



HAL
open science

Implantation des échantillonneurs passifs pour le suivi des pesticides dans les milieux aquatiques libanais

Aisha Al Ashi

► **To cite this version:**

Aisha Al Ashi. Implantation des échantillonneurs passifs pour le suivi des pesticides dans les milieux aquatiques libanais. Chimie analytique. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0252 . tel-01654412

HAL Id: tel-01654412

<https://theses.hal.science/tel-01654412>

Submitted on 3 Dec 2017

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.

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENTALE

Par Aisha AL ASHI

**IMPLANTATION D'ÉCHANTILLONNEURS PASSIFS POUR
LE SUIVI DES PESTICIDES DANS LES MILIEUX
AQUATIQUES LIBANAIS**

Sous la direction de : HÉLENE BUDZINSKI
(co-directeur : FAROUK JABER)

Soutenue le 30 Octobre 2015

Membres du jury :

M. DOUMENQ, Pierre
M. MERLINA, Georges
Mme DEVIER, Marie-Hélène
Mme BUDZINSKI, Hélène
M. JABER, Farouk

Université d'Aix-Marseille
Institut National Polytechnique de Toulouse
Université de Bordeaux
Université de Bordeaux
CNRS-CLEA

Président et rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directrice de thèse
Co-directeur de thèse

Résumé

Suite à l'utilisation massive et peu contrôlée des pesticides au LIBAN et conformément aux exigences des législations fixées par les réglementations nationales, européennes et internationales sur la qualité de l'eau, des programmes de surveillances nationaux ont été élaborés afin d'évaluer la qualité de l'eau dans les milieux aquatiques libanais et de jauger les impacts écologiques et sanitaires liés à la présence éventuelle de pesticides dans l'environnement au Liban.

Dans le cadre de ces programmes de surveillance, des prélèvements périodiques ponctuels sont réalisés mais, le suivi permanent dans le temps d'une contamination étendue est très difficile ce qui impose alors la multiplication des prélèvements dans le temps et dans l'espace. L'apparition récente des échantillonneurs intégratifs comme alternatives intéressantes aux techniques d'échantillonnage déjà existantes semblent relativement plus efficaces et mieux représentatifs du point de vue économique et environnemental. Ils permettent d'effectuer un suivi moyenné sur de longues périodes d'observation allant de quelques jours à plusieurs semaines associé à une simplicité d'usage et une réduction des coûts.

Le POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) est le type d'échantillonneur adopté durant nos travaux de thèse afin d'étudier l'applicabilité de ces POCIS au dosage des résidus de pesticides dans les milieux aquatiques libanais. Cent-neuf molécules appartenant à différentes familles de pesticides fréquemment utilisés par les agriculteurs libanais ont été retenues pour l'étude. Les cinétiques d'adsorption des molécules sur les POCIS et celle de la désorption des composés références de performance « PRC » ont été suivies par calibration *in-situ* ou au laboratoire soit en flux statique ou en flux continu sous différentes conditions ayant une influence sur la rétention des pesticides.

Le coefficient d'échantillonnage R_s ($L \cdot j^{-1}$) spécifique à chaque molécule, nécessaire au calcul de la concentration moyenne dans le milieu d'exposition du POCIS, a été déterminé dans les divers milieux d'étude : Eau minérale, eau de robinet et eau de rivière. Les cinétiques d'adsorption des molécules ont également été élaborées afin d'évaluer la durée optimale d'implantation dans les différents milieux aquatiques.

Après validation du système d'échantillonnage au laboratoire, son efficacité a été vérifiée sur le terrain, les POCIS ont été testés *in-situ* sur divers sites appartenant aux différentes régions agricoles libanaises (Estuaire de la rivière Ibrahim, Lac Qaraoun, et Rivière Hasbani). Les concentrations moyennes de la totalité des pesticides ciblés ont été estimées et leurs valeurs ont été comparées avec celles obtenues par prélèvements actifs. Cependant, pour le futur, des études élaborées devraient être entreprises afin de couvrir la majorité des molécules actives de pesticides employés au Liban; il faudrait également essayer d'améliorer la reproductibilité des POCIS pour les analyses quantitatives par l'incorporation de nouveaux composés références de Performance (PRC) ou par calibration *in-situ* systématique pour les différents sites étudiés.

Mots clés: *POCIS, calibration, taux d'échantillonnage, pesticide, milieux aquatiques libanais*

Abstract

Following the massive uncontrolled use of pesticides in Lebanon and to satisfy the requirements of legislative frameworks and directives concerning water quality, national monitoring programs have been developed in order to evaluate the water quality in the aquatic Lebanese media and to evaluate the environmental and health impacts associated with the presence of these nominated pesticides in the Lebanese aquatic environment.

In this context, monitoring programs rely on collecting discrete grab, spot or bottle samples of water at a given time providing only a snapshot of the levels of pollutants at the time of sampling. However, the continuous monitoring using active sampling of this widespread contamination is very difficult requiring the increase of sampling frequency which is economically, logistically and spatially difficult. Wherefore, the integrative samplers are recently developed as alternative approach to the existing sampling techniques to be relatively more effective and more representative economically and environmentally. They can perform an averaged follow-up over long observation period from a few days to several weeks associated with ease of use and low costs.

The POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) is the type of sampler adopted during our thesis in order to study the applicability of this device to the evaluation of pesticide residues levels in the Lebanese aquatic environments. One hundred nine molecules belonging to different families of commonly used pesticides by Lebanese farmers were selected for the study. The kinetic adsorption constants of targeted pesticides and the kinetic desorption constants of Performance Reference Compounds "PRC" were estimated by POCIS *in-situ* or laboratory (static or continuous flow) calibrations under different conditions affecting pesticides retention over POCIS receiving phase.

To calculate the average concentration in the exposure media, the sampling rate (L/day), specific to each target pesticide was determined in different water studies: mineral, tap and river water. The kinetic adsorption constants of molecules have also been determined to assess the optimal deployment duration in different aquatic environments.

After validation of the sampling system in the laboratory, its effectiveness is tested in field. POCIS were tested *in-situ* at various sites belonging to different Lebanese agricultural regions (Ibrahim Estuary River, Qaraoun Lake and Hasbani River). The mean concentrations of total targeted pesticides were estimated and their values were compared with those obtained with active samples. However, further challenges are to cover the majority of active molecules of pesticides used in Lebanon and to improve the reproducibility of these POCIS for quantitative analysis by incorporating new Performance Reference Compounds (PRC) or extending the implementation of *in-situ* calibration.

Keywords: POCIS, calibration, sampling rate, pesticides, Lebanese aquatic environment

Title : Implementation of passive samplers for monitoring pesticides in Lebanese aquatic environments

Sommaire

Résumé	3
Abstract	4
Sommaire.....	5
Remerciements.....	8
Liste des figures	11
Liste des tableaux.....	13
Liste des abréviations, acronymes et symboles	14
INTRODUCTION GENERALE	17
CHAPITRE I: Synthèse bibliographique	20
Partie A: Les Pesticides (consommation, propriétés, toxicité et réglementations)	21
I.A.1- Usage des pesticides: Historique	21
I.A.2- Consommation en pesticides	23
I.A.2.1- Mondiale	23
I.A.2.2- Au Liban	23
I.A.3- Classification des pesticides	25
I.A.3.1- Classification en fonction de la nature chimique	25
I.A.3.2- Classification en fonction des organismes ciblés	32
I.A.3.3- Usage des pesticides au LIBAN.....	43
I.A.4- Propriétés physico-chimiques des pesticides	44
I.A.5- Contamination des milieux aquatiques par les pesticides	46
I.A.5.1- Transfert des pesticides dans l'environnement	46
I.A.5.2- Contamination des milieux aquatiques libanais par les pesticides.....	48
I.A.6- Toxicité et effets sur la santé et l'environnement.....	49
I.A.7- Réglementations des pesticides	51
Partie B : Echantillonnage du milieu aquatique	54
I.B.1- Echantillonnage classique	55
I.B.2- Echantillonnage passif.....	56
I.B.2.1- Généralités.....	56
I.B.2.2- Modèle théorique.....	56
I.B.2.3- Approche Composé Référence de Performance «PRC ».....	61
I.B.2.4- Outils d'échantillonnage passif	62
I.B.2.5- Echantillonnage des molécules apolaires (SPMD et Dosimètre céramique)..	67

I.B.2.6- Echantillonnage des molécules apolaires/polaires (Chemcatcher et MESCO)	69
I.B.2.7- Echantillonnage des molécules polaires « POCIS »	71
I.B.2.7.1- Evolution d'usage du POCIS dans le monde	71
I.B.2.7.2- Conception du POCIS	72
I.B.2.7.3- Configurations de POCIS	73
a- En fonction de la phase réceptrice	73
b- En fonction de la membrane	75
I.B.2.7.4- Calibration de POCIS	77
c- Calibration en laboratoire :	77
d- Calibration in-situ	78
I.B.2.7.5- Calcul du taux d'échantillonnage R_s	78
e- Calcul théorique du taux d'échantillonnage	78
f- Calcul expérimental du taux d'échantillonnage	79
g- R_s en utilisant l'approche PRC	83
h- R_s obtenus par étalonnage in-situ	84
I.B.2.7.6- Facteurs influençant l'échantillonnage	85
I.B.2.7.6.1- Facteurs liés au dispositif	85
I.B.2.7.6.2- Facteurs liés à l'environnement	86
Conclusion bibliographique	94
Objectifs de thèse	97
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	100
I- Choix des molécules étudiées	101
II- Méthodologies analytiques d'analyse des échantillons	101
Etalonnage interne	102
Techniques d'analyse	104
➤ Analyse par GC-MS/PTV	104
➤ Analyse par LC-MS/MS	104
III- Extraction des échantillons	110
Tests d'optimisation des rendements d'extraction	110
Extraction/analyse des pesticides des échantillons ponctuels par SPE	112
Préparation/ extraction des échantillonneurs passifs	114
IV- Les sites d'études	116
Le Qaraoun	117
Bassin versant de la rivière Ibrahim	119

