminodiacetate functionalized chelating disk. The chelating disk is associated to a cellulose acetate (CA) membrane for trace metals such as Cd, Cu, Ni, Pb and Zn [11, 34, 47-51]. In the case of inorganic mercury, the chelating disk was used by Aguilar-Martinez et al. [47] in combination with a polyethersulfone (PES) membrane. Aguilar-Martinez et al. [47] also evaluated a C₁₈-CA configuration for the sampling of organotin compounds.

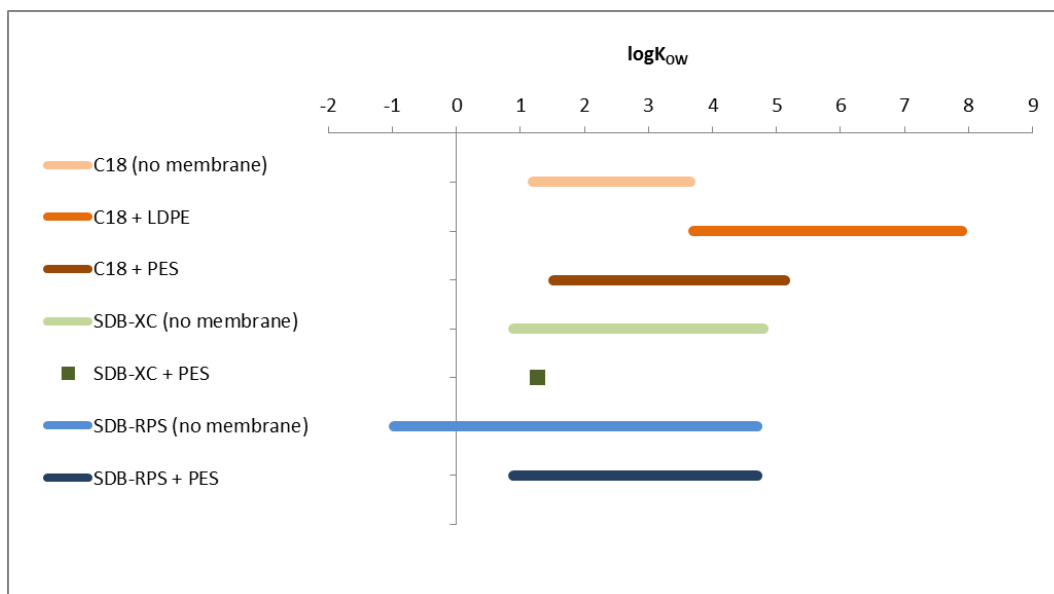


Figure 3: logK_{ow} application field tested (sampling rates available) in publications for the different receiving phases

For organic compounds, a larger variety of receiving phases and membranes may be found in the literature. Figure 3 summarizes the log K_{ow} domains successfully tested for the various membrane-disk combinations, *i.e.* for which sampling rates are available (see Database S1 of supplementary materials). For the most hydrophobic compounds, namely polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), polychlorobiphenyls (PCB), polybromodiphenylethers (PBDE), chlorobenzene and organochlorine pesticides (dieldrin, endosulfan, lindane, pp'-DDT), a PES membrane is not suitable for accumulation and instead a C₁₈ disk covered by an LDPE membrane has been used. Organic chemicals with K_{ow} ranging between 1 and 4 (mainly pesticides and pharmaceuticals) were sampled with a variety of disks and membranes. The polar herbicides amitrole, glyphosate and its metabolite aminomethylphosphonic acid (AMPA) were found to be retained by the SDB-XC and SDB-RPS disks [30, 52]. The anion-exchange Empore disk, which was also tested for these compounds, did not prove to be a suitable receiving phase as elution of the accumulated analytes could not be performed [52].

2.4 Considerations with the use of a covered or uncovered Chemcatcher® configuration

Chemcatchers® are often used with a membrane covering the receiving disk. The role of this membrane is threefold: (1) protection of the disk, (2) selectivity of the accumulated molecules depending on the material used and (3) control of analyte uptake.

A large variety of membranes were tested by different authors [3, 53]. Kingston et al. [3] tested ten different membranes [PES, polyvinylidene fluoride (PVDF), PC, PTFE, glass fiber, cellulose dialysis, 3 types of polyethylene (PE) and polyvinylchloride (PVC)] with a C₁₈ disk. This work showed that PE and PVC materials were more suitable for the sampling of PCB and HAP whereas PES, PVDF and PC membranes were more adapted to sample pesticides. PTFE, glass fiber and cellulose dialysis sampled pesticides, PCB and HAP but with low accumulation factors.

Additionally, the Chemcatcher® device, which employs solid materials for the receiving phase, can be used without a membrane, *i.e.* in a “naked” configuration. Several studies were conducted to evaluate to what extent the absence of a diffusion-limiting membrane impacts analyte uptake and sampler reliability.

Firstly, Empore disks employed without membrane accumulate a wider range of analytes with higher sampling rate values (Figure 4) [54]. Indeed, for a range of highly hydrophobic

compounds (bromodiphenylethers, the insecticide DDT and its metabolites), the use of a membrane over the C₁₈ disk lowered the accumulation 12-270 times for a LDPE membrane and 270-2500 times for a PES membrane [29]. Natural and synthetic estrogens accumulated in a C₁₈ disk with a 10-80-fold reduced sampling rate when an LDPE membrane was used (1400-fold less for estronesulphate) and a 6-14-fold decrease for a PES membrane [55]. In an artificial stream exposure, the insecticide thiacloprid was sampled on an SDB-XC disk at a rate of 0.035 L.day⁻¹ and 0.071 L.day⁻¹ respectively with or without a PES membrane [56]. The sampling rate decrease due to the diffusion-limiting membrane thus appears to be highly compound-dependent, probably as a result of specific interactions with the membrane. The sampling of molecules is more selective with a membrane [3, 55, 56] and Figure 4 shows the different log K_{ow} range of organic pollutants sampled by the most commonly used Chemcatcher[®] configurations. An LDPE membrane allows sampling of less polar molecules (ranging from 3.5 to 7.0) whereas PS or PES membranes sample the most polar molecules (ranging from 1.0 to 5.0).

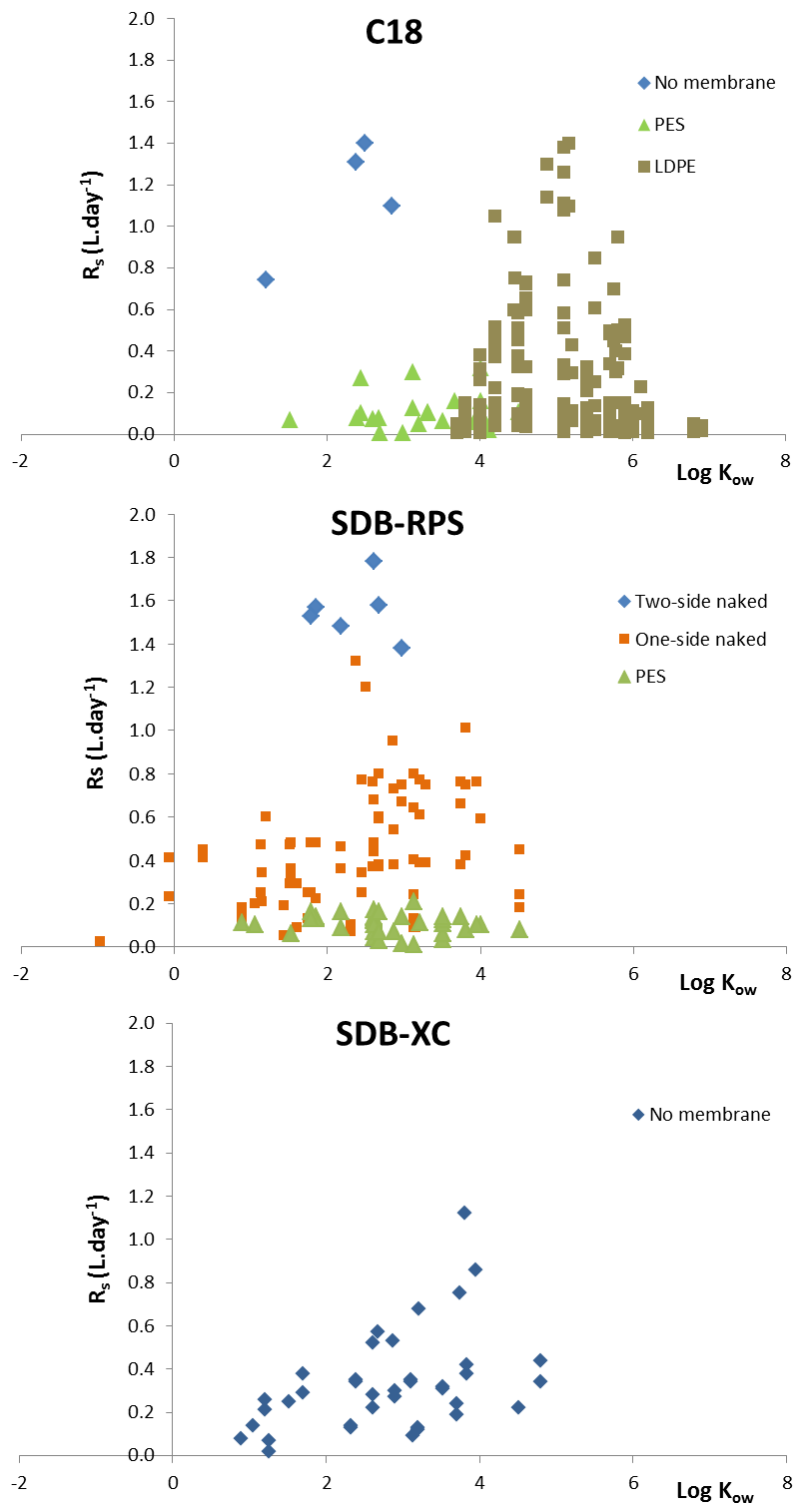


Figure 4: R_s values obtained for the various sampler configurations

Secondly, the “naked” configuration leads to a decrease in the integrative period of linear uptake, which would limit its use to only short deployment periods. In a laboratory flow-through exposure, Camilleri et al. [31] compared the accumulation of several endocrine disruptors on two C_{18} disks: uncovered or covered with a PES membrane. A 16 fold increase of the R_s was observed for Bisphenol A with uncovered C_{18} disks and a 126 fold increase for 4-tert-Octylphenol but the linear accumulation period was reduced to only 4 days. Similarly, Shaw et al. [19] observed a linear uptake for eight pesticides over the entire experiment (30 days) when the SDB-RPS disk was covered with a

PES membrane. For the uncovered disk, sampling rates were increased by a factor 2.5-3.5 but analyte uptake was no longer linear after 10 days of exposure. In two studies, Stephens et al. [28, 46] estimated that the linear accumulation for some pesticides in rivers was 5-7 days. Tran et al. [53] compared accumulation of five non-ionized pesticides with the use of two different membranes (PS and PES) and showed that PES was more suitable for all compounds except diuron. Tran et al. [53] extracted the membrane and the disk separately to study the partition between compartments and observed that diuron was highly accumulated in the membrane compared to the other tested pesticides. After 6 days, the ratio of diuron accumulated in the PES membrane compared to the Empore disk was 3.3:1 whereas this ratio was in the range of 1:1.2 and 1:1.5 for four other pesticides. From these results, the authors concluded that analytes first adsorbed onto the membrane, then diffused through the membrane and finally accumulated on the disk. These results were in accordance with other observations showing that the use of a diffusion-limiting membrane induces a lag-time between sampler deployment and the beginning of accumulation [54, 56]. Vermeirssen et al. [54] observed a lag phase for compounds with $\log K_{ow}$ higher than 2.0 (diuron and diazinon). Two experiments were conducted for 6 and 32 days and the estimated lag phases were slightly different, probably as a result of a temperature variation between the experiments (20.5°C and 13.8°C, respectively). For instance, diazinon had a lag phase of 2.7 days for the 6-day trial and of 11 days for the 32-day trial. This lag-phase could be problematic for the quantification of these compounds in case of short-term fluctuating concentrations. All these considerations could be explained by the Eq. 7 (see I.1.2). With an uncovered mounting of the Chemcatcher® the middle term related to the transfer across the membrane is removed (Eq. 18).

$$\frac{1}{k_0} \frac{\delta_w}{D_w} \frac{\delta_s}{K_{sw}D_s} \quad (18)$$

This leads to an increase of the sampling rate R_s and eliminating rate k_e . Therefore the naked configuration is more responsive and more relevant for short-term fluctuating concentrations.

The third constraint encountered when applying uncovered Empore disks is the higher extent of biofouling and the risk of deterioration during field deployment. Passive samplers are highly prone to biofilm development at their surface. This biofilm, whose development essentially depends on the material in contact with water, is known to potentially affect sampling rates by reducing the permeability of the diffusion-limiting membranes [56, 57] (see Part B [27] for details). PES membranes exhibited a higher resistance to biofouling compared to other commonly employed membranes for the POCIS or the Chemcatcher® in an organic polar configuration. However, depending on environmental conditions and sampled media, biofouling can occur on passive samplers even if a PES membrane is used [57] (see Part B [27] (part III-1)) for the influence of biofouling on sampling). Harman et al. [57] and Schafer et al. [56], who performed a 10-day deployment in an artificial stream, observed a biofilm layer on the uncovered disk while no biofouling occurred on samplers equipped with a PES membrane. Schafer et al. [56] reported that biofouling on the naked disk drastically decreased the sampling rates and became a source of error for the TWAC calculation.

As a consequence of the smaller range of linear uptake and the higher risk of biofouling, it is recommended that uncovered Chemcatchers® are deployed in the field only during reduced exposure periods. Taking advantage of the accelerated uptake kinetics of this “naked” sampler, this configuration has been suggested for the integration of short-term variations in environmental concentrations [56].

2.5 Role of interstitial n-octanol

For highly hydrophobic compounds, a high sampling rate is needed because of their very low concentration in water. R_s values are however limited by the additional internal resistance to mass transfer caused by water or air, which are present in C18 pores and as a thin layer between the surface of the LDPE membrane and the receiving phase [16]. In order to optimize the non-polar

Chemcatcher®, Vrana et al.[16] evaluated the influence of three different gap-filling fluids (air, water and *n*-octanol) on PAH sampling characteristics (log K_{ow} in the range 4.0 - 6.2). As a result of the addition of *n*-octanol in interstitial spaces, both the magnitude of the sampling rate and the sampling precision were improved. A complete description of mass transfer theoretical aspects can be found in Vrana et al. [16]. Briefly, *n*-octanol is a high permeability (diffusivity x solubility) solvent for hydrophobic chemicals, resulting in a several orders of magnitude lower resistance to mass transfer compared to air or water, in particular for large ringed PAHs.

Improvement in sampling performance was confirmed by de la Cal et al.[29] for two PBDE congeners (BDE-47, BDE-153), the pesticide DDT and its main metabolites. This sampler configuration was later applied by several authors for PAHs, PCBs, hexachlorobenzene, pp'-DDE or chlorinated pesticides (dieldrin and lindane) [15, 17, 18, 24, 45, 58].

n-octanol is also characterized by low volatility and high viscosity, which (1) make it a suitable interstitial solvent and prevent analyte loss during sample preparation and storage but (2) lead to certain constraints in the GC-MS analysis [16].

3. Practical aspects in the processing of Chemcatcher® devices

3.1 Preparation and conditioning of the sampler

The preparation of the sampler depends on the type of disk and on the analytes of interest. The various preparation protocols applied by different authors are summarized in Table 2.