Le Hasbani.....	120
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	123
CHAPITRE III : RESULTATS	140
Liste des publications	141
I-Publication n°1: Estimation des taux d'échantillonnage et des constantes cinétiques de 24 pesticides polaires en utilisant l'échantillonneur intégratif "POCIS"	142
Objectifs visés et résultats obtenus de la publication n°1.....	161
II-Publication n°2 : Détermination des taux d'échantillonnage de 109 pesticides suite à des calibrations en laboratoire et in-situ	164
Objectifs visés et résultats obtenus de la publication n°2.....	193
III-Publication n°3 : Etude de l'effet de la position de l'échantillonneur et du système d'agitation sur les taux d'échantillonnage de 25 pesticides.....	197
Objectifs visés et résultats obtenus de la publication n°3.....	211
IV-Publication n°4 : Occurrence des pesticides dans les milieux aquatiques libanais.....	214
V-Publication n°5 : Etude de la contamination en pesticides dans les eaux de surface libanaise en utilisant l'approche de l'échantillonnage actif et passif « POCIS ».....	226
Objectifs visés et résultats obtenus de la publication 4 et 5	243
CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES	246
ANNEXES	250
Liste des annexes.....	251
Annexe I: Propriétés physico-chimiques des pesticides sélectionnés pour l'étude et leur présence dans les milieux aquatiques libanais	252
Annexe II: Types et propriétés d'adsorbants commercialement disponibles sur le marché pour les différents types d'échantillonneurs passifs.....	257
ANNEXE III : Natures et structures des membranes disponibles sur le marché pour les différents types d'échantillonneurs passifs	259
Annexe IV: Différences entre calibration statique et continue	261
Annexe V: Paramètres chromatographiques GC-MS.....	262
Annexe VI: Paramètres chromatographiques LC/MS/MS	263

Remerciements

«Ce n'est pas le vent qui décide de votre destination, c'est l'orientation que vous donnez à votre voile. Le vent est le même pour tous»

J. Rohn

Dans ces travaux de thèse, je tiens à remercier toute les personnes qui ont contribué de près ou de loin dans la réalisation de ces travaux avec succès. Je vous remercie tous et je m'excuse de vous tous.

Particulièrement,

Je tiens à exprimer ma très grande reconnaissance à Monsieur Doumenq, Professeur à l'Université Aix-Marseille et Monsieur Merlina, directeur de recherche à l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT-ECOLAB), d'avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse. Merci également pour leurs observations et leurs conseils avisés sur ce manuscrit. Je souhaite également exprimer ma gratitude à Madame Dévier, maître de conférences en Laboratoire de Physico et Toxico Chimie de l'environnement (LPTC) à l'Université de Bordeaux 1 pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Merci Madame Dévier pour vos échanges constructifs, vos corrections et l'intérêt pour ces travaux.

Ces travaux de thèse ont été réalisés en collaboration entre l'Université de Bordeaux 1 au sein du Laboratoire de Physico et Toxico Chimie de l'environnement (LPTC) et la Commission Libanaise de l'Energie Atomique (CLEA) à Beyrouth au sein du Laboratoire d'Analyse des Composés Organiques (LACO). Pour cela, je voudrais en profiter pour remercier profondément les équipes des deux laboratoires qui m'ont bien accueilli tout au long de ces trois années de thèse.

En premier lieu, j'adresse mes remerciements à ma directrice de cette thèse Hélène BUDZINSKI, directrice du LPTC, pour m'avoir acceptée et m'accueillir pour diriger ma thèse. Merci pour m'avoir guidée et m'avoir encouragée en m'accordant une grande confiance pendant ces trois années de thèse. Merci Hélène pour votre encadrement afin que j'arrive au bout de ces 3 ans avec des résultats à présenter et aussi pour m'avoir soutenue pour « l'après thèse ». Merci pour votre soutien morale et scientifique, sinon je crois que je ne serais vraiment pas venue à ma soutenance. D'autre part, j'adresse ma profonde gratitude au co-directeur monsieur Farouk JABER, directeur du LACO, pour m'avoir encadrée avec rigueur tout au long de ce travail de thèse. Je le remercie très sincèrement pour le soutien scientifique et humain qu'il m'a apporté depuis mon arrivée dans l'équipe du LACO jusqu'à l'aboutissement de ce travail de thèse. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée pendant les trois années en me laissant une grande liberté.

Ensuite, je remercie tous les membres du LPTC, permanents, doctorants et stagiaires, qui ont croisé ma route et qui ont contribué au bon déroulement de ces travaux, que ce soit pour les manip ou pour la vie de tous les jours. Je remercie plus particulièrement Nathalie Tapie pour son aide et de m'avoir supporté et d'être toujours prête à me répondre à toutes les questions. Merci pour m'avoir appris tout ce que je sais sur la calibration des POCIS. Merci aussi à Nathalie Desgranges, c'est génial de travailler avec toi, les journées de dur labeur auraient pu paraître interminables mais nos fous rires ont fait des manip des moments très agréables. Merci du fond du cœur à Maylis pour tous vos efforts pour m'aider et pour me faciliter la vie. Je remercie aussi tous les membres du LACO pour leur soutien moral, leur bonne humeur, leurs blagues pas toujours drôles et des fois leurs bons conseils qu'ils soient scientifiques ou non. Une Merci très particulière à mes docteurs : Dr. Abdel Rahman Rabaa, Dr. Haifa Abdel Rahim et Dr. Mohammad El Iskandarani d'être toujours là pour m'entendre, m'encourager et me conseiller. Merci à mes amis Abir, Ahmad R., Banan, Hiba, Liliane, Mohammad H. Roudayna, Samia, Wafaa, pour tous les beaux moments qu'on a dépassé ensemble après de longues journées de travail. Merci à mes amis Bassma et Ahmad D. de m'avoir accueilli sur Bordeaux et pour tous ce que vous avez déjà fait pour moi. J'ai vraiment eu l'honneur de vous faire connaissance.

Et enfin, je remercie toute ma famille qui m'ont toujours encouragée et soutenue et je pense que, maintenant que vous savez ce que c'est qu'une thèse! Je remercie mes parents de m'avoir permis de faire les études que je voulais et surtout de m'avoir permis de voyager toute seule avec toute votre confiance. Merci à ma grande mère, mon grand père, ma seule tante Amina, mes oncles, mes 7 adorables sœurs pour être toujours à côté de moi. Merci à mon seul Samir et son petit Houssam pour tout le temps que vous m'avez consacré pour m'encourager et pour me dire que je suis toujours « your beloved sister and how much you are proud of me ». Merci aussi à tous mes cousins et mes cousines. Merci à vous tous.

Pour terminer, un grand merci à ma petite famille, mon mari Wael et mon petit Karim qui m'ont fait confiance, m'ont attendu avec toute leur patience et leur amour. Merci à mon mari de m'avoir supporté dans les instants les plus difficiles que je savais bien que j'étais insupportable. Merci de m'avoir soutenu sans fatigue en me disant toujours que je vais y arriver. Merci pour ta patience et ta compréhension pendant les moments de stress, mais avant tout, pour ton amour sans limites.

Liste des figures

Figure 1: Evolution du chiffre mondial des pesticides en 2011 (UIPP, 2012).....	23
Figure 2: Répartition du chiffre de consommation mondiale par région du monde en 2011 (UIPP, 2012).....	23
Figure 3: Evolution des importations des pesticides au LIBAN (en milliers de dollars) entre 1997 et 2012	24
Figure 4: Les principaux groupes chimiques classifiés selon leurs substances actives	26
Figure 5: Les structures chimiques de 35 pesticides organophosphorés étudiés.....	27
Figure 6: Les structures chimiques générales des groupes organochlorés.....	29
Figure 7: Les structures chimiques de 8 pesticides organochlorés et leurs isomères étudiés	30
Figure 8: Les structures chimiques de 11 pesticides carbamates étudiés.....	31
Figure 9: Les structures chimiques de 10 pesticides triazoles étudiés	33
Figure 10: Les structures chimiques de 3 pesticides triazines étudiés.....	34
Figure 11: Les Structures chimiques de 5 pesticides pyrimidines étudiées	35
Figure 12: Les Structures chimiques de 4 pesticides pyréthroïdes étudiés	36
Figure 13: Les structures chimiques de 2 pesticides néocotinoïdes étudiés.....	38
Figure 14: Les structures chimiques de 3 pesticides strobilurines étudiés.....	39
Figure 15: Les structures chimiques de 3 pesticides benzoylurées	40
Figure 16: Les structures chimiques de 25 autres pesticides.....	40
Figure 17: Taux de pesticides importés (%) au Liban de 1997 jusqu'à 2012.....	43
Figure 18: Exemples de quelques mécanismes de transfert des pesticides dans différents compartiments dans l'environnement: air, sédiment et eau	Error! Bookmark not defined.
Figure 19: Représentation schématique du processus de transfert des analytes du milieu aquatique vers le milieu récepteur	57
Figure 20: Représentation schématique des profils de concentration dans une double phase avec une couche de biofilm extérieure. Les lignes pointillées indiquent comment l'épaisseur effective des phases respectives peut être estimée (Booij et al., 2007).....	57
Figure 21: Régimes de capture par les échantillonneurs passifs (Vrana et al., 2006)	59
Figure 22: Structure générale de l'échantillonneur SPMD	67
Figure 23: Structure générale du dosimètre céramique (Kot-Wasik et al., 2007)	68
Figure 24: Structure générale du Chemcatcher	70
Figure 25: Structure générale du MESCO	71
Figure 26: Nombre annuel de publications concernant le développement et/ou l'application des POCIS (Source : Scopus, mots clés : Polar organic chemical integrative sampler and water ; Domaines de recherche : Life Sciences, Health Sciences and Physical Sciences)	72
Figure 27: Conception du POCIS (Alvarez et al., 2004)	73
Figure 28: Profil du dispositif de l'échantillonneur passif montrant les barrières agissant sur le transfert d'analytes dans l'échantillonneur (Vrana et al., 2005b)	75
Figure 29: Les différentes phases d'accumulation dans l'échantillonneur passif	76
Figure 30: Allure cinétique du facteur de concentration Cf (L.g ⁻¹).....	80
Figure 31: Ajout des étalons internes dans le processus de traitement d'un échantillon réel.....	102
Figure 32: Test de conservation des échantillons au congélateur (T= -4 °C; n=6).....	110
Figure 33: Test de perte des pesticides sur le verre (n=9).....	111