Tab 2: Preparation and conditioning of the sampler

		Membrane conditioning		Disk conditioning	
		Protocols	Ref	Protocols	Ref
Metals (including inorganic Hg)		PES, PS and CA membranes No conditioning	[29, 39-43, 53]	Chelating disk - 20mLHCl(6mol/L), 30min sonication - Washing with 50 mL UPW	[29, 39, 40]
		CA membrane - Soaked in ethanol solution of 0.05% nafion,(w/v) - Dried at 30°C	[11]	- 20mLHCl(3mol/L) - 2x50mL UPW - 50mL acetate buffer (pH5.3) - 3x20mL UPW	
				Chelating disk - 30mL HNO ₃ (2 mol/L)	[43]
				Chelating disk - 50 mL HNO ₃ (3 mol/L) - 2x50 mL UPW - 50 mL ammonium acetate (0.1 mol/L, pH 5.3) - 3x20 mL UPW	[11]
Organo-tins		CA membrane No conditioning	[39, 40, 53]	C₁₈ - Soaked in MeOH 30 min - Rinsed in UPW (several times)	[39, 40, 53]
Organics	PAH - PCB	LDPE Soaked in <i>n</i> -hexane for 24h and dried	[27, 65]	C₁₈ - Soaked in 10mL MeOH for 20 min - Soaked in UPW - Excess water removed by dry tissue	[3, 54, 55]

			<p>C₁₈</p> <ul style="list-style-type: none"> - Soaked in MeOH 20 min - (Spiked with PRCs:10mLMeOH, 20mL UPW, 500mL PRC solution in UPW, disk dried) - 450µL interstitial <i>n</i>-octanol 	[15, 16, 50, 69-71]
			<p>C₁₈</p> <ul style="list-style-type: none"> - Soaked in MeOH overnight - 50 mL MeOH then 150 mL UPW through extraction module - Spiked with PRCs (250mL PRC solution in UPW, disk dried) - 450µL interstitial <i>n</i>-octanol 	[65]
			<p>C₁₈</p> <ul style="list-style-type: none"> - Disk soaked in MeOH 20min until translucent - On extraction module, passing 10 mL MeOH then 20 mL UPW 1 : disk dried under vacuum for 30 min 2 : no drying 3 : disk dried under vacuum for 30 min, 1 mL of <i>n</i>-octanol in acetone (45%, v/v) put on the disk, acetone allowed to evaporate under fume hood 	[27]
Pesticides	<p>LDPE membrane</p> <ul style="list-style-type: none"> - Washed 24h in <i>n</i>-hexane - Dried 	[22]	<p>C₁₈</p> <ul style="list-style-type: none"> - Soaked in MeOH until translucent - Washed with 10mL MeOH - 20 mL UPW - Water saturated disk or dried one (30 min under nitrogen) - Added 1mL solution of <i>n</i>-octanol in acetone (45%, v/v) 	[22]
	<p>PES membrane</p> <ul style="list-style-type: none"> - Soaked in 20 mL MeOH 20 min - Soaked in UPW 5 min 	[32]	<p>SDB-RPS, SDB-XC</p> <p>On a Diskcover-47</p> <ul style="list-style-type: none"> - 10 mL acetone - 10 mL isopropyl alcohol - 10 mL MeOH - 10 mL UPW 	[23, 30, 44, 48, 56]
	<p>PES membrane</p> <ul style="list-style-type: none"> - Soaked in MeOH 12h-24h - Rinsed in UPW 	[28, 48, 57, 72]	<p>SDB-RPS or SDB-XC</p> <ul style="list-style-type: none"> - Soaked 10 mL MeOH during 30 min - Soaked in UPW/MeOH (50/50, v/v) overnight on diskcover-47 passed 10 mL acetone, - Then 10 mL MeOH and 10 mL UPW 	[45]
	<p>PES membrane</p> <ul style="list-style-type: none"> - 30 min in MeOH - 30 min in UPW 	[46]	<p>SDB-RPS, SDB-XC or C₁₈</p> <ul style="list-style-type: none"> - Soaked in 10 mL MeOH during 20-30 min - Soaked in UPW 5-30 min (- Excess water removed by dry tissue) (- Spiked PRC (250 mL UPW spiked)) 	[3, 21, 28, 31-33, 38, 46, 57, 67-76]
	<p>PS membrane</p> <ul style="list-style-type: none"> - Soaked in MeOH 30 min - Rinsed in UPW for 5 min <p>PES membrane</p> <ul style="list-style-type: none"> - Soaked in MeOH 20% overnight - Soaked in MeOH 50% overnight (twice) - Rinsed in UPW for 5 min 	[45]		
Pharmaceuticals	<p>PES membrane</p> <ul style="list-style-type: none"> - Soaked in MeOH - Dried <p>LDPE membrane</p> <ul style="list-style-type: none"> - Soaked in <i>n</i>-hexane - Dried 	[47]	<p>C₁₈</p> <ul style="list-style-type: none"> - 50 mL MeOH - 25 mL UPW - Spiked PRC (250 mL UPW spiked) 	[24]

		<p>PES membrane</p> <ul style="list-style-type: none"> - 30 min in MeOH - 30 min in UPW 	[46]	<p>C₁₈</p> <ul style="list-style-type: none"> - Soaked in MeOH until translucent - 10 mL MeOH - 20 mL UPW - For LDPE mounting, dried and impregnated with 1 mL <i>n</i>-octanol in acetone (45%, v/v) 	[47]
				<p>SDB-RPS and SDB-XC</p> <ul style="list-style-type: none"> - 30 min in MeOH - 30 min in UPW 	[25, 31, 46, 68]

3.1.1 Inorganics

For inorganic compounds, chelating disks were subjected to an acidic conditioning step (HNO₃ or HCl solution) which was sometimes followed by a buffering step. This procedure is consistent with the disk manufacturer's recommendations. Indeed, soaking in an ammonium acetate buffer solution at pH 5.3 allows conversion of the chelator groups to the most active form. The number and volume of acidic fractions used varied among researchers. In Aguilar-Martinez et al. [34, 47, 48], the acidic washing step was performed in an ultrasonic bath probably to improve solution penetration and thus cleaning efficiency.

The SDB-RPS disk applied for inorganic mercury was conditioned using three successive solutions: acetone, methanol and ultrapure water (UPW) [48].

A conditioning of the CA membrane was mentioned by Bjorklund Persson et al. [11], but more for coating than cleaning purposes. In this work, a Nafion coating was primarily used to protect the membrane from biofouling but was also found to act as a speciation barrier by preventing the diffusion of metals bound to colloids. Nafion is a fully fluorinated ion exchange resin consisting of a fluorinated backbone and pendent sulfonic acid groups. It was applied by soaking the membrane in an ethanol solution of 0.05% w/v Nafion and then drying in air [11, 59]. These authors also applied a Nafion coating directly on the chelating disk, which could then be exposed without the diffusion limiting membrane.

3.1.2 Organotin compounds

The C18 disk used for the sampling of organotin compounds was conditioned by soaking in methanol, until translucent, and then by rinsing several times in UPW (Ultra Pure Water) [47, 48, 60]. The conditioned disks were stored in a Petri dish in wet conditions at 4°C before use. No conditioning of the CA diffusion membrane was mentioned by these authors.

3.1.3 Organics – PAH-PCB

The most hydrophobic organic chemicals were sampled by means of a C18-LDPE Chemcatcher® configuration. For the LDPE membrane, a cleaning step was only mentioned by Vrana et al. [16] who carried out a 24 hour soaking in *n*-hexane followed by drying. For the conditioning of C18 disks, the following successive steps were used: soaking in methanol, rinsing in UPW and drying under vacuum. Disks were loaded with *n*-octanol in solution in acetone (45%, v/v). Acetone was afterward allowed to evaporate which resulted in a disk loaded with 450µl of *n*-octanol.

For El-Shenawy et al. [61, 62], the drying step under vacuum was replaced by the use of a dry tissue in order to remove excess water while avoiding complete drying of the disk.

3.1.4 Organics – Pesticides and pharmaceuticals

Three types of membranes were used: LDPE, PES and PS. LDPE membranes were conditioned by soaking in *n*-hexane for 24 hours and were then dried. PES and PS membranes were conditioned with methanol and then rinsed with UPW.

Four different disks were used for pesticides and pharmaceuticals: C18, SDB-RPS and SDB-XC. The different disks were conditioned by soaking in methanol and then rinsing with methanol and

ultrapure water. Disks could be spiked during the conditioning step with PRC, which were diluted in water or simultaneously added with the interstitial *n*-octanol when a C18 disk was used. A preliminary step with acetone was sometimes added before methanol for SDB-XC disks [30, 35, 52, 53, 56, 63]. A step with isopropyl alcohol was also added just after acetone [30, 35, 52, 56, 63].

For both the membrane and the receiving phase, the precise conditioning variables, such as the volumes and proportions of solvents, the number of fractions and the soaking duration, varied among the applications and analytes (Table 2).

3.2 Elution and extract analysis

The procedures for the sampler elution and subsequent eluate analysis depended on the type of disk and on the analyte of interest (Table 3).

Tab 3: Elution and extract analysis

		Membrane elution		Disk elution		Analysis	
		Protocols	Ref	Protocols	Ref	Analytical technic	Ref
Metals(including inorganic mercury)		PES membrane - 2x10 mL HCl (12mol/L) in ultrasonic bath 10 min	[29]	Chelating disk - 2x10 mL HCl (12 mol/L), 10 min ultrasonic bath	[29, 39, 40]	ICP-MS	[11, 41-43]
				Chelating disk - 40 mL HNO ₃ (1mol/L)	[41]	FI-ICP-MS	[29, 39, 40]
				Chelating disk - 30 mL HNO ₃ (2mol/L)	[43]	LA-ICP-MS	[11]
				Chelating disk - 3 x 8 mL HNO ₃ (3 mol/L)	[11]		
Organo-tins				C ₁₈ - 8 mL acetic acid (13 mol/L) in MeOH, 10 min ultrasonic bath	[39, 40, 53]	GC-ICP-MS	[39, 40, 53]
						GC-FPD	[40, 53]
Organics	PAH - PCB	LDPE membrane - Rinsed with 5 mL acetone	[15-17, 27, 37, 50, 51]	C ₁₈ - 5 mL acetone, 5 min ultrasonic bath -10 mL ethyl acetate/2,2,4-trimethylpentane (50/50, v/v), 5 min ultrasonic bath -Concentration to 1 mL under nitrogen	[54, 55]	GC-MS	[3, 15-17, 22, 27, 32, 37, 50, 51, 54-56, 65, 67]
				C ₁₈ - 5 mL acetone, 5 min ultrasonic bath -5 mL ethyl acetate/2,2,4-trimethylpentane (50/50, v/v), 5 min ultrasonic bath - Total volume (disk + membrane) filtered through a drying cartridge (1g sodium sulfate) - Reduction to 0.1 mL under nitrogen and complete with <i>n</i> -hexane or <i>n</i> -octanol depending on treatment	[15-17, 27, 37, 50, 51, 65]	GC-ToF	[30]
	Pesticides	PES membrane - Soaked in 5 mL acetone	[57]	C ₁₈ - 10 mL acetone, ultrasonic bath 5 min - 10 mL acetone/hexane (1/1, v/v), ultrasonic bath 5 min - Combined extracts passed through Na ₂ SO ₄ drying cartridges	[22]	HPLC-UV	[23, 45, 57]
PES membrane - 2x7mL MeOH, 30 min rotary shaker 120rpm - Filtration and reduction to 1mL		[46]			HPLC-electrochemical detector	[23, 44]	

		PS and PES membranes - Soaked in 2x4 mL MeOH ultrasonic bath - Reduction to near dryness under nitrogen [45]	SDB-RPS or SDB-XC - Disk dried - 2x10 mL ACN/MeOH, (50/50, v/v) (or 15 mL and ultrasonic bath for 10 min) - Evaporation to dryness [30, 48, 56]	LC-MS-MS	[28, 33, 46, 48, 67-76]
		SDB-RPS or SDB-XC - 5-8 mL acetone (ultrasonic bath 5min, rotary shaker 120 rpm, orbital shaker or with a Diskover-47) - 5-7 mL MeOH (ultrasonic bath 5min, rotary shaker 120 rpm, orbital shaker or with a Diskover-47) - Reduction to 1 mL (rotary evaporation, vacuum centrifuge or nitrogen) - Filtration with a 0.45 µm PTFE syringe filter - Evaporation to 500 µL [31-33, 45, 46, 68, 72]			
		SDB-RPS or C₁₈ - 5 mL acetone, ultrasonic bath 5 min - 10 mL ethyl acetate/trimethylpentane, (50/50, v/v), ultrasonic bath 5 min - Reduction of volume and filtration (0.45 µm, PTFE) - Reduction under nitrogen [3, 21, 28, 67, 71, 73-75]			
		C₁₈ - 2x 5 mL MeOH, ultrasonic bath 5 min - Reduction of volume with rotary evaporation to 1 mL - Filtration (0.45 µm, PTFE) [69, 70, 76]			
		C₁₈ - 2x5 mL acetone, ultrasonic bath 5 min - Filtration of extracts (membrane and disk) on Na ₂ SO ₄ drying cartridges [57]			
Pharmaceuticals		C₁₈ For LDPE configuration - 15 mL acetone, ultrasonic bath 5 min - 10 mL acetone/hexane (50/50, v/v), ultrasonic bath 5 min - Combined extracts passed through Na ₂ SO ₄ cartridges - Reduction under nitrogen [47]		LC-MS-MS	[25, 47]
		For PES configuration - 2x10 mL acetone/MeOH, (50/50, v/v) ultrasonic bath 5 min - Combined extracts passed through Na ₂ SO ₄ cartridges - Reduction under nitrogen SDB-RPS - 7 mL acetone, ultrasonic bath 5 min - 7 mL MeOH, ultrasonic bath 5 min - Filtration with a 0.45µm PTFE syringe filter - Evaporation to 100 µL [25]			

3.2.1 Inorganic and organotin compounds

Only one author mentioned the extraction of the sampler membrane [34]. This extraction was performed with a 12 M HCl solution in an ultrasonic bath and was carried out in order to study the accumulation factor of metals in the membrane. The protocols for chelating disks included an elution step with an acidic solution (HCl or HNO₃) sometimes associated with sonication.

Trace metal analyses were mainly performed on eluates with Inductive Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). Björklund Blom et al. [50] successfully tested LA-ICP-MS (Laser Ablation) for the direct analysis of trace metals accumulated on the disk. This technique was developed to avoid the elution step and, according to the authors, limit the risks of contamination and alteration during

sample handling and reduce the problem of oxide interference during analysis. Despite these advantages, the calibration had to be performed using samplers exposed to known concentrations under laboratory conditions and afterward analyzed by LA-ICP-MS. For organotin compounds the ICP-MS was coupled with a Gas Chromatography (GC) separation or a Gas Chromatography-Flame Photometric Detector (GC-FPD) was used.

3.2.2 Organics – PAH-PCB

For these contaminants, the membrane elution was performed by an organic solvent: acetone for Allan et al., [24, 58] Lobpreis et al. [45] and Vrana et al. [15-18] and methanol for Tran et al. [53]. Tran et al. [53] analyzed this fraction separately from the disk eluates whereas Allan et al. [24, 58], Lobpreis et al. [45] and Vrana et al. [15-18] combined the two fractions.

The disks were eluted in three stages: acetone in an ultrasonic bath, followed by ethylacetate/2,2,4-trimethylpentane (50/50, v/v) in an ultrasonic bath and finally, reduction under nitrogen. Allan et al. [24, 58], Lobpreis et al. [45] and Vrana et al. [15-18] added an extract drying stage by passing through a sodium sulfate cartridge. For these compounds, analyses were performed by GC/MS or GC/ToF (Time of Flight).

3.2.3 Organics – Pesticides and pharmaceuticals

The membranes were eluted by acetone or methanol. Vermeirssen et al. [54] analysed this extract separately from the receiving phase whereas Nyoni et al. [64] combined both extracts.

For the disks, various protocols were reported using organic solvents (Table 3).

For these compounds, analyses were performed using High Performance Liquid Chromatography with an Ultraviolet Detector (HPLC-UV) or with a tandem Mass Spectrometer detector (HPLC-MS/MS). A special application for glyphosate, its metabolite AMPA and amitrole, used an HPLC coupled with an ElectroChemical Detector [30, 52].

4 Comparison with other passive samplers

For organotin compounds, the Chemcatcher[®] [47, 48, 60] and SPMD [65, 66] are the only two used passive samplers. Performance of the Chemcatcher[®] and SPMD can be compared using several criteria (for instance, limit of quantification, extraction procedure, matrix effect and ease of analysis) but data are still scarce and these samplers have never been used jointly during laboratory or field studies. For the Chemcatcher[®], Aguilar-Martinez et al. [60] evaluated method quantification limits (MQL) of 3.3-19.0, 0.8-3.5, 0.8-7.0 and 4.6-25.0 ng.L⁻¹ for monobutyltin, dibutyltin, tributyltin and triphenyltin, respectively. MQL were determined as the minimum water concentration detectable after a 14-day exposure and were found to be suitable for the monitoring of slightly contaminated waters. However, the authors noted that the Environmental Quality Standards imposed by the Water Framework Directive [67] are not easily reached by either spot water or Chemcatcher[®] samplings. For SPMD, results were only expressed in ng.g⁻¹ of triolein as no sampling rates were available [65]. Extraction and analytical procedures differed between samplers. Chemcatcher[®] extraction was performed with 8mL of acetic acid in methanol (13 mol.L⁻¹) in an ultrasonic bath for 10 min. Recoveries were in the range 70-80 % for monobutyltin and 90-100 % for dibutyltin, tributyltin and triphenyltin [48, 60]. The extraction procedure for SPMD was performed with much higher volumes of solvent (200 mL aliquots of cyclohexane-dichloromethane) and for a longer time (3 times 24h). SPMD extracts were subsequently concentrated and cleaned-up. The presence of triolein in SPMD extracts, which results in background emission in GC-AED (atomic emission detector) analysis, required that the authors adapt the procedure with an improved clean-up. Organotin compounds from Chemcatcher[®] extracts were analysed directly after derivation by GC-ICP-MS for monobutyltin, dibutyltin and tributyltin, and GC-FPD (flame photometric detector) for triphenyltin [48, 60].

For trace metals, the most commonly used passive sampler is DGT, developed by Davison and Zhang [68] and now considered a robust monitoring device for the determination of labile

concentrations. DGT and Chemcatcher[®] were used jointly in several studies [49, 69-71] thus allowing for a direct comparison of devices. After exposure, DGT and Chemcatcher[®] undergo a similar procedure, *i.e.* a nitric acid elution and a subsequent ICP-MS analysis. DGT and Chemcatcher[®] can both be used to provide TWAC even if accumulation of trace metals in the receiving phase is based on different mechanisms. Indeed, accumulation in the DGT receiving phase (generally Chelex-100) is controlled by diffusion through the diffusive gel. Models derived from Fick's first law and laboratory-measured diffusion coefficients are used to calculate TWAC [68]. For the metallic configuration of the Chemcatcher[®], a preliminary calibration procedure is needed in order to determine the sampling rate of each trace metal [49, 69]. As noted by Allan et al. [49, 69], uncertainties in the determination of TWAC were increased by a bias in the selection of suitable R_s and the presence of a water boundary layer. Another critical issue in the interpretation of Chemcatcher[®] and DGT data is that the fractions sampled by these devices correspond to (1) freely dissolved metals and (2) inorganic and organic complexes able to dissociate during diffusion. Allan et al. [49, 69] compared TWACs to unfiltered, filtered (0.45 μ m) and ultra-filtered (5 kDa) spot water samples. These authors concluded that Chemcatcher[®] and DGT (open pore) data were generally consistent with the filtered and ultra-filtered fractions of spot water samples. Allan et al. [69] also observed the ability of both samplers to respond to highly fluctuating metal concentrations. In Roig et al. [71], a fairly good agreement was found between both passive samplers, except for lead because of a high uncertainty in calibration for this element. During an intercomparison exercise, DGT and Chemcatcher[®] data were not easy to compare as Chemcatchers[®] were deployed by only one participant at one site [70].

Depending on the polarity of organic compounds, Chemcatcher[®] could be compared to more commonly used devices: POCIS (for the SDB-XC or SDB-RPS with PES membrane) and SPMD (for the C₁₈ with LDPE membrane). Only a few studies [29, 54, 58, 72] were conducted with the objective of comparing the performances of these passive samplers, in particular to investigate the various uptake kinetics and sampling rates [54, 72]. Indeed, R_s values will differ because of the intrinsic characteristics of each device (materials for the receiving phase and membrane, diffusion and accumulation mechanisms and sampling area). But this comparison is made difficult by the variety of calibration procedures that are applied, mainly different hydrodynamic, matrix and temperature conditions.

The major practical issues that arose from the comparison of SPMD and Chemcatcher[®] concern the standard deviation between replicates and the quantification limits of the different passive samplers. Chemcatcher[®] results appeared more reproducible than SPMD, as Allan et al. [58] showed lower standard deviations for the Chemcatcher[®]. Allan et al. [58] also highlighted the lower sampling rates obtained with Chemcatcher[®] compared to SPMD; explaining that this was essentially due to the higher sampling area of the SPMD (460 cm² vs 17 cm² for the Chemcatcher[®]). De la Cal et al. [29] indicated that the Chemcatcher[®] was not as efficient as SPMD for sampling low levels of contaminants. They also specified that the new Chemcatcher[®] design would probably give higher sampling rates due to the decreased water boundary layer (see section II-1). Jacquet et al. [72] compared the uptake kinetics of 19 PCBs for five devices: SPMD, LDPE strips, Chemcatcher[®], SR (Silicone Rubber) sheets and the CFIS (Continuous Flow Integrative Sampler). R_s values were normalized to a sampling area of 100 cm² (N_A). Authors attributed the generally lower N_A values for the Chemcatcher[®] to the shape of the first design. Higher N_A values would be expected with the later Chemcatcher[®] designs. Uptake curves were fairly linear for most PCBs and passive samplers throughout the exposure (91 days). Moreover, as stressed by the authors, a similar evolution of R_s values with PCBs was obtained for SPMD, LDPE strips, Chemcatcher[®] and SR sheets, despite the differences among sampler materials. Jacquet et al. [72] have also highlighted the problem of the models applied to calculate the Chemcatcher[®] TWACs.

For polar compounds, Chemcatcher[®] and POCIS, which are prepared with similar membrane material (PES) but different receiving phases, can be compared. Full reviews of R_s values obtained during POCIS calibrations are available in Morin et al. [73] and Harman et al. [33]. It appears, from

these reviews and the present work, that approximately 40 compounds (mainly pharmaceutical and pesticide residues) have been calibrated for both samplers. At present, as noted by Vermeirssen et al. [54], the sampling rate database includes more organic compounds for POCIS than Chemcatcher[®]. For polar compounds, only one study clearly compared Chemcatcher[®] and POCIS [54]. During 6-day and 32-day sorption experiments, Vermeirssen et al. [54] noted very similar uptake kinetics between the Chemcatcher[®] (SDB-RPS) and POCIS (« pesticide » configuration) for a selection of 22 compounds. They showed that the POCIS R_s values were 3.6-fold higher than those from Chemcatcher[®] but demonstrated that it was due to the difference between the sampling areas of these devices. The authors obtained a good correlation between both samplers with a factor of 2 between the R_s of 18 compounds (22 tested). The four other compounds had a Chemcatcher[®] R_s significantly higher or lower than the POCIS R_s . Diclofenac, mecoprop and sulcotrione had a 3- to 4-fold higher R_s for Chemcatcher[®] compared to POCIS, and diuron had a 2-fold higher R_s for POCIS compared to Chemcatcher[®]. Results were normalized to account for the higher POCIS sampling area (45.8 cm²). The authors explained the differences by the different properties of the sorbent materials (DVB-RPS vs C18), particularly in terms of extraction efficiency of molecules. Further investigations should be made to evaluate the uptake capacity of each sampler and the reversibility of sorption mechanisms (isotropic exchange) [54]. Comparing both samplers, Vermeirssen et al. [54] found that the Chemcatcher[®] was easier to handle and gave consistently more accurate replicates during experiments. Nonetheless, it is difficult to conclude that one sampler is superior to the other. Indeed, authors stressed that the POCIS is more versatile than the Chemcatcher[®] because the amount of sorbent can be easily increased to enhance the capacity of the sampler. Moreover, currently there is a larger diversity of materials that can be used as solid sorbents compared to disks.

5 Conclusion

Part A of this review investigated the various available Chemcatcher[®] designs and the following points were discussed in detail:

- Principle and calculation of C_w
- Available disks and membranes
- Preparation of the samplers
- Elution of the disks and analysis

The Chemcatcher[®] device is presently the only universal passive sampler for the monitoring of inorganic, organometallic and organic pollutants in environmental water bodies. This versatility of the Chemcatcher[®] can be seen as an advantage but may also pose several difficulties for the user.

Firstly, a wide range of disks and membranes is available and the choice of the sampler configuration (design, materials and presence of a membrane) has to be guided by the targeted analytes and the constraints of the study. The variety of available mountings also points out the necessity of harmonized preparation and analysis procedures. Secondly, the Chemcatcher[®] is one among a variety of other passive samplers which are generally adapted to a more limited application domain.

Part B of this review [27] deals with the various environmental applications of the Chemcatcher[®] and focuses on (1) *in-situ* calibration procedures, (2) monitoring and (3) ecotoxicological applications of the device.

References

- [1] D.A. Alvarez, P.E. Stackelberg, J.D. Petty, J.N. Huckins, E.T. Furlong, S.D. Zaugg, M.T. Meyer, *Chemosphere* 61 (2005) 610.
- [2] N. Mazzella, T. Debenest, F. Delmas, *Chemosphere* 73 (2008) 545.
- [3] J.K. Kingston, R. Greenwood, G.A. Mills, G.M. Morrison, L.B. Persson, *Journal of Environmental Monitoring* 2 (2000) 487.
- [4] D.A. Alvarez, J.D. Petty, J.N. Huckins, T.L. Jones-Lepp, D.T. Getting, J.P. Goddard, S.E. Manahan, *Environ. Toxicol. Chem.* 23 (2004) 1640.
- [5] J.N. Huckins, M.W. Tubergen, G.K. Manuweera, *Chemosphere* 20 (1990) 533.
- [6] A. Paschke, K. Schwab, J. Brümmer, G. Schüürmann, H. Paschke, P. Popp, *Journal of Chromatography A* 1124 (2006) 187.
- [7] B. Vrana, I.J. Allan, R. Greenwood, G.A. Mills, E. Dominiak, K. Svensson, J. Knutsson, G. Morrison, *TrAC, Trends Anal. Chem.* 24 (2005) 845.
- [8] G. Cornelissen, G. Okkenhaug, G.D. Breedveld, J.-E. Sorlie, *Journal of Hydrology* 369 (2009) 253.
- [9] A. Jahnke, P. Mayer, D. Broman, M.S. McLachlan, *Chemosphere* 77 (2009) 764.
- [10] P. Mayer, J. Tolls, J.L.M. Hermens, D. Mackay, *Environmental Science & Technology* 37 (2003) 184A.
- [11] L. Björklund Persson, G.M. Morrison, J.U. Friemann, J. Kingston, G. Mills, R. Greenwood, *Journal of Environmental Monitoring* 3 (2001) 639.
- [12] J. Kingston, UK. 2004.
- [13] J. Kingston, US. 2006.
- [14] H. Ahkola, S. Herve, J. Knuutinen, *Environmental Science and Pollution Research* 20 (2013) 1207.
- [15] B. Vrana, G.A. Mills, E. Dominiak, R. Greenwood, *Environmental Pollution* 142 (2006) 333.
- [16] B. Vrana, G. Mills, R. Greenwood, J. Knutsson, K. Svensson, G. Morrison, *Journal of Environmental Monitoring* 7 (2005) 612.
- [17] B. Vrana, G.A. Mills, M. Kotterman, P. Leonards, K. Booi, R. Greenwood, *Environmental Pollution* 145 (2007) 895.
- [18] B. Vrana, G.A. Mills, P.E.G. Leonards, M. Kotterman, M. Weideborg, J. Hajlova, V. Kocourek, M. Tomaniova, J. Pulkrabova, M. Suchanova, K. Hajkova, S. Herve, H. Ahkola, R. Greenwood, *Journal of Environmental Monitoring* 12 (2010) 863.
- [19] M. Shaw, G. Eaglesham, J.F. Mueller, *Chemosphere* 75 (2009) 1.
- [20] M. Shaw, M.J. Furnas, K. Fabricius, D. Haynes, S. Carter, G. Eaglesham, J.F. Mueller, *Marine Pollution Bulletin* 60 (2010) 113.
- [21] M. Shaw, J.F. Mueller, *Environmental Science & Technology* 43 (2009) 1443.
- [22] M. Shaw, J.F. Müller, *Marine Pollution Bulletin* 51 (2005) 876.
- [23] M. Shaw, A. Negri, K. Fabricius, J.F. Mueller, *Aquatic Toxicology* 95 (2009) 108.

- [24] I.J. Allan, K. Booij, A. Paschke, B. Vrana, G.A. Mills, R. Greenwood, *Journal of Environmental Monitoring* 12 (2010) 696.
- [25] J.N. Huckins, J.D. Petty, K. Booij, *Monitors of Organic Chemicals in the Environment*, Springer, 2006.
- [26] N.E.I. 5667-23, in: AFNOR (Ed.), *Water quality — Sampling — Part 23: Guidance on passive sampling in surface waters*, AFNOR. 2011, p. 38.
- [27] S. Lissalde, A. Charriau, G. Poulier, N. Mazzella, R. Buzier, G. Guibaud, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* (Submitted).
- [28] B.S. Stephens, A. Kapernick, G. Eaglesham, J. Mueller, *Environmental Science and Technology* 39 (2005) 8891.
- [29] A. de la Cal, M. Kuster, M.L. de Alda, E. Eljarrat, D. Barceló, *Talanta* 76 (2008) 327.
- [30] F. Sánchez-Bayo, R.V. Hyne, G. Kibria, P. Doble, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* (2013) 1.
- [31] J. Camilleri, N. Morin, C. Miège, M. Coquery, C. Cren-Olivé, *Journal of Chromatography A* 1237 (2012) 37.
- [32] E.L.M. Vermeirssen, J. Asmin, B.I. Escher, J.H. Kwon, I. Steimen, J. Hollender, *Journal of Environmental Monitoring* 10 (2008) 119.
- [33] C. Harman, I.J. Allan, E.L.M. Vermeirssen, *Environmental Toxicology and Chemistry* 31 (2012) 2724.
- [34] R. Aguilar-Martínez, M.M. Gómez-Gómez, R. Greenwood, G.A. Mills, B. Vrana, M.A. Palacios-Corvillo, *Talanta* 77 (2009) 1483.
- [35] R. Gunold, R.B. Schafer, A. Paschke, G. Scharmann, M. Liess, *Environmental Pollution* 155 (2008) 52.
- [36] E.L.M. Vermeirssen, C. Dietschweiler, B. Escher, J. Voet, J. Hollender, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2013) 1.
- [37] D. O'Brien, M. Bartkow, J.F. Mueller, *Chemosphere* 83 (2011) 1290.
- [38] J.N. Huckins, J.D. Petty, J.A. Lebo, F.V. Almeida, K. Booij, D.A. Alvarez, W.L. Cranor, R.C. Clark, B.B. Mogensen, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 85.
- [39] S. Lissalde, N. Mazzella, V. Fauvelle, F. Delmas, P. Mazellier, B. Legube, *Journal of Chromatography A* 1218 (2011) 1492.
- [40] N. Mazzella, S. Lissalde, S. Moreira, F. Delmas, P. Mazellier, J.N. Huckins, *Environmental Science & Technology* 44 (2010) 1713.
- [41] C. Harman, I.J. Allan, P.S. Bauerlein, *Environmental Science and Technology* 45 (2011) 9120.
- [42] R.L. Dalton, F.R. Pick, C. Boutin, A. Saleem, *Environmental Pollution* 189 (2014) 134.
- [43] K. Booij, F. Smedes, *Environmental Science and Technology* 44 (2010) 6789.
- [44] T.P. Rusina, F. Smedes, M. Koblizkova, J. Klanova, *Environmental Science & Technology* 44 (2009) 362.
- [45] T. Lobpreis, B. Vrana, E. Dominiak, K. Dercova, G.A. Mills, R. Greenwood, *Environmental Pollution* 153 (2008) 706.
- [46] B.S. Stephens, A.P. Kapernick, G. Eaglesham, J.F. Mueller, *Marine Pollution Bulletin* 58 (2009) 1116.