Figure 34: Test de volume d'élution des pesticides de la phase HLB des cartouches en verre (n=6).....	112
Figure 35: Enrobage de la phase Oasis® HLB.....	114
Figure 36: Séchage de la phase Oasis®	114
Figure 37: Site échantillonné dans le lac Qaraoun	118
Figure 38: Site échantillonné dans le Bassin versant de la rivière Ibrahim	120
Figure 39: Site échantillonné dans la rivière Hasbani.....	120

Liste des tableaux

Tableau 1: Evolution des indicateurs agro-environnementaux au LIBAN	24
Tableau 2: Suivi des pesticides dans les milieux aquatiques libanais.....	49
Tableau 3: Liste d'échantillonneur passifs, leurs avantages, inconvénients et conditions de calibration	63
Tableau 4: Protocoles de calibration en laboratoire et in-situ des POCIS d'après la littérature	81
Tableau 5: Etude des facteurs affectant les taux d'échantillonnage (lié au dispositif et à l'environnement).....	91
Tableau 6: Paramètres de masse de 30 pesticides étudiés par GC-MS.....	106
Tableau 7: Paramètres de masse de 79 pesticides étudiés par LC-MS/MS	107
Tableau 8: Rendements d'extraction (n=54) et limites de détection du protocole SPE	113
Tableau 9: Rendements d'extraction des pesticides sur POCIS	116
Tableau 10: Propriétés des différents sites d'études.....	117

Liste des abréviations, acronymes et symboles

BTEX : Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes
CAS : Chemical Abstracts Service
C_f : Facteur de concentration
COsV : Composés Organiques semi-Volatils
COV : Composés Organiques Volatils
COP/NP : Composés Organiques Polaires/ Non Polaires
C.In : Composés Inorganiques
C_{PRC} : Concentration en PRC dans la phase réceptrice
C_{PRC0} : Concentration initiale en PRC dans la phase réceptrice
C_s : Concentration dans la phase réceptrice
C_w : Concentration dans l'eau
DAD : Diode Array Detector
D_b : Coefficient de diffusion dans le biofilm
DCE : Directive Cadre Eau
DDT : Dichloro-Diphényle-Trichloroéthane
DDD : Dichloro-Diphényle-Dichloroéthane
DDE : Dichloro-Diphényle-dichloroÉthylène
DIA : DésIsopropyl-Atrazine
D_m : Coefficient de diffusion dans la membrane
DVB : DiVinylBenzène
D_w : Coefficient de diffusion dans l'eau
EAF : Environmental Adjustment Factor
EC₅₀ : Concentration Effective pour 50% des organismes exposés
EFSA : European Food Safety Authority
ESCWA : Economic and Social Commission for Western Asia
ESI : Ionisation par ElectroSpray
FAO : Food and Agriculture Organization of the United Nations
GC-MS : Chromatographie en phase Gazeuse couplé à la Spectrométrie de Masse
HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HCH : HexaChlorocycloHexane
HLB : Hydrophilic Lipophilic Balance
HPLC/MS-MS : Chromatographie en Phase Liquide couplé à la Spectrométrie de Masse en tandem
IGR : Régulateurs de croissance des Insectes
K₀ : Coefficient de transfert de masse global
K_{bw} : Coefficient de partage biofilm/eau
K_{e PRC in-situ} : Constante de désorption du PRC calculé *in-situ*
K_{e PRC} : Constante de désorption du PRC calculé en laboratoire
k_e : Constante de vitesse de désorption
K_{mw} : Coefficient de partage membrane/eau
K_{ow} : Coefficient de partage octanol-eau
K_{sw} : Coefficient de partition entre l'eau et l'échantillonneur
k_u : Constante de vitesse d'absorption
LC₅₀ : Concentration Létale pour 50% des organismes exposés
LC-MS/MS : Chromatographie Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse

LDPE : Low Density PolyEthylene
LOD : Limit Of Detection
LOQ : Limit Of Quantification
MAX : Mixed-mode- Anion Exchange
MCX : Mixed-mode- Cation Exchange
MESCO : Membrane Enclosed Sorptive Coating
MM : Masse Molaire
MoA : Minister of Agriculture
MOD : Matières organiques dissoutes
MRM : Multiple Reaction Monitoring
MTBE : Méthyl-Tert-Butyl Ether
Nd-SPME : Negligible depletion-Solid Phase Micro Extraction
NQE : Normes de Qualité Environnementale
OC : OrganoChlorés
OMS : Organisation Mondiale de la Santé
OP : OrganoPhosphorés
PCB : PolyChloroBiphéyle
PDB : Passive Diffusion Bag
PDMS : PolyDiMéthylSiloxane
PEBD : polyéthylène à basse densité
PES : PolyEther Sulfone
pKa : Constante de dissociation
POCIS : Polar Organic Chemical Integrative Sampler
POP : Polluants Organiques Persistants
PRC : Composé de référence de performance
PS : PolySulphone
PPH : PolyPropylène Hydrophile
PSU : Practical Salinity Unit
PTFE : Poly TétrfluoroEthylène
PVDF : PolyVinylidene Fluoride
RPM : Revolution Per Minute (tour par minute)
Rs : Taux d'échantillonnage
Rs_{insitu} : Taux d'échantillonnage corrigé par l'utilisation des PRC
SBSE : Stir-Bar Sorptive Extraction
SDB-RPS : poly(StyreneDivinylBenzene) Reverse Phase Sulfonate Empore disk
SDB-XC : poly(StyreneDivinylBenzene) Empore disk
SIM : Single Ion Monitoring
SPATT : Solid Phase Adsorption Toxin Tracking
SPE : Extraction en Phase Solide
SPMD : Semi Permeable Membrane Device
t : temps
 τ_0 : temps de latence
t₅₀ : Temps de demi-équilibre
TEPP : tetra-ethylpyrophosphate
TRIMPS : trimethyl pentane solvent passive samplers
TWA/TWAc : Time Weigted Average concentration
UE : Union Européenne

UIPP : Union des Industries de la Protection des Plantes
UPLC : Ultra Performance Liquid Chromatography (marque déposée Waters)
USGS : United States Geological Survey
WBL : Water Boundary Layer
 δ : Epaisseur efficace
 δ_b : Epaisseur efficace du biofilm
 δ_m : Epaisseur efficace de la membrane
 δ_w : Epaisseur efficace de la couche limite aqueuse

INTRODUCTION GENERALE

Depuis 1970, la pollution de l'eau (potable, eau de surface, eau souterraine) a conduit à l'adoption et à la mise en œuvre de plusieurs textes réglementaires fixant des objectifs pour limiter, diminuer ou même éliminer les polluants chimiques dont certains sont considérés « dangereux prioritaires » par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE 2000/60/CE) (UE 2000). Le suivi de la contamination des milieux aquatique implique la définition de réseaux de surveillance dont l'efficacité est basée sur la fiabilité des données analytiques acquises et la capacité de fournir des concentrations pour ces polluants avec des limites de quantification inférieures aux normes de qualité environnementales (NQE). Toutefois, ces réseaux de surveillance pratiquent actuellement des suivis environnementaux basés sur l'analyse d'échantillons ponctuels prélevés généralement à des fréquences trimestrielles, et sont par conséquent peu représentatifs des fluctuations réelles de la contamination. Ils sont capables de détecter les contaminants présents dans l'eau à un instant donné et ceci sans tenir compte des événements épisodiques dans le temps et dans l'espace pouvant avoir lieu, sans donner ainsi une vision globale de la concentration moyenne de ces contaminants dans l'environnement.

Des études plus approfondies ont été menées à la recherche de nouvelles techniques d'échantillonnage qui sont d'une part peu coûteuses, pouvant être mises en œuvre à grande échelle dans le cadre de suivis réglementaires permettant d'évaluer l'état sanitaire d'un milieu et d'autre part, capables d'estimer les concentrations moyennées des contaminants pendant la période de leur exposition dans le milieu. Ils assurent un facteur de pré-concentration important des contaminants ultra-traces in-situ résultant en une amélioration des limites de détection analytiques (Mazzella et al. 2007; Harman et al. 2008). Ils excluent l'échantillonnage des formes associées de molécules suite aux propriétés inhérentes aux outils eux-mêmes. Les outils de l'échantillonnage passif semblent donc être des outils qui répondent avec un fort potentiel aux exigences des différentes réglementations mises en œuvre.

Les échantillonneurs passifs développés ne sont pas applicables à tous les types de contaminants ; ils présentent certaines limites dans les conditions et modes d'application. Au Liban, les pesticides représentent la source la plus récurrente des problèmes de pollutions épisodiques et chroniques observés dans les systèmes aquatiques. Ce sont des composés chimiques principalement utilisés dans l'agriculture mais sans aucun respect des limites fixées par les normes européennes, ce qui explique la forte expression de leurs propriétés toxicologiques vis-à-vis des organismes aquatiques ou même de l'être humain. En effet, les effets néfastes de l'usage « arbitraire » des pesticides par les agriculteurs, ne concernent pas uniquement les plantes, les fruits et les produits agricoles mais malheureusement, tous les pesticides épandus ne remplissent pas leur emploi et utilisés de façon excessive se retrouvent dans les milieux aquatiques ; ils peuvent également par le biais de la consommation de produits contaminés (eaux, produits agricoles) impacter l'homme qui les consomme. Ces polluants, pour la plupart qualifiés d'émergents (Daughton 2013), sont généralement hydrophiles et font l'objet d'un intérêt croissant.

Pour répondre à la problématique des pesticides, de nombreux travaux traitent l'échantillonnage passif de ces composés organiques polaires (Kingston et al. 2000; Alvarez

et al. 2004) en utilisant le POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) comme outil d'échantillonnage.

Cependant, en dépit de l'importance de ces polluants, les travaux faits ne concernent qu'un nombre limité de pesticides appartenant particulièrement à la famille des herbicides, la plus employée en Europe. Au Liban, les Insecticides représentent la famille des pesticides largement utilisée, d'où l'intérêt de suivre leur contamination dans les milieux aquatiques en utilisant les POCIS comme échantillonneurs passifs, caractérisés par leur large spectre d'utilisation.

Le manuscrit s'attachera donc à présenter les travaux de calibration du POCIS pour l'analyse d'une large gamme de pesticides appartenant à différentes classes et plus particulièrement les insecticides. Cette famille de molécules est ici plus particulièrement développée en raison de leur forte présence dans les milieux aquatiques libanais qui est peu rapportée dans la littérature alors que le risque associé est en comparaison largement documenté. L'application de ces dispositifs en milieu naturel a permis à la fois de valider leur utilisation sur le terrain ainsi que de souligner le comportement de quelques polluants dans l'environnement.

Le manuscrit est alors organisé en cinq parties :

- La première partie est une revue bibliographique d'une part sur les contaminants ciblés (pesticides) et d'autre part sur les échantillonneurs passifs en règle générale.
- La seconde partie consiste en une section matériels et méthodes regroupant l'ensemble des moyens mis en œuvre pour atteindre les objectifs fixés dans nos travaux.
- La troisième partie présente les résultats acquis en laboratoire et in-situ sur le comportement du POCIS vis-à-vis des pesticides étudiés, une comparaison entre les résultats de calibration des POCIS pour l'étude des pesticides obtenus dans ces travaux de thèse et dans la littérature.
- La quatrième partie présente les résultats sur les développements menés sur les POCIS en se basant sur les résultats acquis en laboratoire.
- La dernière partie synthétise les résultats de suivi des pesticides obtenus suite aux applications des POCIS dans les milieux aquatiques libanais.

CHAPITRE I: Synthèse bibliographique

Partie A: Les Pesticides (consommation, propriétés, toxicité et réglementations)

Les Pesticides désignent toutes les substances naturelles ou synthétiques utilisées généralement dans l'agriculture afin d'augmenter la production végétative (Zhang et al. 2015). Les pesticides comme leur nom l'indique, sont des composés phytosanitaires : « cida » pour tuer les organismes « pest » nuisibles à la santé et à l'environnement.

Ces produits chimiques ou biologiques sont alors destinés à repousser, détruire ou combattre les ravageurs et les espèces indésirables des plantes ou des animaux endommageant les denrées alimentaires, les produits agricoles, le bois et les produits ligneux... Ils sont également utilisés comme régulateurs de croissance des plantes, défoliants, desséchants, agents réduisant le nombre de fruits ou évitant leur chute précoce, ou même comme substances appliquées avant ou après récolte pour empêcher la détérioration des produits pendant leur stockage et leur transport (GEST 2009).

Tout pesticide est constitué d'une substance active ainsi qu'un certain nombre d'adjuvants. La substance active confère au produit l'effet désiré, pouvant être d'origine végétale, minérale ou de synthèse utilisée en tant que pesticides en Europe. Alors que l'adjuvant est une substance dite dépourvue d'activité biologique mais qui renforce l'efficacité, la sécurité du produit et sa facilité d'utilisation (Baudet et Lejeune 2013) en modifiant les propriétés physiques, chimiques ou biologiques des produits phytosanitaires (solvants, ingrédients inertes, substances résiduelles et métabolites). Les pesticides contenant les mêmes matières actives présentent en théorie les mêmes dangers.

En 1993, date de début de mise en œuvre de la Directive 91/414/CE, les pesticides regroupaient plus de 900 matières actives qui rentraient dans la composition de 8800 spécialités commerciales (UE 1991). Actuellement, un nouveau règlement (CE) n° 1107/2009 remplaçant la directive 91/414/CEE a été publié et pleinement applicable depuis 2011, concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques (UE 2009). Il est principalement destiné à rationaliser les procédures d'autorisation des produits phytopharmaceutiques au niveau national et européen. En se basant sur cette décision actuelle, parmi les 1000 substances actives précédemment autorisées, 250 environ ont été approuvées par la commission européenne. Les autres substances ne sont plus autorisées sur le marché, ce qui contribue à assurer la sécurité de notre environnement (Aubertot et al. 2005).

I.A.1- Usage des pesticides: Historique

L'histoire des pesticides remonte à l'**antiquité**. Leur utilisation débute dans l'agriculture par l'utilisation de l'arsenic et du soufre. L'arsenic était recommandé par Pline et connu par le synonyme « mort ». La forme organique de l'arsenic est beaucoup moins toxique que sa forme inorganique combinée avec un ou plusieurs éléments tels que l'oxygène, le chlore et le soufre. Les produits arsenicaux sont commercialisés en Chine dès le XVI^e siècle comme l'un

des premiers pesticides admis sur le marché. Vers cette époque (1690) sont signalées les propriétés insecticides du tabac. Leur usage s'est répandu en Europe vers 1900 (Miller 2002).

L'utilisation des pesticides est plus généralisée suite aux progrès de la chimie minérale et organique. Au XIX^e siècle, les insecticides tels l'arsénite de cuivre, l'acétoarsénite de cuivre, l'arséniat de plomb font leur apparition ; en outre du pyrèthre qui est une poudre provenant de fleurs du genre *chrysanthemum*, a été aussi introduite comme insecticide. À cette même époque, les fongicides se sont développés à base de sulfate de cuivre (dont la célèbre bouillie bordelaise mélange de sulfate de cuivre et de chaux) pour lutter contre les invasions fongiques de la vigne et de la pomme de terre ou à base de mercure au début du XX^e siècle pour le traitement des semences. La potasse et la soude sont introduites comme herbicides (Bonnefoy 2012).

La Seconde Guerre mondiale a généré, à travers les recherches de gaz de combat, les premiers pesticides organiques. Dans les années 50, les premiers insecticides organiques tels que le DDD (dichloro -diphényldichloroéthane) et le DDT (dichloro-diphényltrichloroéthane) ont été utilisés en grandes quantités en médecine préventive (pour détruire le moustique responsable de la malaria) et en agriculture (élimination du doryphore). D'autres biocides sont mis au point pour l'industrie textile et du bois, pour les usages domestiques (aérosols tue-mouches), pour l'entretien des routes et pour une utilisation en médecine. La famille des organophosphorés a vu un développement considérable depuis 1945. En 1950-1955 se sont développés aux États-Unis les herbicides de la famille des urées substituées (linuron, diuron), suivis peu après par les herbicides du groupe ammonium quaternaire et triazines. Les fongicides du type benzimidazole et pyrimides datent de 1966, suivi par les fongicides imidazoliques et triazoliques dits fongicides IBS (inhibiteurs de la synthèse des stérols) qui représentent actuellement le plus gros marché des fongicides. Dans les années 1970-80 apparaît une nouvelle classe d'insecticides, les pyrèthroïdes qui dominent pour leur part le marché des insecticides (Bonnefoy 2012).

Si les pesticides ont constitué un énorme progrès dans la maîtrise des ressources alimentaires et l'amélioration de la santé publique (en particulier dans la lutte contre les insectes, vecteurs des maladies), le revers de la médaille est apparu rapidement: des phénomènes de résistance chez les insectes, puis des troubles de la reproduction chez les oiseaux, ont montré de façon spectaculaire les limites et les dangers de ces substances pour l'environnement , pour les écosystèmes mais également pour les êtres humains.

Il ne faut pas toutefois perdre de vue, que les pesticides ont constitué un énorme progrès pour l'agriculture et ont permis d'assurer une production alimentaire de qualité. L'augmentation des rendements des terres agricoles a permis de limiter la déforestation, ainsi les experts estiment que leur utilisation, en 50 ans, a permis de préserver 50% de la surface de la forêt actuelle.

Leur utilisation a également permis d'éradiquer un grand nombre de maladies parasitaires très meurtrières, ou d'en limiter leur propagation (Bonnefoy 2012).

L'usage de ces produits a connu donc, un très fort développement au cours des décennies passées, ce qui les a rendus quasiment indispensables par la plupart des pratiques agricoles et non agricoles, quel que soit le niveau de développement économique des pays. De nos jours, une large gamme de pesticides naturels et synthétisés est disponible. Pour cela, dans ces travaux de thèse on s'est intéressé à l'étude de 109 composés parmi la totalité disponible, d'où la nécessité de leur classification pour faciliter le choix et la compréhension de leur comportement lors de leur emploi.