- [47] R. Aguilar-Martínez, M.M. Gómez-Gómez, M.A. Palacios-Corvillo, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 91 (2011) 1100.
- [48] R. Aguilar-Martínez, R. Greenwood, G.A. Mills, B. Vrana, M.A. Palacios-Corvillo, M.M. Gómez-Gómez, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 88 (2008) 75.
- [49] I.J. Allan, J. Knutsson, N. Guigues, G.A. Mills, A.M. Fouillac, R. Greenwood, *Journal of Environmental Monitoring* 10 (2008) 821.
- [50] L. Björklund Blom, G.M. Morrison, J. Kingston, G.A. Mills, R. Greenwood, T.J.R. Pettersson, S. Rauch, *Journal of Environmental Monitoring* 4 (2002) 258.
- [51] A. Nezir, P. Lazo, J. Brummer, A. Paschke, *Journal of Environmental Protection and Ecology* 12 (2011) 2218.
- [52] F. Sánchez-Bayo, R.V. Hyne, K.L. Desseille, *Analytica Chimica Acta* 675 (2010) 125.
- [53] A.T.K. Tran, R.V. Hyne, P. Doble, *Environmental Toxicology and Chemistry* 26 (2007) 435.
- [54] E.L.M. Vermeirssen, C. Dietschweiler, B.I. Escher, J. Van Der Voet, J. Hollender, *Environmental Science and Technology* 46 (2012) 6759.
- [55] M. Kuster, A. De La Cal, E. Eljarrat, M.J. Lopez De Alda, D. Barcelo, *Talanta* 83 (2010) 493.
- [56] R.B. Schafer, A. Paschke, M. Liess, *Journal of Chromatography A* 1203 (2008) 1.
- [57] C. Harman, O. Boyum, K.V. Thomas, M. Grung, *Environmental Toxicology and Chemistry* 28 (2009) 2324.
- [58] I.J. Allan, K. Booij, A. Paschke, B. Vrana, G.A. Mills, R. Greenwood, *Environmental Science and Technology* 43 (2009) 5383.
- [59] L. Björklund Blom, G.M. Morrison, M. Segura Roux, G. Mills, R. Greenwood, *Journal of Environmental Monitoring* 5 (2003) 404.
- [60] R. Aguilar-Martínez, M.A. Palacios-Corvillo, R. Greenwood, G.A. Mills, B. Vrana, M.M. Gómez-Gómez, *Analytica Chimica Acta* 618 (2008) 157.
- [61] N.S. El-Shenawy, R. Greenwood, I.M. Abdel-Nabi, Z.I. Nabil, *Ocean Science Journal* 44 (2009) 69.
- [62] N.S. El-Shenawy, Z.I. Nabil, I.M. Abdel-Nabi, R. Greenwood, *Journal of Environmental Science and Technology* 3 (2010) 1.
- [63] R.B. Schafer, A. Paschke, B. Vrana, R. Mueller, M. Liess, *Water Research* 42 (2008) 2707.
- [64] H. Nyoni, L. Chimuka, B. Vrana, E. Cukrowska, *Analytica Chimica Acta* 694 (2011) 75.
- [65] N. Folsvik, E.M. Brevik, J.A. Berge, *Journal of Environmental Monitoring* 2 (2000) 281.
- [66] N. Folsvik, E.M. Brevik, J.A. Berge, *Journal of Environmental Monitoring* 4 (2002) 280.
- [67] 2000/60/EC, Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy, OJ L 327, 22.12.2000, 1-73., 2000.
- [68] W. Davison, H. Zhang, *Environmental Chemistry* 9 (2012) 1.
- [69] I.J. Allan, J. Knutsson, N. Guigues, G.A. Mills, A.M. Fouillac, R. Greenwood, *Journal of Environmental Monitoring* 9 (2007) 672.
- [70] C. Miège, S. Schiavone, A. Dabrin, M. Coquery, N. Mazzella, C. Berho, J.P. Ghestem, A. Togola, C. Gonzalez, J.L. Gonzalez, B. Lalere, S. Lardy-Fontan, B. Lepot, D. Munaron, C. Tixier, *Trends in Analytical Chemistry* 36 (2012) 128.

- [71] B. Roig, C. Valat, I.J. Allan, R. Greenwood, C. Berho, N. Guigues, G.A. Mills, N. Ulitzur, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26 (2007) 274.
- [72] R. Jacquet, C. Miège, F. Smedes, C. Tixier, J. Tronczynski, A. Togola, C. Berho, I. Valor, J. Llorca, B. Barillon, P. Marchand, M. Coquery, *Chemosphere* (2013).
- [73] N. Morin, C. Miège, M. Coquery, J. Randon, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 36 (2012) 144.
- [74] M. Bernal-González, C. Durán-Domínguez-de-Bazúa, *Water, Air, & Soil Pollution* 223 (2012) 5071.
- [75] E.L.M. Vermeirssen, N. Bramaz, J. Hollender, H. Singer, B.I. Escher, *Water Research* 43 (2009) 903.
- [76] K. Kennedy, M. Devlin, C. Bentley, K. Lee-Chue, C. Paxman, S. Carter, S.E. Lewis, J. Brodie, E. Guy, S. Vardy, K.C. Martin, A. Jones, R. Packett, J.F. Mueller, *Marine Pollution Bulletin* 64 (2012) 1495.
- [77] K. Kennedy, T. Schroeder, M. Shaw, D. Haynes, S. Lewis, C. Bentley, C. Paxman, S. Carter, V.E. Brando, M. Bartkow, L. Hearn, J.F. Mueller, *Marine Pollution Bulletin* 65 (2012) 292.
- [78] D. Page, P. Dillon, J. Mueller, M. Bartkow, *Chemosphere* 81 (2010) 394.
- [79] B.I. Escher, P. Quayle, R. Muller, U. Schreiber, J.F. Mueller, *Journal of Environmental Monitoring* 8 (2006) 456.
- [80] S.E. Lewis, B. Schaffelke, M. Shaw, Z.T. Bainbridge, K.W. Rohde, K. Kennedy, A.M. Davis, B.L. Masters, M.J. Devlin, J.F. Mueller, J.E. Brodie, *Marine Pollution Bulletin* 65 (2012) 280.

Annexe 2. Publication n°6: Overview of the Chemcatcher for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments. Part B – Field handling and environmental applications for the monitoring of pollutants and their biological effects

Sophie Lissalde^a, Adeline Charriau^a, Gaëlle Poulhier^{a,b}, Nicolas Mazzella^b, Rémy Buzier^a, Gilles Guibaud^a

^a Groupement de Recherche Eau Sol Environnement (GRESE), Faculté des Sciences et Techniques-Université de Limoges, 123 avenue Albert Thomas 87060 Limoges Cedex, France

^b Unité recherche EABX, Equipe CARMA, Irstea, Groupement de Bordeaux, 50 avenue de Verdun, Gazinet, 33612 Cestas Cedex, France

Overview of the Chemcatcher® for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments

Part B: Field handling and environmental applications for the monitoring of pollutants and their biological effects.

Sophie Lissalde^{a*}, Adeline Charriau^{a*}, Gaëlle Poulhier^{a,b}, Nicolas Mazzella^b, Rémy Buzier^a, Gilles Guibaud^a

^aGroupement de Recherche Eau Sol Environnement (GRESE), Faculté des Sciences et Techniques - Université de Limoges, 123 Avenue Albert Thomas 87060 Limoges Cedex, France

^b Unité de recherche EABX; Groupement Irstea de Bordeaux, 50 avenue de Verdun, Gazinet, 33612 Cestas cedex, France

* Corresponding author: sophie.lissalde@unilim.fr–adeline.charriau@unilim.fr

Abstract

The Chemcatcher® has been used for a wide range of environmental applications in various media (river water, seawater, sewage water, treated wastewater). The aim of part B of this review is to compile and discuss the results obtained during these applications, from a screening or quantitative monitoring of water contamination, to a comparison with biomonitoring and bioassays. Special attention will also be paid to, firstly, the influence of environmental factors on analyte uptake and, secondly, the use of Performance and Reference Compounds for the *in situ* correction of sampling rates.

Keywords: Natural waters, wastewater, trace metals, organic contaminants, environmental monitoring, passive sampling, Chemcatcher®, bioassay

Abbreviations

2,4 MCPA: 2-Methyl-4-chlorophenoxyacetic acid

AMPA: AminoMethylPhosphonic Acid

CA: Cellulose Acetate

DGT: Diffusive Gradient in Thin films

GBR: Great Barrier Reef

LDPE: Low Density PolyEthylene

PAH: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

PAM: Pulse Amplitude Modulation

PCB: PolyChloroBiphenyls

PDMS: PolyDiMethylSiloxane

PES: PolyEtherSulfone

PFM: Passive Flow Monitor

POCIS: Polar Organic Chemical Integrative Sampler

PRC: Performance and Reference Compound

PS: PolySulfone

QA/QC: Quality Assurance/Quality Control

R_s : Sampling Rate

SDB-RPS: polyStyreneDivinylBenzene-Reverse Phase Sulfonated

SDB-XC: polyStyreneDivinylBenzene -exchange

SPMD: Semi-permeable membrane device

STP: Sewage Treatment Plant

TWAC: Time Weighted Average Concentration

UPW: Ultra Pure Water

WBL: Water Boundary Layer

WWTP: Waste Water Treatment Plant

Introduction

The implementation of the Water Framework Directive [1] requires permanent surveillance monitoring of water bodies in the European Union. A lot of research has been done to develop and apply more reliable and sensitive monitoring procedures. In the past twenty years, passive sampling has been put forward as a promising tool to avoid the limitations of grab water sampling. Indeed, the passive accumulation of contaminants in the receiving phase present the following advantages: (1) time- and material-consuming procedures are reduced, (2) a lower limit of quantification can be reached thanks to pre-concentration and (3) the continuous exposure to water contaminants (generally 15 to 30 days) allows the assessment of overall contamination level without missing short-term pollution events. At present, various samplers are adapted to different needs (*e.g.*: screening, quantitation, ecotoxicological tests) of environmental analysis for trace pollutants [2, 3].

This review focuses on the Chemcatcher® passive sampler and proposes to study the numerous publications related to this sampler since its first application in 2000 to the present, 2013. In part A [4], we covered all the preparation, and analysis procedures, including the wide range of contaminants which could be sampled with the Chemcatcher®. We also detailed the large variety of available materials (membranes and disks) for the various sampler configurations. The calibration procedure was also described as it is an essential preliminary step for determining Time Weighted Average Concentrations (TWACs) of contaminants. In this second part B, the various application domains of this passive sampler are covered. Indeed, the Chemcatcher® can be used as a quantitative tool, as a screening tool and for biological aspects such as biomonitoring or bioassays with a specific cocktail of contaminants.

The following points are detailed in this part and drawbacks are discussed.

- Quality assurance/Quality controls (QA/QC) for field deployment of the Chemcatcher®
- Screening and quantitation studies (*i.e.*, quantitative application, monitoring, various matrices)
- Biomonitoring and bioassay applications (*i.e.*, Chemcatcher® extracts for bioassays, ecotoxicological studies, comparison with biomonitoring)

I. QA/QC for the deployment of Chemcatcher® in natural waters

I-1- Exposure conditions

Chemcatchers® were exposed with the diffusion membrane facing downward to minimize the settlement of particles and the colonization by biofilm. No different exposure position was mentioned in the publications studied for the present review. Some precautions should be taken when submerging the device in order to avoid trapped air bubbles on the surface of the sampler [5-7]. To protect the sampler and facilitate its handling in the field, Chemcatchers® can be deployed in cages made of stainless-steel (see for instance [8], [9], [10] and [11]) or in nylon-mesh baskets [12]. These types of exposure devices can disrupt water movement, therefore requiring a measurement of water velocity in the immediate vicinity of the sampler.

Chemcatchers® were generally deployed in triplicate at each sampling site, with up to 6 replicates [13-15]. Exposure depth in the water column, which depends on site and deployment constraints, is mentioned by seven of the authors ([8, 9, 16] and following ones). Depths were between 15 cm [6, 11, 17] and 1.5 m [18] below the surface.

Chemcatcher[®] deployment periods generally ranged from 7 to 30 days, with 14 days being quite common. Different parameters determined exposure duration: objective of the monitoring program [16], sampler configuration, estimated level of water contamination and logistical considerations. Overlapping or consecutive periods of deployment were also used [9, 12, 16, 18, 19]. Uncovered Chemcatchers[®] were deployed for shorter deployment periods to account for the lower range of linear uptake (less than 1 week for [20], [21] and [22]; 4-13 days for [23]). For a long deployment period (2 months), a two-disk configuration was used to increase sampler capacity [24]. However, increased biofouling, risk of loss or damage to the samplers and non-linear uptake have to be taken into account when applying long exposures for quantitation studies.

I-2- Transport and storage conditions

No precise storage and transport conditions are mentioned for trace metal applications, except for Allan et al. [16, 25], who rinsed the sampler with UPW (Ultra Pure Water) and sealed it with the screw cap after retrieval (Table 1). For samplers dedicated to the monitoring of mercury and organotin compounds, the cavity of the Chemcatcher[®] (first design) was filled with water and sealed with the cap before deployment [13, 15, 26]. After retrieval, samplers were filled with water from the site, sealed again with the cap and transported refrigerated [13-15].

For the PolyChloroBiphenyl (PCB) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) applications, Allan et al. [9, 27] mentioned a storage at -20°C until transport to the field while Kingston et al. [28] filled the sampler with water and sealed it with the screw cap before deployment. El-Shenawy et al. [5, 6] stored the devices submerged in UPW and sealed in glass jars.

Tab 1: Storage recommendations for the Chemcatcher[®]

	Storage protocols	References
Metals	- Kept damp in Petri dish until use - Stored at 4°C - Transported in individual polyethylene bag with transportation lid	[14, 26]
Organo-tins	- Filled with UPW and sealed with the sampler cap - Transported refrigerated	
PAHs – PCBs	- Stored at -20°C	[9, 27]
	- Filled with water before deployment and sealed by screw cap at 4°C	[28]
Pesticides	- Placed in water before deployment at 4°C	[10, 22-24, 29]
	- Filled with water before deployment and sealed by screw cap at 4°C	[11, 17, 28, 75]
	- Stored with 3-6 ml UPW	[30, 31, 34]
	- After deployment stored in 7ml acetone at -20°C	[36]
	- Conserved in MeOH before use - Transported with a moistened sponge at 4°C	[12]
Pharmaceuticals	- After deployment stored in 7ml acetone at -20°C	[36]

For the pesticide and pharmaceutical organic Chemcatcher[®] version, some authors recommended that users store and transport the sampler filled with UPW [10, 11, 17, 18, 22-24, 28-31] or with a moist sponge [12] at 4°C to prevent sorbent drying. Gunold et al. [32] filled the Chemcatchers[®] with tap water. For transport after exposure, some authors recommended storing the devices filled with water. More precisely, Stephens et al. and Tan et al. [18, 33] filled the samplers with UPW whereas Schafer et al. [17] used water from the sampling site.