I.A.2- Consommation en pesticides

I.A.2.1- Mondiale

La consommation mondiale en pesticides a évolué depuis 2006, pour atteindre une valeur énorme de 44015 millions de dollars en 2011 (Fig.1), dont l'Europe est le plus grand consommateur avec 12196 millions de dollars (Fig.2). Les pesticides sont soit à usage commercial, industriel ou domestique mais le plus grand pourcentage est consacré à l'usage agricole. Selon les données fournies par l'UIPP, la France est classifiée comme première puissance agricole européenne et la 4^e au plan mondial en tenant compte que 95% des pesticides appliqués sont consacrés à usage agricole. De ce fait, l'étude de la consommation en pesticides dépendra principalement des zones agricoles. A cet effet, il est indispensable d'étudier les zones agricoles afin d'évaluer la consommation en pesticides.

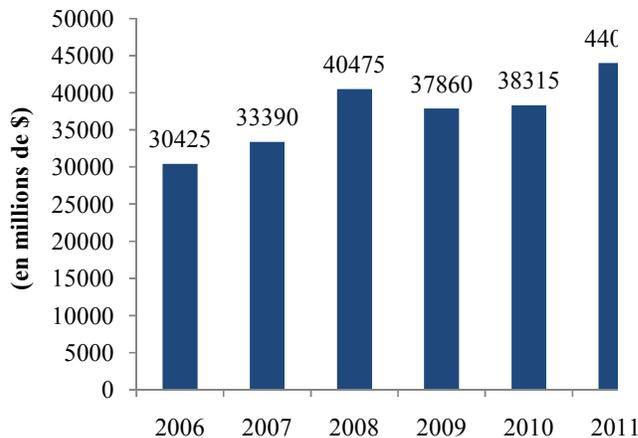


Figure 1: Evolution du chiffre mondial des pesticides en 2011 (UIPP, 2012)

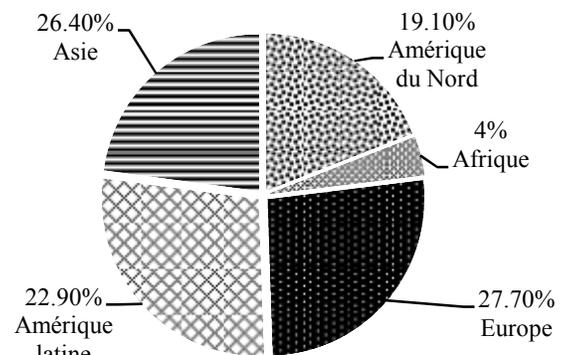


Figure 2: Répartition du chiffre de consommation mondiale par région du monde en 2011 (UIPP, 2012)

I.A.2.2- Au Liban

La consommation en pesticides au Liban a été évaluée suite au chiffre d'importation annuel des pesticides sur le territoire libanais. L'importation des pesticides subit une augmentation remarquable depuis 1997 jusqu'à 2012 pour atteindre un budget de 42.49 millions de dollars en 2012 selon FAOSTAT (Fig.I.3). Un pourcentage élevé du taux de pesticides importés est consacré au secteur agricole (ESCWA 2007; Bashour 2008; FAO 2014). La demande d'une

importation assez élevée en pesticides peut être due soit à une augmentation remarquable des surfaces agricoles, soit à un usage excessif des pesticides sur les produits agricoles libanais aboutissant ainsi à des problèmes environnementaux et sanitaires graves.

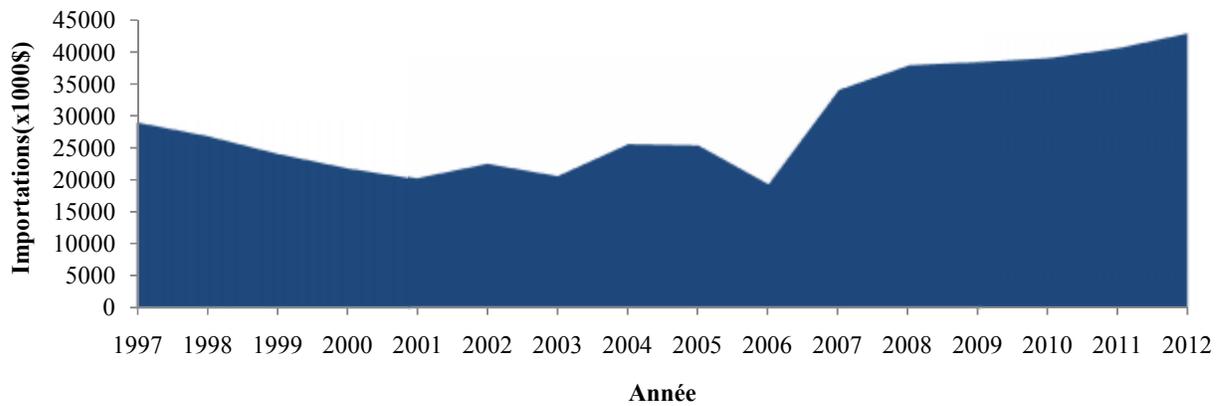


Figure 3: Evolution des importations des pesticides au LIBAN (en milliers de dollars) entre 1997 et 2012

Le suivi des superficies agricoles des terres arables n'a montré aucun développement par contre, des pertes de façon quasi irréversible de la superficie agricole se sont opérées depuis 1990 jusqu'en 2011 suite à la croissance soutenue de l'urbanisation. Cette diminution du % des surfaces agricoles s'est accompagnée d'une diminution de la population économiquement active en agriculture qui selon FAOSTAT est estimée en diminution progressive pour atteindre un nombre de 17000 travailleurs en 2020. D'autre part, une croissance de la production agricole annuelle eu lieu depuis 1996 jusqu'en 2012 afin de couvrir les besoins de toute la population estimée aussi en croissance continue jusqu'en 2050 (FAO 2014) (Tableau 1).

Tableau 1: Evolution des indicateurs agro-environnementaux au LIBAN

	1997-2002	2002-2007	2007-2012
Superficie agricole des terres arables (%)	25	21	18
Population active en agriculture	44000	38000	31000
Taux de croissance de la production agricole totale (%)	-1.08	0.27	0.44

L'usage excessif de pesticides n'est pas seulement toxique pour l'environnement mais présente également des répercussions sur notre santé. De ce fait, il a provoqué une inquiétude des consommateurs attachés à la qualité de leur territoire surtout que la quantité en pesticides appliqué sur 1000 Ha est 1.5 fois plus élevée en 1997 qu'en 1996. Suite à leur dispersion, les pesticides finissent leur trajet dans diverses ressources essentielles à la vie humaine telle l'eau et les aliments. Au Liban selon le ministère de l'agriculture (MoA 2004), 40% en moyenne des produits agricoles sont affectés par les résidus de pesticides avec un taux 25 fois plus élevé que les limites fixées par les normes internationales. Parmi les cultures les plus

contaminées (haut niveau de contamination) figurent les fraises (40%), les concombres (49%), les oranges (32%), les tomates (30%), les prunes (33%), les citrons (14%) et les courgettes avec 100% de contamination sur le territoire agricole libanais. Ce taux élevé de résidus de pesticides détecté fait détruire successivement la qualité des produits agricoles qui constitue réellement 8 à 10% du PIB national.

Ce taux important de pesticides importés au LIBAN, se répartit entre les différentes principales classes de pesticides synthétiques. Ces pesticides se trouvent dispersés dans l'écosystème suite à leur application pour atteindre ses différents compartiments causant ainsi des intoxications diverses, d'où la nécessité d'adresser ce type de contaminants.

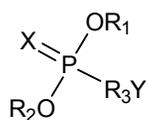
I.A.3- Classification des pesticides

Les pesticides appliqués dans le secteur agricole sont multiples et se répartissent en près de 150 familles chimiques. L'hétérogénéité de cet ensemble de produits rend difficile toute classification. Dans notre travail, on a adopté un double classement des pesticides, soit en fonction de la nature chimique de la principale substance active qui les composent (1^{er} critère de classification) soit en fonction de l'organisme cible à combattre (2nd critère de classification) (Sayen 2012).

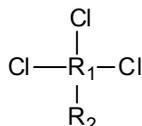
I.A.3.1- Classification en fonction de la nature chimique

Le premier système de classification repose sur la nature chimique de la substance active qui compose majoritairement les produits phytosanitaires. Divers groupes sont générés contenant chacun un ensemble de pesticides ayant des structures chimiques semblables. Certains pesticides peuvent, en effet, être composés de plusieurs fonctionnalités chimiques, les classifiant dans une ou plusieurs familles chimiques. Parlant des pesticides organiques qui sont plus nombreux et plus utilisés que les inorganiques (bouillie bordelaise constituée de sulfate de cuivre) et ceux organométalliques (cations métalliques complexés par des ligands organiques du type dithiocarbamate), une variété de composés aux propriétés physico-chimiques variées est disponible sur le marché (Barr et Buckley 2012). Les structures chimiques caractéristiques de certaines familles de pesticides sont présentées dans Figure 4.

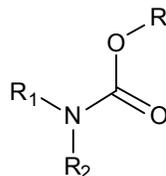
L'existence d'une large gamme de familles de pesticides dont certaines contiennent plusieurs substances actives pour lutter contre deux ou plusieurs groupes de parasites, fait de leur classement un véritable défi. Dans ce manuscrit, on s'est intéressé à l'étude des familles auxquelles nos pesticides d'intérêt appartiennent.