For the storage of samples after retrieval and before analysis, two different procedures are possible. The first one is to store the disks directly at 4°C or at -20°C after exposure, and to perform elution just before analysis (see for instance [5, 13, 32, 34]). In that case, careful attention must be paid to the preservation of analytes in the disk during storage. Gunold et al. [32] reported results from the evaluation of analyte recoveries and degradations after a 14 and 21 day storage at 4°C. No degradation in the disk during storage was noticed for the tested pesticides, except for carbofuran and linuron. For these two molecules, the recoveries after an elution without storage were 78% and 81% respectively, whereas the recoveries decreased to 64% and 49% after 14 days. Finally, after 21 days, carbofuran and linuron were only recovered at 47% and 27%, respectively. The second way to process samples is to perform the elution immediately after sampler retrieval and to store the eluates at 4°C [12, 33] or at -20°C until analysis. Vermeirssen et al. [35, 36] performed the first elution step directly in the field after sampler retrieval. The Chemcatcher[®] was dismantled and the disk rolled and put into an acetone-filled tube. These tubes were transported refrigerated to the laboratory where the elution was completed, immediately or after storage at -20°C [36]. In this latter case, disks were allowed to reach room temperature before performing the end of the elution procedure.

I-3- Field or preparation blanks

All of the following steps can contribute, in various proportions, to the overall contamination of the Chemcatcher[®] devices: (1) initial contamination of reagents and sampler components, (2) sampler assembly, (3) laboratory storage, (4) analytical procedures, (5) transport to and from the field, (6) deployment and retrieval of the sampler [37]. Aguilar-Martínez et al. [13] suggested the use of blanks in order to control possible contamination from these different preparation and exposure steps. Authors used two types of blanks: procedural blanks to estimate the contamination arising from steps (1) to (4), and field blanks to account for additional contamination during steps (5) and (6). Procedural blanks were also used to determine the initial concentrations of PRCs (Performance and Reference Compounds) [8, 19].

Both types of blanks were constructed like field-exposed samplers, preferentially in the same batch. Procedural blanks were filled with deionized water [38] and kept refrigerated during the entire sampling period. Field blanks were transported to the field and exposed to ambient air during both deployment and retrieval [8, 11, 38]. During the sampling period, they were filled with deionized water and stored at 4°C [34] or -20°C [9]. For organic contaminants, Shaw et al. [23] kept the procedural blanks at -20°C during exposure periods. Blanks were then extracted and analysed alongside field samplers. For large-scale monitoring studies, like the one conducted by Kennedy et al. [24], blank samples can be randomly analysed (10% for these authors). When blank values were discussed, unexposed samplers generally did not contain detectable amounts of analytes [23, 38]. This was the case for pesticides, pharmaceuticals and PCBs [23, 38, 39]. For instance, during an intercomparison exercise [40], various samplers were exposed and no detectable amounts of

pesticide were observed in field blanks. For some PAHs however (phenanthrene, naphthalene, pyrene, and benzo[a]pyrene), there was a contamination depending on the sampling site and the laboratory, but with no clear explanation.

Problems with procedural or field blanks occurred more commonly for trace metal and mercury applications. Indeed, Aguilar-Martínez et al. [13, 26] indicated that chelating disks were contaminated with significant levels of Hg when received from the manufacturer. The authors advised a rigorous cleaning of the disks before use (6M HCl solution for 30 min in an ultrasonic bath) and employed low affinity materials for preparation and analysis procedures. A contamination of the Chelating disks by trace metals was also noted by Allan et al. [16, 25] and Miège et al. [40]. In Allan et al. [25], the masses of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in field blanks were 0.2, 14.0, 2.0, 10.0 and 1.4% of those measured in field samplers, respectively. Copper and lead were also the most problematic elements in Allan et al. [16], with masses in unexposed disks that ranged between 10 and 100% of those measured in field samplers. Miège et al. [40] also noted critical field blank concentrations for cadmium, lead and zinc and recommended further work to improve the robustness of TWAC determination, *i.e.* to reduce blank values and variability. It is however important to note that variable metallic contamination of field blanks can also be found in DGT (Diffusive Gradient in Thin films) devices depending on the element and laboratory [16, 25].

II. Influence of environmental factors on sampling rates

It is worth noting that all passive samplers are influenced by environmental parameters, to a greater or lesser degree depending on their configuration (in particular the type of membrane, porous or semi-permeable for either polar or hydrophobic chemicals), targeted analyte characteristics (polar or hydrophobic) and variability of the studied parameters in each exposure case [41].

In a previous review on SPMD (semi-permeable membrane device), Esteve-Turrillas et al. [42] reported the effects of fouling, pH, salinity, temperature and flow velocities on analyte uptake. Water flow velocity [43] and temperature were shown to strongly influence sampling rates because of, respectively, a WBL (water boundary layer) or a membrane control of analyte uptake. Fouling of the sampler surface induced a sampling rate reduction [42][44].

For the POCIS device, the main factors affecting sampling rates have been reviewed by Harman et al. [45]. The major studied parameter is water flow rate since a control by the WBL can be assumed [45]. In Li et al. [46], a small influence of flow rate was observed with an increase of only two-fold within the flow rate range of 2.6 to 37 cm.s⁻¹, but this effect was larger for more hydrophobic compounds. Li et al. [47] also observed the effect of dissolved organic matter (DOM) and pH on the POCIS sampling rate for pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting substances. While there was no observed effect for DOM, pH had an effect on sampling rate of ionic compounds. The effect of fouling on POCIS appeared to be compound-dependent [44] but still needs more investigation [45].

For DGT, the influence of environmental parameters on metal uptake was studied in particular by Turner et al. [48], Uher et al. [49, 50] and Gimpel et al. [41]. Accumulation in the DGT device, which is controlled by diffusion through the diffusive gel, may be impacted to various extents by temperature and the formation of a water boundary layer [51]. Turner et al. [48] noted the presence of a WBL even under fast flowing conditions and thus an underestimation of uranium TWAC if WBL was not included in the calculation. On the contrary, Uher et al. [49] estimated that the

error made by neglecting WBL formation was lower than the analytical error, even under low flow conditions. The effect of water temperature on diffusion coefficients can be taken into account using a dedicated correcting formula [52]. Gimpel et al. [41] also evaluated the influence of water composition and turbulence on DGT performance. pH and calcium concentration were found to have no significant influence in an environmentally relevant range. An important effect of biofilm formation was reported by Uher et al. [50] but under extreme conditions (wastewater).

Several environmental factors are also likely to affect Chemcatcher® sampling rates (R_s): temperature, water flow rate, fouling, pH and salinity. As will be further described below, the influence of these parameters depend on compound properties, sampler configuration (design, type of disk and membrane) and site- and exposure-specific conditions. A supplementary difficulty is met during field exposures since these parameters may be highly variable and fluctuate with time.

II-1- Hydrodynamic conditions)

There can be several types of resistance to analyte mass transfer (see [4] section I.2). Among them, uptake may be limited by diffusion through the unstirred WBL at the interface with the sampler, suggesting that an increased water flow velocity would imply a higher sampling rate, until no more reduction of the WBL could be obtained. In the laboratory, the influence of hydrodynamic conditions has been examined by several authors for different compounds and Chemcatcher® configurations. However, this parameter is expressed in the literature either as a flow velocity ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) or as a rotation speed (rpm), which hampers a direct comparison of calibration data. Moreover, the impact of hydrodynamic conditions differ depending on the Chemcatcher® design, as demonstrated by Lobpreis et al. [53]. The second Chemcatcher® design, characterized by a smaller cavity, was found to be more sensitive but also more affected by flow velocity. The authors suggested that a compromise be made by users between a higher sensitivity and a reduced impact of water turbulence. Moreover, it should be considered that, at high flow rates and particularly for low hydrophobic compounds [35, 38], the period of integrative sampling can be reduced. Sampling rates obtained in the laboratory under controlled flow velocities may not be relevant in lakes or rivers under natural flow conditions. During field exposure, water turbulence can affect uptake characteristics in an irregular and unpredictable way and are, moreover, difficult to monitor [28].

Hydrophobic configuration of the Chemcatcher®

Kingston et al. [28] noted an increase of sampling rates (pesticides, PCBs and phenanthrene) with a higher flow velocity (overhead stirrer at 75, 140 and 250 rpm). For the C18 disk covered with a polyethylene membrane, a 2-fold gain in accumulated amounts was observed for phenanthrene and PCB 52 with an increase from 75 rpm to 250 rpm. A lower increase was noted for dieldrin and PCB 153; the authors suggested that the rate of diffusion was also controlled by the membrane for these larger molecules. For a C18 disk covered with a PS membrane, accumulation factors were less affected by changes in stirring rates. These results were attributed to the properties of the polysulfone membrane (which is thicker and diffusion-limiting).

In Vrana et al. [54], a significant increase of sampling rates at higher rotation speeds was observed for most compounds (PAHs, chlorobenzenes and organochlorine pesticides), with for instance, phenanthrene R_s values of $0.145 \text{ L}\cdot\text{day}^{-1}$, $0.514 \text{ L}\cdot\text{day}^{-1}$ and $0.740 \text{ L}\cdot\text{day}^{-1}$ at rotation speeds of 0, 40 rpm and 70 rpm respectively.

A significant effect of water turbulence on organotin compounds was noted by Aguilar-Martínez et al. [15]; sampling rates increased with stirring level (from static conditions to 40 rpm and 70 rpm). The limitation to analyte uptake was thus assigned to diffusion in the WBL rather than diffusion in the cellulose acetate membrane.

Polar configuration of the Chemcatcher®

Gunold et al. [32] studied the influence of flow velocity (0.135 m.s⁻¹ and 0.4 m.s⁻¹) on the uptake of 12 polar and semi polar pesticides (log K_{ow} in the range 1.20 – 4.80). The authors suggested that the differences among sampling rates were due to variability in analyte concentrations and recommended more studies to assess the influence of flow velocity on hydrophilic compounds.

Vermeirssen et al. [35, 38] evaluated the influence of hydrodynamic conditions on R_s values in a flow-through channel system fed by river water or treated sewage effluent and operating at 4 flow rate levels (0.026-0.03 m.s⁻¹, 0.055-0.06 m.s⁻¹, 0.15 m.s⁻¹ and 0.37 m.s⁻¹). A range of pesticides and pharmaceuticals were sampled by 3 different Chemcatcher® configurations (SDB-RPS covered with a PES membrane and naked SDB-XC and SDB-RPS disks). For both uncovered disks, accumulated amounts were shown to increase at higher flow velocities. For the covered disk configuration, the shape of the curve (accumulated amounts as a function of flow velocity) was flatter than that for uncovered disks. In the lower velocity range (from 0.026 m.s⁻¹ to around 0.2 m.s⁻¹), the increase of flow rate led to a decrease of the aqueous boundary layer and consequently an increase of analyte uptake. From approximately 0.2 m.s⁻¹, further decrease of the water boundary layer only slightly influenced the uptake over the PES membrane, indicating that the membrane became the diffusion limiting compartment. This effect, apparent at higher flow velocities, was larger for hydrophobic compounds. In these studies, data fit the following empirical model well (Eq 1):

$$m_{\text{SDB}} = a (1 - e^{bv^c}) \quad \text{Eq (1)}$$

where m_{SDB} is the accumulated amount per SDB disk (in ng), v the flow velocity (in m.s⁻¹) and a , b and c fit parameters.

Similar results were obtained by O'Brien et al. [55] for atrazine and prometryn on an SDB-RPD disk covered with a PES membrane. An increase of sampling rate was observed for both compounds between 0 and 16 cm.s⁻¹ flow velocity. From 16 to 24 cm.s⁻¹ flow velocity, sampling rates did not increase at the same order of magnitude, leading to a plateau. In accordance with Vermeirssen et al. [35, 38], this phenomenon was attributed to a change in the resistance to mass transfer from the water boundary layer (at low flow rates) to the diffusion through the membrane (which is independent on flow conditions).

The same conclusions were obtained by Aguilar-Martínez et al. [13] for mercury with a PES (PolyEtherSulfone) membrane and by Björklund Persson et al. [56] for trace metals with a CA (Cellulose Acetate) membrane (5 rotation levels from static to 400 rpm).

II-2- Temperature

Theoretically, a higher temperature leads to an increased rate of diffusion in both water boundary and membrane layers (if present), and an increased uptake rate in the receiving phase. As noticed by Kingston et al. [28], the overall effect of temperature variations on analyte uptake is, however, not easy to appreciate considering that on the one hand the properties of the polymeric

material of the diffusion-limiting membrane change with temperature and on the other hand the equilibrium constant for the partition of the analyte decreases with higher temperature, while the rate constant increases.

Hydrophobic configuration of the Chemcatcher®

For 6 hydrophobic organic compounds (pesticides, PCBs and phenanthrene), Kingston et al. [28] noted an increase of sampling rates with a higher temperature (range 4 – 20°C).

Vrana et al. [54] studied the effect of temperature on the uptake of 19 hydrophobic compounds (PAHs, chlorobenzenes and pesticides). The effect of water temperature (range 6 – 18°C) on the receiving phase – water distribution coefficient was not found to be significant for four PAHs. The authors thus suggested that temperature changes may have a higher impact on the kinetic aspect of analyte uptake. Indeed, a higher temperature was found to significantly increase both compound sampling rates and first order offload rate constants for selected perdeuterated PAHs under turbulent flow conditions (40 and 70 rpm rotation speeds).

For organotin compounds on a C18-CA (cellulose acetate) configuration [15], a significant increase of the sampling rate was only noted in the temperature range 4 – 11°C at the flow velocity of 40 cm.s⁻¹. No significant differences were observed in the temperature range 11 – 18 °C.

Polar configuration of the Chemcatcher®

For the Chelating disk configuration, no significant difference was found by Aguilar-Martínez et al. [13, 14] in the uptake of inorganic mercury at 4 and 11°C. Indeed, at an estimated linear velocity of 40 cm.s⁻¹, R_s values were 0.080 ± 0.018 L.day⁻¹ (at 4°C) and 0.084 ± 0.019 L.day⁻¹ (at 11°C). Similarly, for an estimated linear velocity of 70 cm.s⁻¹, R_s values were 0.070 ± 0.016 L.day⁻¹ (at 4°C) and 0.091 ± 0.020 L.day⁻¹ (at 11°C). Aguilar-Martínez et al. [13] also suggested that the lag-time effect on mercury uptake was higher at 4°C compared to 11°C. For trace metals, Björklund-Persson et al. [56] recommended measuring at least the initial and final water temperatures as this parameter influences the diffusion coefficient in the membrane.

II-3- Physico-chemical parameters (pH, water hardness and ionic strength)

pH could affect sampling rates through both interactions with sampler materials and modification of analyte speciation or partition between protonated and deprotonated forms. For the Chemcatcher® sampler, only a few studies have been carried out to evaluate the influence of this parameter. In a comparison between Chemcatcher® and Diffusive Gradient in Thin film (DGT) devices, Allan et al. [16] specified that the effect of water hardness should be evaluated for the metallic configuration of the Chemcatcher®. The influence of ionic strength or salinity has rarely been evaluated although several Chemcatcher® studies have been conducted in highly saline or brackish media (see the list in section III).

Aguilar-Martínez et al. [26] evaluated the influence of pH and salinity on the accumulation of inorganic mercury (Chelating disk with PES membrane) and organotin compounds (Chelating disk with CA membrane). For inorganic mercury, significantly lower accumulation, 20% lower, was obtained with a 1-unit pH increase (from 6.7-7 to 8). The authors attributed this to the formation of hydroxylated complexes (HgOH⁺, Hg(OH)₂), which accumulated in the disk to a lesser extent than Hg²⁺. The influence of pH on organotin accumulation factors was not found to be significant, taking

into account uptake variability. The authors also indicated that no significant effect of salinity was observed for organotin compounds (tested media: tap water and artificial seawater).

The uptake of copper, cadmium and lead on a chelating disk covered with a Nafion-coated CA membrane was studied by BjörklundPersson et al. [56]. Increased accumulation was noted at pH values varying from 4 or 5 to 8 and, according to the authors, was due to reduced adsorption of analytes in the receiving phase at low pH. Allan et al. [16] recommended further investigation on the potential effect of water hardness.

Tran et al. [7] evaluated the performance of SDB-XC and SDB-RPS disks for sampling polar non-ionized herbicides (simazine, atrazine, diuron, clomazone and metolachlor) and phenoxy acid herbicides (dicamba, 2,4-D, 2,4-MCPA (2-Methyl-4-chlorophenoxyacetic acid) and triclopyr). Low sampling rates (and even no detectable accumulation for dicamba) were obtained with both disks for the phenoxy acid herbicides. Indeed, these compounds, which would be more retained in their neutral form by the polystyrene-divinylbenzene polymer disk, are predominantly ionized at neutral pH (pKa range 2-4). Tran et al. [7] suggested the use of an Anion Exchange SR disk to improve sampling performance, but this receiving phase was later shown to induce elution difficulties for glyphosate, its metabolite AMPA (AminoMethylPhosphonic Acid) and amitrole [57].

Bernal-Gonzalez et al. [58] constructed an experimental design to evaluate the influence of pH on uptake of 15 pesticides ($\log K_{ow}$ 1.70 – 3.65) with three different sampler configurations (C18 disk covered with a PES or PC membrane or uncovered). For the investigated pH values (4 and 7), the tested pesticides were present in a neutral form, with the exception of carbaryl, prometryn and terbutryn. The authors noted maximum R_s values at pH 7 for all 3 sampler configurations.

II-4- Fouling of the sampler surface

The development of a biofilm layer at the sampler surface is a common problem during environmental deployment of passive samplers, especially for media such as sewage effluents [33] and for long deployment periods. A copper mesh can be mounted on the first Chemcatcher® design to limit biofilm development and to prevent mechanical damage to the disk. However in some cases, this was not enough to completely prevent biofilm formation [17]. Indeed, Gunold et al. [32] and Schafer et al. [17] noticed a visibly developed biofilm (respectively after 14-21 days of exposure in tap water and a 10-14 day field deployment in small streams in an agricultural watershed) even in the presence of a copper mesh. Some authors suggested that PES membranes are less prone to biofouling because of their hydrophilic nature [15, 59, 60]. The accumulation of suspended matter on the sampler surface may impair the uptake of analytes. It is therefore recommended to install the sampler facing downward during field deployment to limit the settlement of particles, and also to carefully examine the disk at sampler retrieval in order to estimate the level of biofouling.

The presence of a biofilm is likely to affect sampling rates by increasing the resistance to mass transfer (see section I.2). Since calibrations are generally performed in the laboratory without significant fouling, this can induce an underestimation of TWAC. The effect of a biofilm may also be compound-dependent, as previously noted for the Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) by Harman et al. [45]. Indeed, Harman et al. [45] suggested that the impact of a biofilm layer may be more significant for less polar analytes. Several authors also suggested that enhanced microbial degradation of analyte in the biofilm may explain the apparent lower uptake [9, 33, 60]. The consequence of a biofilm on analyte uptake needs further investigation but, in a first quantitative approach, it can be evaluated through the comparison of data obtained with pre-fouled or unfouled membranes.

In this way, Aguilar-Martinez et al. [26] observed a reduced uptake of organotin compounds (range 10-25 %) with biofouling and this was particularly marked for the most hydrophobic compounds (tributyltin and triphenyltin). Schafer et al. [60] evaluated the ability of two sampler configurations to detect a 1-day pulse of thiacloprid contamination: a SDB-XC disk with a PES membrane (which protects against biofouling but induces a lag phase) and a naked SDB-XC. Sampling rates obtained with a pre-fouled disk were reduced by an average factor of four compared to reference samplers.

Allan et al. [9] noted a significant biofouling of the LDPE (Low Density PolyEthylene) membrane after 14- and 28-day cage exposures, compared to samplers deployed for 7 days outside cages. The sum of masses accumulated after two successive 14-day periods were higher than the mass accumulated after a single 28-day exposure (targeted analytes: PAHs, PCBs, hexachlorobenzene and *p,p'*-DDE). As accumulation was in the linear phase of uptake, authors attributed these results to increasing biofilm development over the deployment period. A decrease of analyte uptake with an increased exposure duration (from 14 days to 28 days) was also observed by Vrana et al. [19], who concluded that there was a higher resistance to mass transfer due to the biofilm. This was confident with the results previously obtained on the fouling of SPMD devices [42], for which the reduction of uptake was attributed to a thicker barrier to mass transfer and a blocking of LDPE membrane

II-4- Application of the PRC methodology for sampling rate correction

To overcome environmental effects on sampling rate, Huckins et al. [61] developed the use of a performance reference compound (PRC) for SPMD. This approach was successfully applied to SPMD and was extended to other passive samplers based on semi-permeable membranes (i.e. LDPE and silicone strip rubbers).

As for other passive samplers, the PRC approach was applied to Chemcatchers[®] to improve TWAC determination, which could be biased by varying environmental parameters. Vrana et al. [54] demonstrated that a suitable PRC must fulfill the condition of isotropic exchange kinetics (Figure 1).

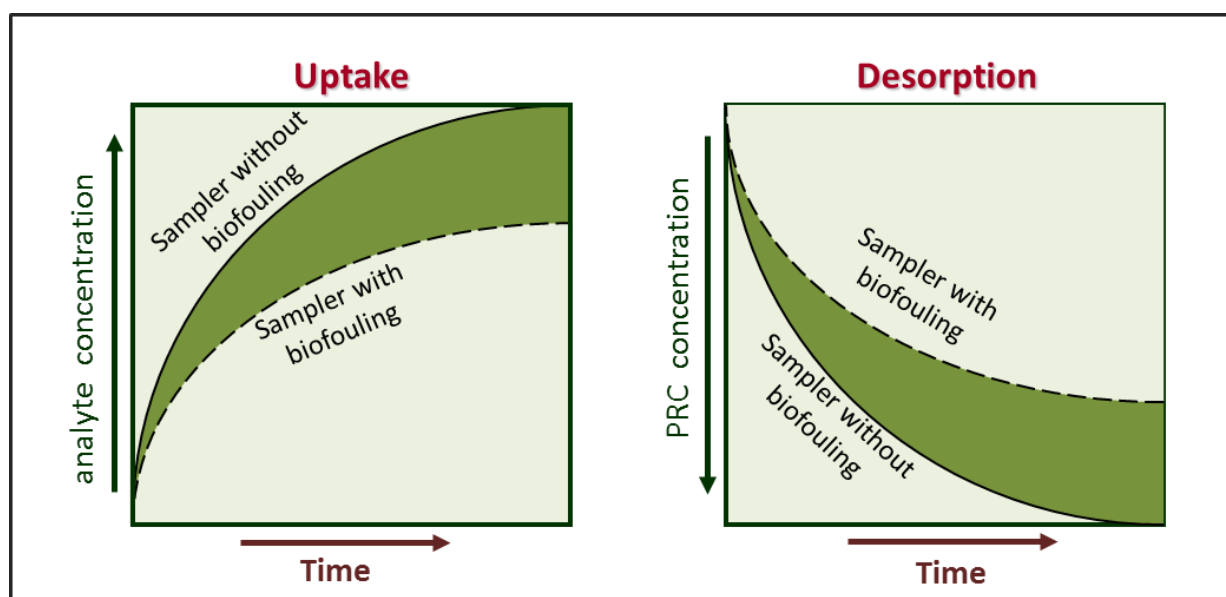


Figure 1: Uptake and elimination kinetics of contaminants and PRCs (adapted from http://wwwaux.cerc.cr.usgs.gov/spmd/SPMD-Tech_Tutorial.htm)

To apply a satisfactory correction of sampling rates determined in the laboratory, it is also necessary to ensure that a significant offload of the PRC is observed after exposure, compared to the PRC level in references. Table 2 summarizes data from investigated PRCs for the Chemcatcher® sampler.

Tab 2: PRCs tested for the Chemcatcher® by different authors and results obtained

	Compounds	Configuration	Result on PRC offload	References
PAHs	D ₁₀ -biphenyl	C18-LDPE	- Good desorption	[8, 9, 19, 53, 54]
	D ₁₀ -acenaphthene			
	D ₁₀ -Fluorene			[8, 9, 19, 53]
	D ₁₀ -phenanthrene		[8, 9, 19, 53, 54]	
	D ₁₀ -pyrene		- Desorption too low	[8, 9, 19, 53, 54]
	D ₁₂ -benzo(a)anthracene			[9, 53, 54]
Pesticides	D ₁₀ -chlorfenvinphos	SDB-XC naked	- Desorption too low for low flow rates - No isotropic exchange verified	[32]
	D ₆ -pyrimicarb			
	D ₆ -dimethylphthalate	SDB-RPS-PES	- Good desorption - No isotropic exchange verified	[30]
	D ₅ -diuron			
	D ₁₀ -chlorpyriphos			
D ₄ -carbendazime	C18-PES	- Good desorption - Isotropic exchange verified	[63]	
D ₄ -diclofenac				
Pharmaceuticals	D ₃ -ibuprofen			

II-4-1 Hydrophobic configuration of the Chemcatcher®

The first application of the PRC methodology for Chemcatchers® was done by Vrana et al. [54] who determined the offload kinetics of several perdeuterated PAHs (D₁₀-biphenyl, D₁₀-acenaphthene, D₁₀-phenanthrene, D₁₀-pyrene and D₁₀-fluorene) for a C18-LDPE sampler configuration. Afterwards, the majority of PRC applications (with this hydrophobic version of the Chemcatcher®) were also done with perdeuterated PAHs [8, 9, 19, 27, 53]. In 2007, Vrana et al. [8] proposed to evaluate PRC desorption by a statistical approach. The PRC offload from the sampler was calculated and its significance was checked. In this study, which was the first application of PRC under real environmental conditions, the TWAC estimates obtained were in good agreement with spot sample values except for 2 PAHs (fluorene and pyrene). The authors explained these results by the differences in sampled fractions between filtrated spot samples (< 0.45µm) and the Chemcatcher® (non-porous LDPE membrane).

These promising results were confirmed in the laboratory by Lobpreis et al. [53] who investigated the PRC offload (perdeuterated PAHs) for the first two designs of the Chemcatcher®. Elimination rate constants (k_e) were higher for the second design, which has a smaller cavity

compared to the first design. For these non-polar compounds, the PRC was also shown to give an acceptable correction of the variability in the water boundary layer due the different housing geometries.

Still on a C18-LDPE configuration, Vrana et al. [19] evaluated the applicability of the PRC approach during six field trials with variable exposure conditions (temperature, flow, biofouling extent). The *in-situ* corrected TWACs were close to spot sample concentrations during the spring trials for PAHs with $\log K_{ow}$ higher than 4.5. For the autumn trials, several difficulties arose from: (1) differences in analytical methods between laboratories, (2) concentration levels close to the method quantification limits, and (3) differences in sampled fractions between spot and passive sampling.

Allan et al. [9] used PRC dissipation data to observe the transition between membrane and boundary layer-controlled uptake with the Chemcatcher[®]. For example, analytes for which the concentration in the sampler was near equilibrium, were characterized by a complete elimination of PRC with similar $\log K_{ow}$. On the contrary, little PRC dissipation indicated molecules in the linear phase of uptake.

For hydrophobic contaminants, the Chemcatcher[®] can be compared to SPMD, for which potential PRCs (mainly labeled PAHs and PCBs) have been tested. Seethapathy et al. [62] reported some authors' observations on the effectiveness of the PRC application to SPMD. Depending on the molecules, the use of PRCs could be a very effective solution to correct TWACs estimated by SPMD. Finally, for hydrophobic compounds, the PRC approach seems to be efficient for both the Chemcatcher[®] and SPMD.

II-4-2 Polar configuration of the Chemcatcher[®]

Application of the PRC approach has been evaluated for the polar configuration of the Chemcatcher[®], but only six studies [7, 30, 32, 36, 63, 64] mentioned pesticide or pharmaceutical PRCs.

The first study on pesticides is from Tran et al. [7]. Authors did not investigate the use of PRC but verified isotropic exchanges of triclopyr on SDB-XC sorbent. The demonstration of isotropic behavior predicts successful use of triclopyr as a PRC.

Then, Gunold et al. [32] investigated an application of D10-chlorfenvinphos and D6-pyrimicarb as PRCs on a naked SDB-XC disk. Results were not convincing, with a bad nonlinear regression fit of the offload curves. The study [32] concluded that the PRC approach does not seem to be applicable for polar receiving phases without membranes. The authors explained that an inhomogeneity of PRC loading on the sorbent disk could result in important desorption variation in the uncovered design. Alternatively, as previously suggested by Mills et al. [64], accumulation on the disk for polar compounds is determined by adsorption rather than by partitioning, resulting in different uptake and offload kinetics which are indeed governed by different mass transfer laws.

In the same way, Shaw et al. [30] investigated perdeuterated polar pesticides as PRCs (D₆-dimethylphtalate, D₅-diuron and D₁₀-chlorpyriphos) on an SDB-RPS disk covered by a PES membrane or uncovered. No release of D₆-dimethylphtalate or D₁₀-chlorpyriphos was noted for the covered configuration. Only D₅-diuron was released from the disk in both configurations. However, even if this molecule seemed to be a promising potential PRC, anisotropic exchanges were observed as 50 % equilibrium was obtained at 4 days for the release of D₅-diuron and at 30 days for the uptake of diuron in the naked version. The same explanation as Mills et al. [64] was given; molecules were associated to the disk material by adsorption rather than by partitioning.

Camilleri et al. [63] and Vermeirssen et al. [36] evaluated the ability of several pesticides or pharmaceuticals as potential PRCs, respectively on a C18-PES configuration in a flow-through microcosm, and a naked SDB-RPS configuration in a channel system and a circular tank. Of the 20 perdeuterated molecules tested by Camilleri et al. [63], only three showed first order kinetics with a good fit and almost isotropic behavior (one pesticide: D₄-carbendazime and two pharmaceuticals: D₄-diclofenac and D₃-ibuprofen), whereas in Vermeirssen et al. [36], who investigated 22 non-deuterated compounds, no exchanges were isotropic. However, Vermeirssen et al [36] specified that release and accumulation experiments were not performed at the same time, which could have impacted results. For the circular tank experiment, an excellent fit was obtained between desorption data and a two-phase model, which includes an initial rapid desorption from the SDB disk followed by a slower desorption phase. As PRCs were loaded by passing through the disk, authors attributed this second phase to the fraction of analytes adsorbed deeper in the disk material.