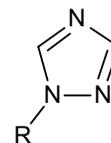
Organophosphorés



Organochlorés



Carbamates



Triazoles

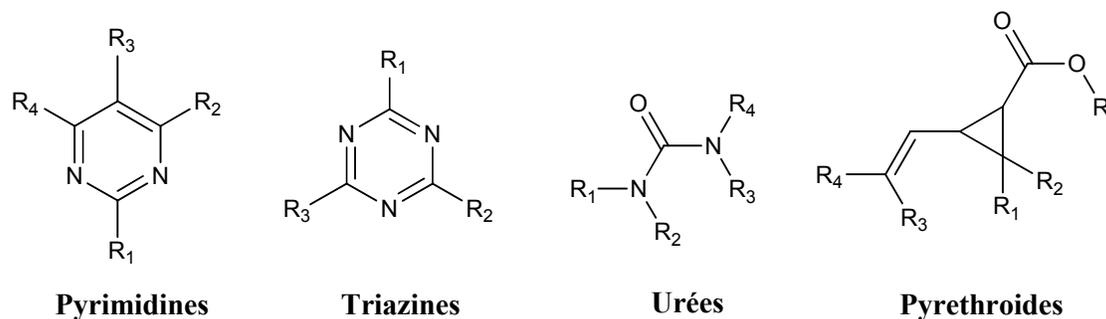
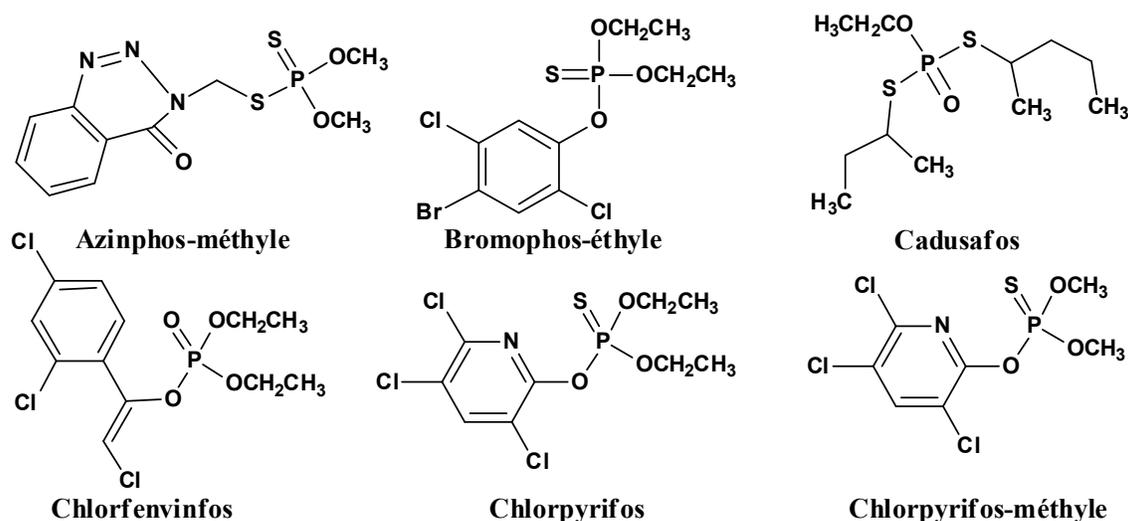


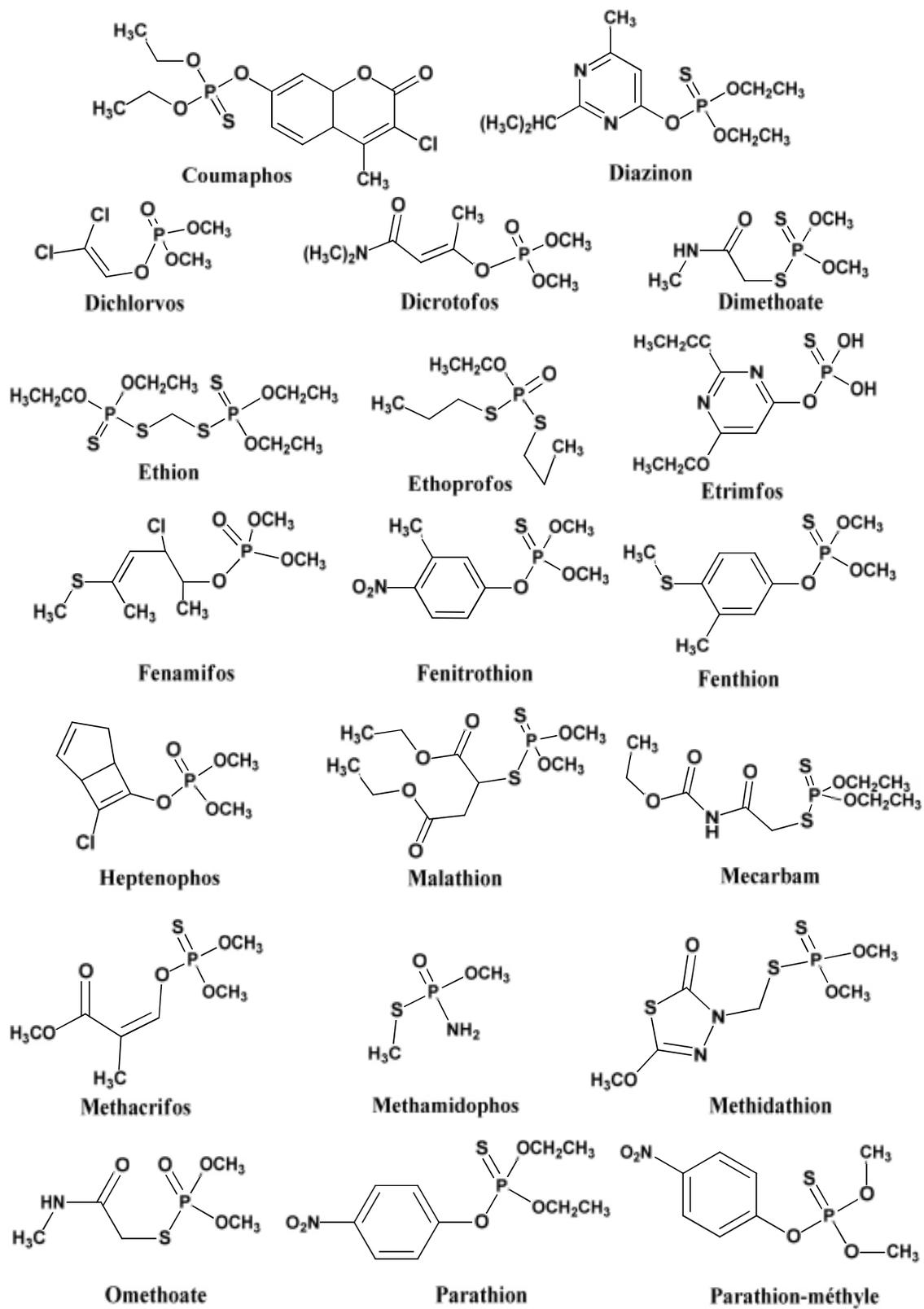
Figure 4: Les principaux groupes chimiques classifiés selon leurs substances actives

a.1- Les Organophosphorés

Les organophosphorés (OP) sont des insecticides synthétiques, commercialisés à partir de 1942 avec le TEPP(tétra-éthylpyrophosphate), rapidement abandonné suite à sa forte persistance et toxicité. Ce sont des composés ayant de multiples usages soit agricole soit domestique. Leur formule générale est $(OR)_2-P(X)-YR'$ (Fig.5). Selon la nature du groupe R' , les OP seront classés soit en composés aliphatiques hautement toxiques et peu stables, soit en aromatiques qui sont plus stables, soit en composés hétérocycliques.

Selon la nature du groupe X et Y, on peut différencier les OP en dithioates($X=Y=S$) tels que azinphos-méthyl, diméthoate, malathion..., en thionates($X=S$, $Y=O$) tels que bromophos-éthyl, chlorpyrifos, chlorpyrifos-méthyl..., en thiolates($X=O$, $Y=S$) tels que methamidophos et ométhoate et finalement en phosphates($X=Y=O$) tels que chlorfenvinphos, dichlorvos, fenamiphos... Ceci conduit à des propriétés chimiques et toxicologiques différentes.