For polar compounds, the Chemcatcher[®] can be compared to the POCIS passive sampler. However, the application of PRC methodology to R_s correction of polar compounds still needs further research. Indeed, for the POCIS sampler, Alvarez et al. [65] suggested that the PRC correction is not directly applicable because uptake by SBE sorbent involves two different mechanisms: adsorption and partitioning of the molecule. Mazzella et al. [66] successfully tested the PRC correction for the POCIS but this approach is not as efficient as expected for some other authors and, in a previous review, Harman et al. [45] pointed out some difficulties (*e.g.* sufficiently fugacious molecules for PRC candidates, lack of knowledge concerning adsorption and desorption processes).

Finally, the use of a PRC correction seems to be as difficult for this polar version of Chemcatcher[®] as for the POCIS and, as a consequence, needs further research before concluding on its applicability.

II-4-3 Other *in situ* R_s corrections

Alternative methodologies were proposed by some authors. Shaw et al. [30], who noted the anisotropic behavior of polar PRCs on a SDB-RPS disk, evaluated the ability of surrogate PDMS (polydimethylsiloxane) disks for deriving *in situ* sampling rates. Positively, the release of PRCs, which were previously loaded on PDMS disks, was shown to be reproducible and linear. O'Brien et al. [55] proposed an adaptation of the passive flow monitor (PFM), composed of a container opened on one-side and filled with gypsum. The mass loss of gypsum proved to be linear over the deployment time at a constant flow velocity, and also to increase with increased flow velocity (range 3.4 – 24 cm.s⁻¹). The uptake of atrazine and prometryn into a SDB-RPS disk was later corrected by the mass of gypsum lost during sampler exposure.

III. Screening and quantitation studies

A majority of the articles involving the Chemcatcher[®] deal with environmental application such as the screening or quantitation of pollutants in various aquatic systems from rivers to sewage treatment plant effluents. The screening capacity of this tool was demonstrated by all the authors and related to the high extraction capacity of the Chemcatcher[®] (*e.g.* [67]).

Despite its almost “universal” capacity, the Chemcatcher[®] was used for quantitation applications rather than for screening studies. In order to use this sampler as a quantitative tool, a calibration step is needed to determine sampling rates. R_s are calculated as shown in Charriau et al.[4] (section I-2) and are then used to determine TWACs for Chemcatcher[®] field applications.

The majority of the quantitation studies took place in river waters [8, 9, 13, 14, 16, 17, 19, 34, 40, 55, 68]. Applications were also conducted in high salinity media such as seawater [10, 22-24, 26, 28], harbor sites [6, 14, 15, 26, 28] or estuarine and brackish waters [14, 34]. Some other environments were also studied, such as storm water constructed wetlands [20, 21, 69], lakes and reservoirs [11, 14] and agricultural irrigation channels [12, 70].

Concerning the quantitation of pollutants, wastewater treatment plant (WWTP) effluents received less attention [14, 35, 38, 71]. Tan et al. [33] compared the Chemcatcher[®] to grab sampling for monitoring endocrine disrupting compounds at various stages during treatment. The results were not as strong as could be because samplers were impacted by drastic conditions of biofouling and by a very low water flow velocity compared to laboratory calibration conditions. These combined factors resulted in an important difference between passive sampling results and grab sampling. The authors indicated that the PRC correction could not be used as extracts were afterwards employed for bioassays. They stressed the necessity to adapt a PRC approach and to enhance knowledge on Chemcatcher[®] behavior in such difficult matrices.

Miege et al. [40] reported the results of an inter-comparison of several passive samplers including the Chemcatcher[®] (for polar and hydrophobic organic analytes and also for trace metals). For two PAHs (fluoranthene and benzo(a)pyrene), C₁₈-Chemcatcher[®] results were similar to the robust mean of all participants and other passive samplers (SPMD, LDPE, MESCO). For two pesticides that were also sampled by the POCIS (atrazine and metolachlor), the Chemcatcher[®] (SDB-XC) showed systematically lower results compared to the robust mean reference. For atrazine, the Chemcatcher[®] (SDB-RPS) had higher results (3 fold) than the robust mean. For two metals (cadmium and lead), Chemcatcher[®] estimates were 4-fold higher than the robust mean. However, a comparison of DGT and Chemcatcher[®] samplers was made difficult by the small amount of data, as Chemcatchers[®] were only deployed by one participant.

Jacquet et al. [39] recently compared five passive samplers for the monitoring of PCBs in water: SPMD, SR (silicone rubber), continuous-flow integrative sampler (CFIS), LDPE strip and Chemcatcher[®]. TWACs estimated with Chemcatchers[®] were repeatable (ranging from 12 to 22%) but were approximately 12-fold higher than those obtained with the other passive samplers. The authors attributed this difference to the empirical R_s model used for TWAC calculation which was proposed by Vrana et al. [8] for hydrophobic compounds but which may not be applicable to PCBs.

IV. Comparison with biomonitoring and use for ecotoxicological studies

Passive samplers have two major interesting characteristics: (1) their concentration ability, which allows the extraction of large quantities of pollutants from water to the sorbent and (2) their ability to sample only the dissolved fraction. Thanks to these qualities, passive samplers have been used more and more for comparisons with biomonitoring and to prepare representative cocktails for ecotoxicological tests. These aspects have been discussed in recent reviews of the POCIS sampler [72] and the SPMD [42]. Bayen et al. [73] wrote a critical review on the use of passive samplers to mimic dynamic exposure of aquatic organisms. As stressed by the authors, a preliminary study should be performed to adjust field exposure duration to the time necessary to achieve equilibrium, mainly for the most hydrophobic compounds. Zabiegala et al. [74] displayed the advantages and drawbacks of passive samplers versus organisms for biomonitoring. These authors pointed out that passive samplers (1) are immortal and less sensitive to water composition compared to organisms, (2) mimic bioconcentration and do not metabolise compounds and (3) give access to an estimated water

concentration. Nevertheless, passive samplers accumulate only the dissolved fraction while some organisms are also exposed to particle-bound molecules.

El-Shenawy et al. [5, 6] reported the use of Chemcatchers[®] for biomonitoring studies. The passive sampler extracts were compared to mussel (*Mytilusedulis*) extracts first in a laboratory study and then in the field (Portsmouth harbor, UK). Authors indicated that both approaches, passive sampling and organism exposure, were complementary because the Chemcatcher[®] samples the dissolved fraction of contaminants whereas organisms sample both dissolved and particulate-bound fractions. This result will likely be dependent on organism type; indeed, the feeding behavior of e.g., fish, which swallow minimal amounts of water and suspended particles, is very different from that of bivalves, which filter water.

Bioassay applications of passive samplers are now more documented. For the Chemcatcher[®], six applications for bioassays were reported by different authors [29, 33, 34, 38, 71, 75] for various herbicides.

Escher et al. [34] used the Maxi-Imaging-Pulse Amplitude Modulation (PAM) method to measure concentration-effect curves of Chemcatcher[®] extracts on two algal species (*Desmodesmus subspicatus* and *Phaeodactylum tricornutum*). The same procedure was applied on SPE extracts of water samples in order to compare biological effects. Excellent agreement was obtained between chemical analysis of the extracts and the Maxi-Imaging-PAM bioassay. The herbicides diuron and simazine, which were analytically detected, proved to contribute the most to the overall phytotoxicity of the extracts.

Muller et al. [71] used three different bioassays: Maxi-Imaging-PAM (phytotoxicity), Microtox[™] (bacterial toxicity) and umuC assay (genotoxicity) to evaluate the toxicity of effluent from sewage treatment plants (STP). All bioassays showed an effect of STP effluents. The results allowed determination of the toxicity of STP effluents at different treatment steps and thus endpoints of concern. This provides a powerful method for assessing effects of specific mixtures of organic pollutants resulting from various biota compartments.

Tan et al. [33] studied the estrogenic effect of grab samples and passive sampler extracts of different matrices of a WWTP (influent, aerobic and anaerobic bioreactors, return activated sludge, clarifier, effluent, river water at the point of discharge and 1 km downstream). These authors used the E-Screen assay, based on increased growth of MCF-7 cells in the presence of estrogenic substances. The estrogenic activity obtained with passive sampler extracts was lower than that obtained with grab samples. As explained in II-3, biofouling (particularly in the influent and bioreactor compartments) and the impossibility of using the PRC strategy were probably the major explanations for these results. The authors [33] stressed the necessity of doing more calibration studies and of identifying PRC that do not interfere with the E-screen assay.

Shaw et al. [29] investigated four different bioassays to evaluate the sensitivity of coral reef *biota* to mixtures of organic pollutants sequestered in passive samplers deployed in the Great Barrier Reef (GBR, Australia). The four bioassays were: coral larval settlement (on *Acropora millepora*), sea urchin larval development (on *Heliocidaris tuberculata*), bacterial luminescence (on *Vibrio fischeri*) and microalgal photosynthesis with Maxi-Imaging-PAM (on *Phaeodactylum tricornutum*). As for Muller et al. [71], the four tests showed that the passive sampler mixture impacted the tested populations. The combination of tests on indigenous populations and passive sampler extracts of GBR water allowed an understanding (under relevant conditions) of the local impacts of pollution.

Vermeirssen et al. [38] used a bioassay that assessed photosynthetic yield in the green algae *Pseudokirchneriella subcapitata* by the saturation pulse method using Maxi-Imaging-PAM. This is a

measure of the toxicity of herbicides that target Photosystem II (PS II) in algae. Strong correlations were obtained between the biological responses and the six analytically quantified herbicides in the passive sampler extract. Expressed as diuron equivalent amounts, the biological responses were always higher than the chemical responses, indicating that some effects could be attributed to unidentified and unquantified PS II herbicides. This study demonstrated the interest of using passive sampler extracts to study the effect of pertinent contaminant mixtures.

Lewis et al. [75] proposed an additive PS-II normalization of herbicide data from passive sampler results and aquatic organism exposures. Then, a contour-map of the GBR was proposed to compare pesticide concentrations with various Water Quality Guidelines from the Great Barrier Reef Marine Park (Normalized Herbicide index Value relative to the GBR guideline and Normalized Herbicide index Value relative to PSII inhibition thresholds). The authors concluded that this approach, using a normalization index method, allowed toxicity assessment of herbicide mixtures and provided a better understanding of pesticide risk in the GBR lagoon.

IV- Conclusions

With the same housing, Chemcatcher[®] device is at present the only universal passive sampler for either monitoring inorganic, organometallic or organic pollutants in environmental water bodies. Part B of this review has summarized the various application fields of the passive sampler Chemcatcher[®]. The following points have been discussed in detail:

- QA/QC for the transport, exposure and recovery of passive samplers
- Screening studies
- Quantitation studies and the problems/impacts of environmental parameters on the calculated values of TWACs
- Proposed solutions and critical discussion of the PRC correction procedure
- Comparison of Chemcatcher[®] sampled fractions and biomonitoring analyses
- Use of Chemcatcher[®] extracts for bioassays

For all of these aspects, Chemcatcher[®] was positioned relative to other corresponding passive samplers depending on the molecules of interest. This state-of-the-art also revealed some knowledge gaps. Firstly, the effects of environmental parameters on pollutant accumulation (especially pH, ionic strength and salinity) are still not well documented. These parameters should be studied in more detail in order to (1) take precautions with the *in situ* application of the device and (2) try to evaluate the most influential parameters. Secondly, the influence of flow rate and biofouling, mostly documented in publications, showed that a correction is necessary in order to use the samplers as quantitative tools. A solution is the use of PRC for organic chemical sampling, but this procedure has been shown in some articles to be less efficient than expected, in particular for less hydrophobic compounds. Thus, it is very important to work on this point to find some improvements for the evaluation of TWAC with the Chemcatcher[®]. At present, this lack of knowledge also seems to be a critical issue for other passive samplers, especially for the POCIS. Finally, as for all passive samplers, standardization procedures are needed to give this tool a framework for the monitoring of pollutants in water bodies. Some intercomparison works have been done to simultaneously test various passive samplers and a recent publication shows rapid progress in this field [76].

Despite these points of concern, the Chemcatcher[®] is an interesting and promising tool for the monitoring of various pollutants in aquatic environments. Table 3 summarizes the application domains and the QA/QC recommendations for each use of the sampler.

Tab 3: Quick guidelines for Chemcatcher® use and recommendations

		Metals	Organotins	Organics	
				Polar	Non polar
Materials		- Disks: Chelating disk - Membrane: CA	- Disks: C18 - Membrane: CA	- Disks: SDB-RPS, SDB-XC, C18 - Membrane: no membrane, PS, PES	- Disk: C18 - Membrane: no membrane, LDPE - Other: <i>n</i> -octanol gap-filling fluid
Recommendations	Quantification	- Initial disk contamination: do rigorous cleaning - Transport/storage contamination: do field blanks	- Transport/storage contamination: do field blanks	- Transport/storage contamination: do field blanks - Transport/storage conditions: Filled with UPW before exposure Filled with sampling site water after retrieval	- Transport/storage contamination: do field blanks
				- Biofouling effect with a “no membrane” configuration: do short exposures and check for biofouling at retrieval	
	- Effects of environmental parameters: investigate the influence on R _s values and evaluate the applicability of PRC approach				
	Screening	- Initial disk contamination: do rigorous cleaning - Transport/storage contamination: do field blanks	- Transport/storage contamination: do field blanks	- Transport/storage contamination: do field blanks - Transport/storage conditions: Filled with UPW before exposure Filled with sampling site water after retrieval	- Transport/storage contamination: do field blanks
	QA/QC	- Blanks (procedural and field blanks) - Exposure replicates - Transport and storage conditions (transport at 4°C and storage at -20°C): study analyte preservation			

References

- [1] 2000/60/EC, Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy, OJ L 327, 22.12.2000, 1-73., 2000.
- [2] F. Stuer-Lauridsen, *Environmental Pollution* 136 (2005) 503.
- [3] B. Vrana, I.J. Allan, R. Greenwood, G.A. Mills, E. Dominiak, K. Svensson, J. Knutsson, G. Morrison, *TrAC, Trends Anal. Chem.* 24 (2005) 845.
- [4] A. Charriau, S. Lissalde, G. Poulier, N. Mazzella, R. Buzier, G. Guibaud, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry Submitted* (Submitted).
- [5] N.S. El-Shenawy, R. Greenwood, I.M. Abdel-Nabi, Z.I. Nabil, *Ocean Science Journal* 44 (2009) 69.
- [6] N.S. El-Shenawy, Z.I. Nabil, I.M. Abdel-Nabi, R. Greenwood, *Journal of Environmental Science and Technology* 3 (2010) 1.
- [7] A.T.K. Tran, R.V. Hyne, P. Doble, *Environmental Toxicology and Chemistry* 26 (2007) 435.
- [8] B. Vrana, G.A. Mills, M. Kotterman, P. Leonards, K. Booij, R. Greenwood, *Environmental Pollution* 145 (2007) 895.
- [9] I.J. Allan, K. Booij, A. Paschke, B. Vrana, G.A. Mills, R. Greenwood, *Environmental Science and Technology* 43 (2009) 5383.
- [10] M. Shaw, J.F. Müller, *Marine Pollution Bulletin* 51 (2005) 876.
- [11] H. Nyoni, L. Chimuka, B. Vrana, E. Cukrowska, *Analytica Chimica Acta* 694 (2011) 75.
- [12] F. Sánchez-Bayo, R.V. Hyne, G. Kibria, P. Doble, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* (2013) 1.
- [13] R. Aguilar-Martínez, M.M. Gómez-Gómez, R. Greenwood, G.A. Mills, B. Vrana, M.A. Palacios-Corvillo, *Talanta* 77 (2009) 1483.
- [14] R. Aguilar-Martínez, M.M. Gómez-Gómez, M.A. Palacios-Corvillo, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 91 (2011) 1100.
- [15] R. Aguilar-Martínez, M.A. Palacios-Corvillo, R. Greenwood, G.A. Mills, B. Vrana, M.M. Gómez-Gómez, *Analytica Chimica Acta* 618 (2008) 157.
- [16] I.J. Allan, J. Knutsson, N. Guigues, G.A. Mills, A.M. Fouillac, R. Greenwood, *Journal of Environmental Monitoring* 10 (2008) 821.
- [17] R.B. Schafer, A. Paschke, B. Vrana, R. Mueller, M. Liess, *Water Research* 42 (2008) 2707.
- [18] B.S. Stephens, A.P. Kapernick, G. Eaglesham, J.F. Mueller, *Marine Pollution Bulletin* 58 (2009) 1116.
- [19] B. Vrana, G.A. Mills, P.E.G. Leonards, M. Kotterman, M. Weideborg, J. Hajlova, V. Kocourek, M. Tomaniova, J. Pulkrabova, M. Suchanova, K. Hajkova, S. Herve, H. Ahkola, R. Greenwood, *Journal of Environmental Monitoring* 12 (2010) 863.
- [20] D. Page, P. Dillon, J. Mueller, M. Bartkow, *Chemosphere* 81 (2010) 394.
- [21] D.W. Page, S.J. Khan, K. Miotlinski, *Journal of Water Reuse and Desalination* 1 (2011) 11.
- [22] K. Kennedy, M. Devlin, C. Bentley, K. Lee-Chue, C. Paxman, S. Carter, S.E. Lewis, J. Brodie, E. Guy, S. Vardy, K.C. Martin, A. Jones, R. Packett, J.F. Mueller, *Marine Pollution Bulletin* 64 (2012) 1495.
- [23] M. Shaw, M.J. Furnas, K. Fabricius, D. Haynes, S. Carter, G. Eaglesham, J.F. Mueller, *Marine Pollution Bulletin* 60 (2010) 113.
- [24] K. Kennedy, T. Schroeder, M. Shaw, D. Haynes, S. Lewis, C. Bentley, C. Paxman, S. Carter, V.E. Brando, M. Bartkow, L. Hearn, J.F. Mueller, *Marine Pollution Bulletin* 65 (2012) 292.
- [25] I.J. Allan, J. Knutsson, N. Guigues, G.A. Mills, A.M. Fouillac, R. Greenwood, *Journal of Environmental Monitoring* 9 (2007) 672.
- [26] R. Aguilar-Martínez, R. Greenwood, G.A. Mills, B. Vrana, M.A. Palacios-Corvillo, M.M. Gómez-Gómez, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 88 (2008) 75.
- [27] I.J. Allan, K. Booij, A. Paschke, B. Vrana, G.A. Mills, R. Greenwood, *Journal of Environmental Monitoring* 12 (2010) 696.

- [28] J.K. Kingston, R. Greenwood, G.A. Mills, G.M. Morrison, L.B. Persson, *Journal of Environmental Monitoring* 2 (2000) 487.
- [29] M. Shaw, A. Negri, K. Fabricius, J.F. Mueller, *Aquatic Toxicology* 95 (2009) 108.
- [30] M. Shaw, G. Eaglesham, J.F. Mueller, *Chemosphere* 75 (2009) 1.
- [31] B.S. Stephens, A. Kapernick, G. Eaglesham, J. Mueller, *Environmental Science and Technology* 39 (2005) 8891.
- [32] R. Gunold, R.B. Schafer, A. Paschke, G. Scharmann, M. Liess, *Environmental Pollution* 155 (2008) 52.
- [33] B.L.L. Tan, D.W. Hawker, J.F. Müller, F.D.L. Leusch, L.A. Tremblay, H.F. Chapman, *Environment International* 33 (2007) 654.
- [34] B.I. Escher, P. Quayle, R. Muller, U. Schreiber, J.F. Mueller, *Journal of Environmental Monitoring* 8 (2006) 456.
- [35] E.L.M. Vermeirssen, J. Asmin, B.I. Escher, J.H. Kwon, I. Steimen, J. Hollender, *Journal of Environmental Monitoring* 10 (2008) 119.
- [36] E.L.M. Vermeirssen, C. Dietschweiler, B. Escher, J. Voet, J. Hollender, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2013) 1.
- [37] N.E.I. 5667-23, in: AFNOR (Ed.), *Water quality — Sampling — Part 23: Guidance on passive sampling in surface waters*, AFNOR. 2011, p. 38.
- [38] E.L.M. Vermeirssen, N. Bramaz, J. Hollender, H. Singer, B.I. Escher, *Water Research* 43 (2009) 903.
- [39] R. Jacquet, C. Miège, F. Smedes, C. Tixier, J. Tronczynski, A. Togola, C. Berho, I. Valor, J. Llorca, B. Barillon, P. Marchand, M. Coquery, *Chemosphere* (2013).
- [40] C. Miège, S. Schiavone, A. Dabrin, M. Coquery, N. Mazzella, C. Berho, J.P. Ghestem, A. Togola, C. Gonzalez, J.L. Gonzalez, B. Lalere, S. Lardy-Fontan, B. Lepot, D. Munaron, C. Tixier, *Trends in Analytical Chemistry* 36 (2012) 128.
- [41] J. Gimpel, H. Zhang, W. Hutchinson, W. Davison, *Analytica Chimica Acta* 448 (2001) 93.
- [42] F.A. Esteve-Turrillas, V. Yusà, A. Pastor, M. de la Guardia, *Talanta* 74 (2008) 443.
- [43] K. Booij, H.M. Sleiderink, F. Smedes, *Environmental Toxicology and Chemistry* 17 (1998) 1236.
- [44] C. Harman, O. Boyum, K.V. Thomas, M. Grung, *Environmental Toxicology and Chemistry* 28 (2009) 2324.
- [45] C. Harman, I.J. Allan, E.L.M. Vermeirssen, *Environmental Toxicology and Chemistry* 31 (2012) 2724.
- [46] H. Li, E.L. Vermeirssen, P.A. Helm, C.D. Metcalfe, *Environmental Toxicology and Chemistry* 29 (2010) 2461.
- [47] H. Li, P.A. Helm, G. Paterson, C.D. Metcalfe, *Chemosphere In Press*, Corrected Proof (2011).
- [48] G.S.C. Turner, G.A. Mills, P.R. Teasdale, J.L. Burnett, S. Amos, G.R. Fones, *Analytica Chimica Acta* 739 (2012) 37.
- [49] E. Uher, M.-H. Tusseau-Vuillemin, C. Gourlay-France, *Environmental Science: Processes & Impacts* 15 (2013) 1351.
- [50] E. Uher, H. Zhang, S. Santos, M.-H. Tusseau-Vuillemin, C. Gourlay-Francé, *Analytical Chemistry* 84 (2012) 3111.
- [51] Ø.A. Garmo, K.R. Naqvi, O. Røyset, E. Steinnes, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 386 (2006) 2233.
- [52] H. Zhang, W. Davison, *Analytical Chemistry* 67 (1995) 3391.
- [53] T. Lobpreis, B. Vrana, E. Dominiak, K. Dercova, G.A. Mills, R. Greenwood, *Environmental Pollution* 153 (2008) 706.
- [54] B. Vrana, G.A. Mills, E. Dominiak, R. Greenwood, *Environmental Pollution* 142 (2006) 333.
- [55] D. O'Brien, M. Bartkow, J.F. Mueller, *Chemosphere* 83 (2011) 1290.
- [56] L. Björklund Persson, G.M. Morrison, J.U. Friemann, J. Kingston, G. Mills, R. Greenwood, *Journal of Environmental Monitoring* 3 (2001) 639.
- [57] F. Sánchez-Bayo, R.V. Hyne, K.L. Desseille, *Analytica Chimica Acta* 675 (2010) 125.

- [58] M. Bernal-González, C. Durán-Domínguez-de-Bazúa, *Water, Air, & Soil Pollution* 223 (2012) 5071.
- [59] D.A. Alvarez, J.D. Petty, J.N. Huckins, T.L. Jones-Lepp, D.T. Getting, J.P. Goddard, S.E. Manahan, *Environ. Toxicol. Chem.* 23 (2004) 1640.
- [60] R.B. Schafer, A. Paschke, M. Liess, *Journal of Chromatography A* 1203 (2008) 1.
- [61] J.N. Huckins, J.D. Petty, J.A. Lebo, F.V. Almeida, K. Booij, D.A. Alvarez, W.L. Cranor, R.C. Clark, B.B. Mogensen, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 85.
- [62] S. Seethapathy, T. Gorecki, X. Li, *Journal of Chromatography A* 1184 (2008) 234.
- [63] J. Camilleri, N. Morin, C. Miège, M. Coquery, C. Cren-Olivé, *Journal of Chromatography A* 1237 (2012) 37.
- [64] G.A. Mills, B. Vrana, I. Allan, D.A. Alvarez, J.N. Huckins, R. Greenwood, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387 (2007) 1153.
- [65] D.A. Alvarez, J.N. Huckins, J.D. Petty, T. Jones-Lepp, F. Stuer-Lauridsen, D.T. Getting, J.P. Goddard, A. Gravell, *Comprehensive Analytical Chemistry 48: Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring* (2007) 171.
- [66] N. Mazzella, S. Lissalde, S. Moreira, F. Delmas, P. Mazellier, J.N. Huckins, *Environmental Science & Technology* 44 (2010) 1713.
- [67] R. Greenwood, G.A. Mills, B. Vrana, *Journal of Chromatography A* 1216 (2009) 631.
- [68] B. Roig, C. Valat, I.J. Allan, R. Greenwood, C. Berho, N. Guigues, G.A. Mills, N. Ulitzur, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26 (2007) 274.
- [69] L. Björklund Blom, G.M. Morrison, J. Kingston, G.A. Mills, R. Greenwood, T.J.R. Pettersson, S. Rauch, *Journal of Environmental Monitoring* 4 (2002) 258.
- [70] M. Kuster, A. De La Cal, E. Eljarrat, M.J. Lopez De Alda, D. Barcelo, *Talanta* 83 (2010) 493.
- [71] R. Muller, J.Y.M. Tang, R. Thier, J.F. Mueller, *Journal of Environmental Monitoring* 9 (2007) 105.
- [72] N. Morin, C. Miège, M. Coquery, J. Randon, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 36 (2012) 144.
- [73] S. Bayen, T.L.T. Laak, J. Buffle, J.L.M. Hermens, *Environmental Science and Technology* 43 (2009) 2206.
- [74] B. Zabiegala, A. Kot-Wasik, M. Urbanowicz, J. Namieśnik, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396 (2010) 273.
- [75] S.E. Lewis, B. Schaffelke, M. Shaw, Z.T. Bainbridge, K.W. Rohde, K. Kennedy, A.M. Davis, B.L. Masters, M.J. Devlin, J.F. Mueller, J.E. Brodie, *Marine Pollution Bulletin* 65 (2012) 280.
- [76] G.A. Mills, R. Greenwood, B. Vrana, I.J. Allan, T. Ocelka, *Journal of Environmental Monitoring* 13 (2011) 2979.

Annexe 3. Photographies des sites étudiés



Figure 1 Photographie du Rau d'Arnac, point amont (Bassin versant de l'Auvézère)



Figure 2 Photographie du rau d'Arnac, point aval (Bassin versant de l'Auvézère)



Figure 3 Photographie de l'Auvézère au niveau de la station des Quatre-Moulins



Figure 4 Photographie de la Canaule, au niveau du point de prélèvement (Bassin versant du Trec)



Figure 5 Photographie du Trec



Figure 6 Photographie du Manet au niveau du point de prélèvement (Bassin versant du Trec)

Annexe 4.Valorisations

Rapport

« *Etude de la contamination en pesticides des bassins versants du Trec (47) et de l'Auvézère (19) : application de l'échantillonnage passif intégratif. Rapport intermédiaire (campagne 2012)* »

Gaëlle Poulhier, Nicolas Mazzella, Sophie Lissalde, Adeline Charriau, François Delmas, Rémy Buzier, Gilles Guibaud.

Colloques (* orateur)

23rd Annual Meeting of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) Europe. *“Laboratory calibration of the POCIS and application to the passive sampling of 40 polar pesticides and metabolites in rivers of an agricultural watershed in south west of France”*.

Gaëlle Poulhier*, Adeline Charriau, Sophie Lissalde, Rémy Buzier, Patrice Fondanèche, Emeline Renaudie, Nicolas Mazzella, Gilles Guibaud, François Delmas, Brigitte Delest, Aurélie Moreira, Gwilherm Jan, Sylvia Moreira.

Poster scientifique, Glasgow, Mai 2013

43ème Congrès du Groupe Français des Pesticides (GFP). « *Echantillonnage passif des pesticides dans les cours d'eau : application dans le cadre des plans d'actions locaux de réduction des pollutions* ».

Gaëlle Poulhier*, Nicolas Mazzella, Gilles Guibaud, Sophie Lissalde, Adeline Charriau, Remi Buzier, François Delmas, Brigitte Delest, Aurélie Moreira, Sylvia Moreira, Gwilherm Jan, Patrice Fondanèche, Emeline Renaudie.

Communication orale, Albi, Mai 2013

6th international passive sampling workshop and symposium (IPSW). *“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”*.

Gaëlle Poulhier*, Sophie Lissalde, Adeline Charriau, Rémy Buzier, Patrice Fondanèche, Karine Cléries, Nicolas Mazzella, François Delmas, Gilles Guibaud.

Communication orale, Bordeaux, Juin 2013

Journées scientifiques de la Société Chimique de France (SCF). « *Estimation des flux de pesticides d'un bassin versant agricole : intérêt de la stratégie d'échantillonnage passif* ».

Gaëlle Poulhier, Sophie Lissalde*, Adeline Charriau, Rémy Buzier, Karine Cléries , François Delmas, Nicolas Mazzella, Gilles Guibaud.

Communication orale, Limoges, Janvier 2014

Articles publiés

"Can POCIS be used in Water Framework Directive (2000/60/EC) monitoring networks?

A study focusing on pesticides in a French agricultural watershed".

Gaëlle Poulhier, Sophie Lissalde, Adeline Charriau , Rémy Buzier, François Delmas, Kéwin Gery, Aurélie Moreira, Gilles Guibaud , Nicolas Mazzella.

Science of the Total Environment, volume 497-498, pages 282-292, 2014

"Estimates of pesticide concentrations and fluxes in two rivers of an extensive French multi-agricultural watershed: application of the passive sampling strategy".

Gaëlle Poulhier, Sophie Lissalde, Adeline Charriau , Rémy Buzier, Karine Cléries, François Delmas, Nicolas Mazzella, Gilles Guibaud

Environmental Science and Pollution Research, pages 1-14, 2014

"DGT-labile As, Cd, Cu and Ni monitoring in freshwater: Toward a framework for interpretation of in situ deployment".

Rémy Buzier, Adeline Charriau, David Corona, Jean-François Lenain, Patrice Fondanèche, Emmanuel Joussein, Gaëlle Poulhier, Sophie Lissalde, Nicolas Mazzella, Gilles Guibaud

Environmental Pollution 192: 52-58, 2014

Articles en préparation

"Calibration of the Chemcatcher passive sampler and proposition of a novel model for estimating sampling rates of hydrophobic pesticides".

Gaëlle Poulhier, Adeline Charriau, Sophie Lissalde, Rémy Buzier, François Delmas, Patrice Fondanèche, Gilles Guibaud, Nicolas Mazzella

“Overview of the Chemcatcher for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments.

Part A - Principles, calibration, preparation and analysis of the sampler”

Adeline Charriau, Sophie Lissalde, Gaëlle Poulhier, Nicolas Mazzella, Rémy Buzier, Gilles Guibaud

“Overview of the Chemcatcher for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments.

Part B – Field handling and environmental applications for the monitoring of pollutants and their biological effects”

Sophie Lissalde, Adeline Charriau, Gaëlle Poulhier, Nicolas Mazzella, Rémy Buzier, Gilles Guibaud