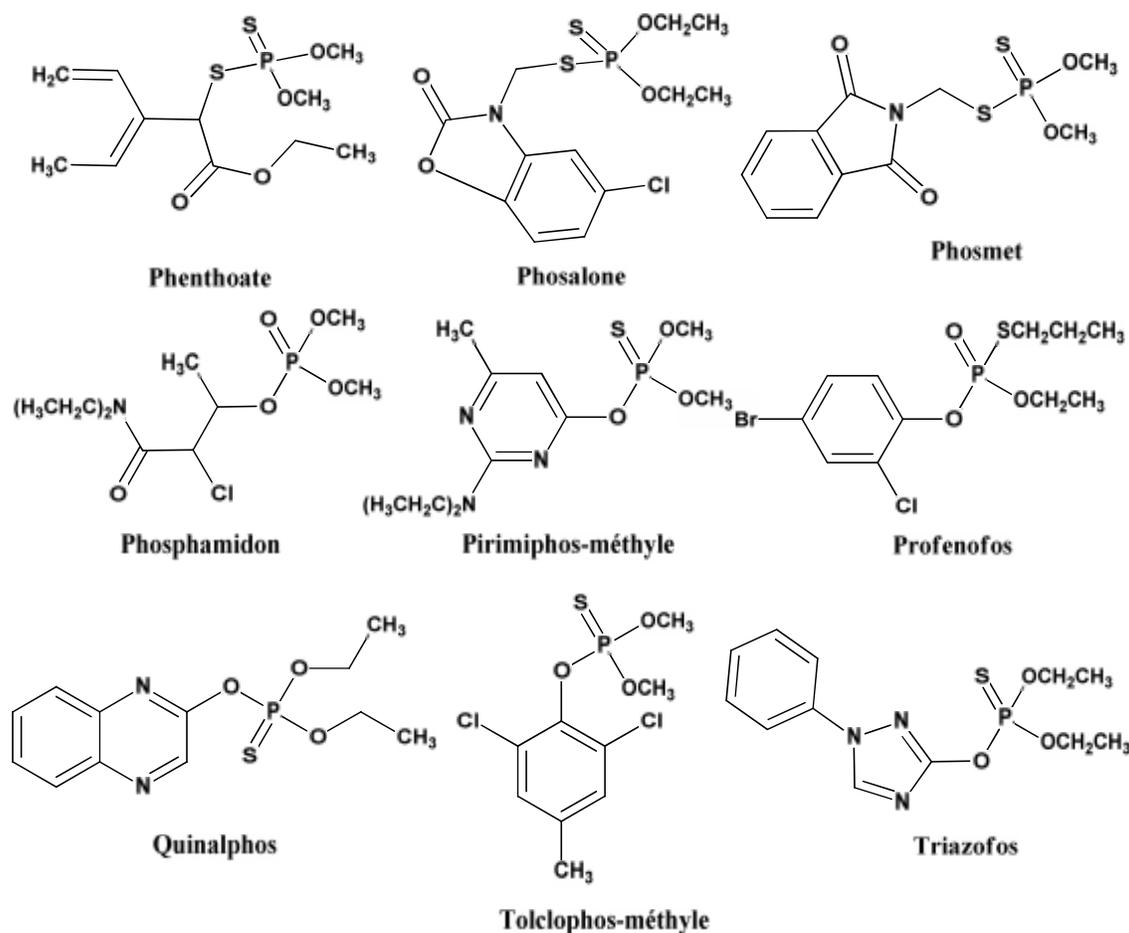


Figure 5: Les structures chimiques de 35 pesticides organophosphorés étudiés

Parmi les pesticides étudiés dans ces travaux de thèse, 35 composés appartiennent à la famille des OP. Les structures chimiques de ces molécules sont données figure 5.

Concernant les applications, les OP sont une source importante de contamination de l'environnement suite à leur large utilisation dans l'agriculture (Sanagi et al. 2012; Pirsahab et al. 2013). Afin d'améliorer le rendement et la qualité de différents fruits et légumes, les OP sont appliqués à plusieurs reprises au cours de toute la période de croissance et parfois même à l'étape de fructification. Ceux-ci sont absorbés et les produits agricoles se sont avérés être nocifs lorsqu'ils sont consommés par des êtres humains (Sharmaa 2010; Pirsahab 2013).

a.2- Les Organochlorés

Les pesticides organochlorés (OC), se répartissent en trois groupes de composés. Le premier est le groupe des dichlorodiphényléthanes, dont le plus connu est le DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane), et ses produits de dégradation anaérobie DDD (dichlorodiphényldichloroéthane) et aérobie DDE (dichlorodiphényldichloroéthylène). Le deuxième groupe est le groupe des cyclodiènes, alors que le troisième regroupe les autres composés qui ont des structures différentes. Les structures chimiques générales des deux premiers groupes sont données en figure 6.

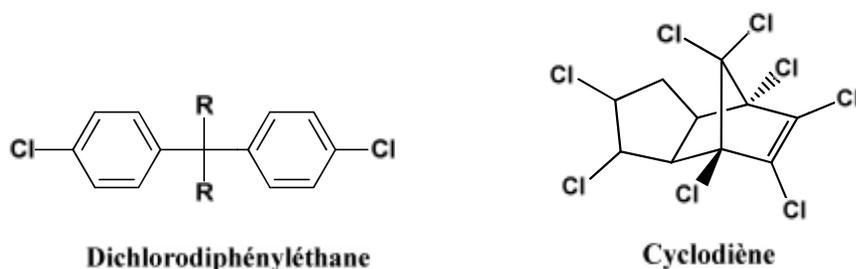
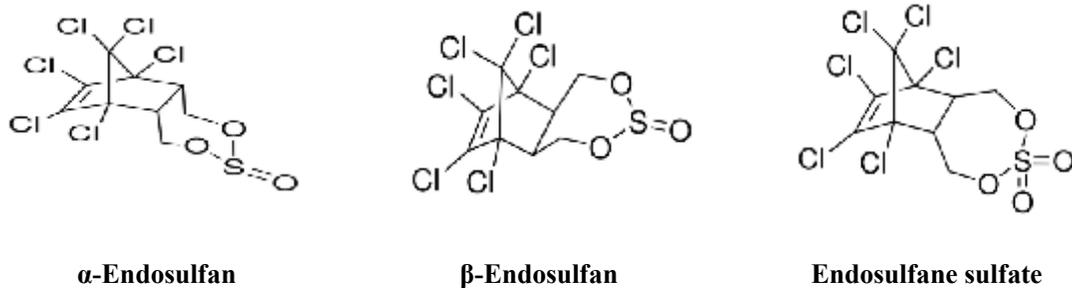


Figure 6: Les structures chimiques générales des groupes organochlorés

Huit pesticides organochlorés et leurs isomères ont été considérés dans cette étude dont ceux qui ont été classés par l'US-EPA comme polluants à étudier en priorité dans l'environnement (EPA 2014). Les structures chimiques de tous les composés organochlorés étudiés sont illustrées dans la figure 7. Les propriétés physico-chimiques des pesticides organochlorés étudiés sont résumées en Annexe 1. En général, les pesticides chlorés sont stables et persistants dans l'environnement. Ils ont tendance à s'accumuler dans le sol et dans les organismes vivants. La découverte de leur persistance et de la non-spécificité des effets toxiques de ces pesticides a entraîné l'interdiction de la plupart d'entre eux. Le lindane par exemple, constitué à plus de 99% de l'isomère gamma de l'hexachlorocyclohexane (γ -HCH), est très stable et résistant à la dégradation biologique et photolytique, d'où une grande persistance dans tous les milieux. Le coefficient de partition octanol-eau ($\log K_{ow}$) des isomères de HCH est environ 3,5 indiquant leur grand pouvoir à s'accumuler dans les lipides des organismes vivants. L'une des propriétés importantes des pesticides organochlorés est leur semi-volatilité. Cette propriété leur confère un degré de mobilité suffisant leur permettant d'atteindre des concentrations relativement grandes dans l'atmosphère et d'être transportés sur de longues distances (Chernyak et al. 1996). Les organochlorés sont très peu solubles dans l'eau mais de nombreuses publications ont confirmé leur présence dans les eaux de surface, les eaux souterraines, l'eau de pluie, et même dans l'eau et la glace de certaines régions polaires et montagneuses (Cairns et Sherma 1992). Le lindane, par exemple, est modérément soluble dans l'eau avec une valeur de $8,52 \text{ mg.L}^{-1}$. Les autres isomères α - et β -HCH sont moins solubles dans l'eau (Liliana 2007). Parmi les pesticides organochlorés, seul l'endosulfane, dont les deux isomères α et β , sont encore autorisés. Il agit sur de nombreux insectes pour une grande variété de cultures. La dieldrine et l'heptachlore-époxyde sont des métabolites de l'aldrine et de l'heptachlore formés par plusieurs espèces végétales et animales.



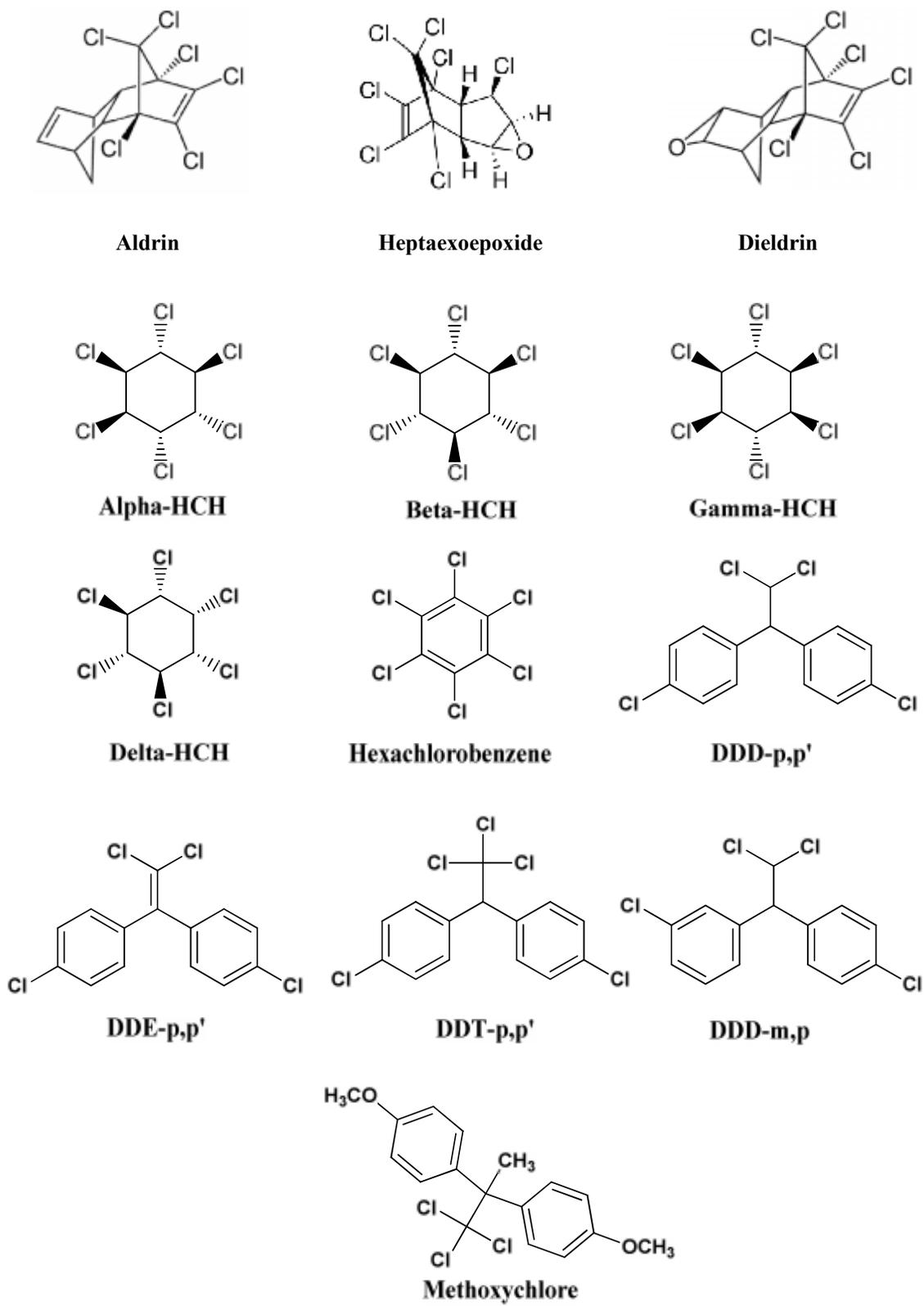


Figure 7: Les structures chimiques de 8 pesticides organochlorés et leurs isomères étudiés

a.3- Les carbamates

Les carbamates sont des esters *N*-substitués dérivés de l'acide carbamique de formule générale $R_1R_2N-C(O)-OR$, représentant 11% de la totalité des insecticides vendus dans le monde (Smith et Bucher 2012). Ils ont été introduits en 1956 (Fisher et Wonnacott 2012) comme remplaceurs des organochlorés afin de réduire le problème de persistance des pesticides dans l'environnement (Chapalamadugu et Chaudhry 1992). Leurs groupes fonctionnels se sont attachés par des liaisons faibles pouvant être facilement détachées, ce qui les rend moins toxiques par rapport à d'autres classes de pesticides (Santos Delgado et al. 2001; Carabias-Martinez et al. 2005; Smith et Bucher 2012). Malgré leur faible persistance, ces composés présentent des effets toxiques considérables sur l'environnement et par suite sur l'être vivant (Plant et al. 2011). En général, la solubilité des carbamates dans l'eau est plutôt faible et ceci peut expliquer l'immobilité relative de certains carbamates dans le sol. D'autre part, les carbamates peuvent pénétrer dans les eaux de surface par les déchets industriels et les déversements accidentels. Cependant, le danger lié aux carbamates est limité par leur décomposition rapide dans des conditions aqueuses.

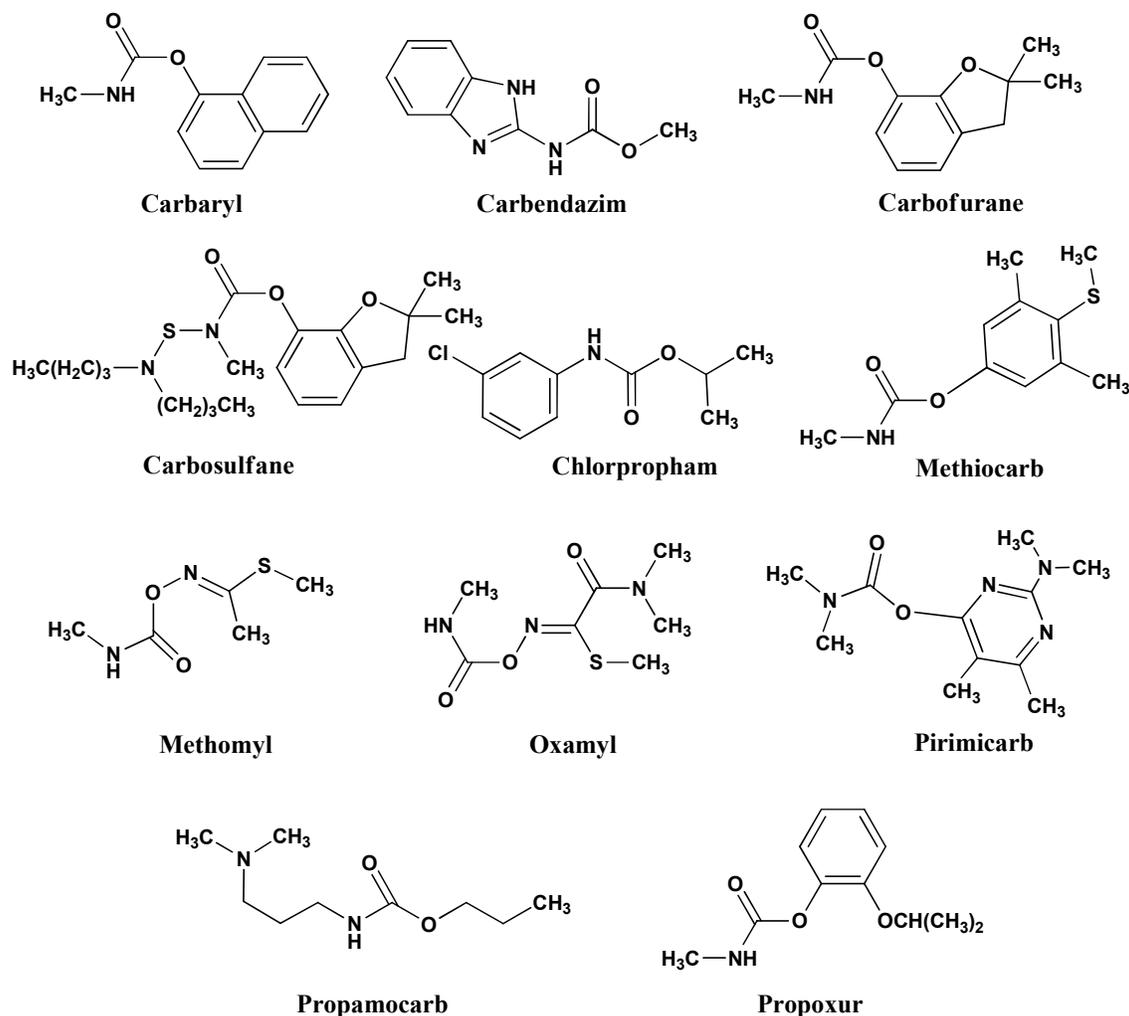


Figure 8: Les structures chimiques de 11 pesticides carbamates étudiés

Les signes et symptômes d'empoisonnement par les carbamates sont similaires à ceux causés par les pesticides OP puisqu'ils présentent un mode d'action similaire suite à leurs effets neurotoxiques comme inhibiteurs de l'enzyme acétylcholinestérase, responsable de la transmission de l'influx nerveux. Cependant, les carbamates sont moins toxiques que les OP puisque l'inhibition de l'acétylcholinestérase est de courte durée et réversible et les carbamates seront ensuite rapidement métabolisés (Frederick 2011; Rubio et al. 2014).

Cette classe de composés présente de nombreuses applications dans les maisons, les jardins et l'agriculture (Frederick 2011). Ils peuvent être soit des insecticides (dérivés d'esters) généralement stable ayant une pression de vapeur faible et une faible solubilité dans l'eau tels que le carbaryl, pirimicarb, propoxur..., soit des herbicides ayant une structure générale $R_1NHC(O)OR_2$ avec R_1 et R_2 des chaînes aliphatiques et/ou aromatiques tel le chlorpropham, et soit des fongicides contenant un groupe benzimidazole tel le carbendazim et le propamocarb.

Néanmoins, bien que la contamination à long terme par ce type de composé est peu probable, des effets indésirables sur les animaux aquatiques peuvent résulter de l'ajout direct ou du ruissellement direct après application (WHO 1986). Dans ces travaux de thèse, 11 composés parmi les pesticides étudiés sont des carbamates, leurs structures sont présentées dans figure 8.

a.3- Les triazoles

Les triazoles représentent une famille des fongicides, constituée de composés organiques cycliques introduite en 1980, à 5 chaînons renfermant trois atomes d'azote et ayant au moins deux liaisons doubles, de formule brute $C_2H_3N_3$. Selon la position des atomes d'azote, on distingue les 1,2,3-triazoles (appelées V-triazoles) et les 1,2,4-triazoles (appelées S-triazoles). Les triazoles sont des fongicides à large spectre, utilisables dans le monde entier, en pulvérisation foliaire ou en traitement des semences sur un large éventail de cultures, en particulier le blé, l'orge, la vigne, la banane, les fruits d'arbres, le gazon et divers légumes fusarium (Zambonin et al. 2002).

Les triazoles ayant une action curative, agissent de manière systémique, en se diffusant dans toute la plante. Les triazoles sont efficaces contre la septoriose, les rouilles et le fusarium (UE 1989). Ces composés sont classés comme extrêmement toxiques en raison de leur potentiel à causer des effets indésirables par des niveaux faibles à modérés de doses orales (Zambonin et al. 2002). Chaque triazole agit de manière spécifique dans la voie de production biochimique des stéroïdes alors que le résultat final de l'action de chaque triazole est la même. Le myclobutanil, par exemple, est un fongicide systémique, préventive et curative de multiples maladies. Il empêche les champignons de synthétiser l'ergostérol (une composante essentielle de leur membrane cellulaire), en inhibant l'enzyme 14-déméthylase provoquant une croissance anormale des champignons aboutissant à leur mort (Rasmussen et al. 2012). Alors que le tébuconazole a un mécanisme particulier avec deux sites d'action, ce qui lui confère une grande efficacité sur de nombreuses maladies des céréales. En raison de leur mode d'action spécifique, des problèmes de résistance se développent. Les triazoles sont peu

solubles, peu volatils et peu persistants, mais malgré leur solubilité faible, des analyses dans l'eau ont mis en évidence leur présence à une concentration de $175 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Liess et al. 1999). En raison de leurs propriétés physico-chimiques ces composés se trouvent probablement dans les eaux de surface formant des complexes avec des particules organiques (Ding et al. 2010; Rasmussen et al. 2012). Leurs propriétés physico-chimiques sont présentées en Annexe I. Dans ces travaux de thèse, 10 composés parmi les pesticides étudiés sont des triazoles, leurs structures sont présentées dans la figure 9.

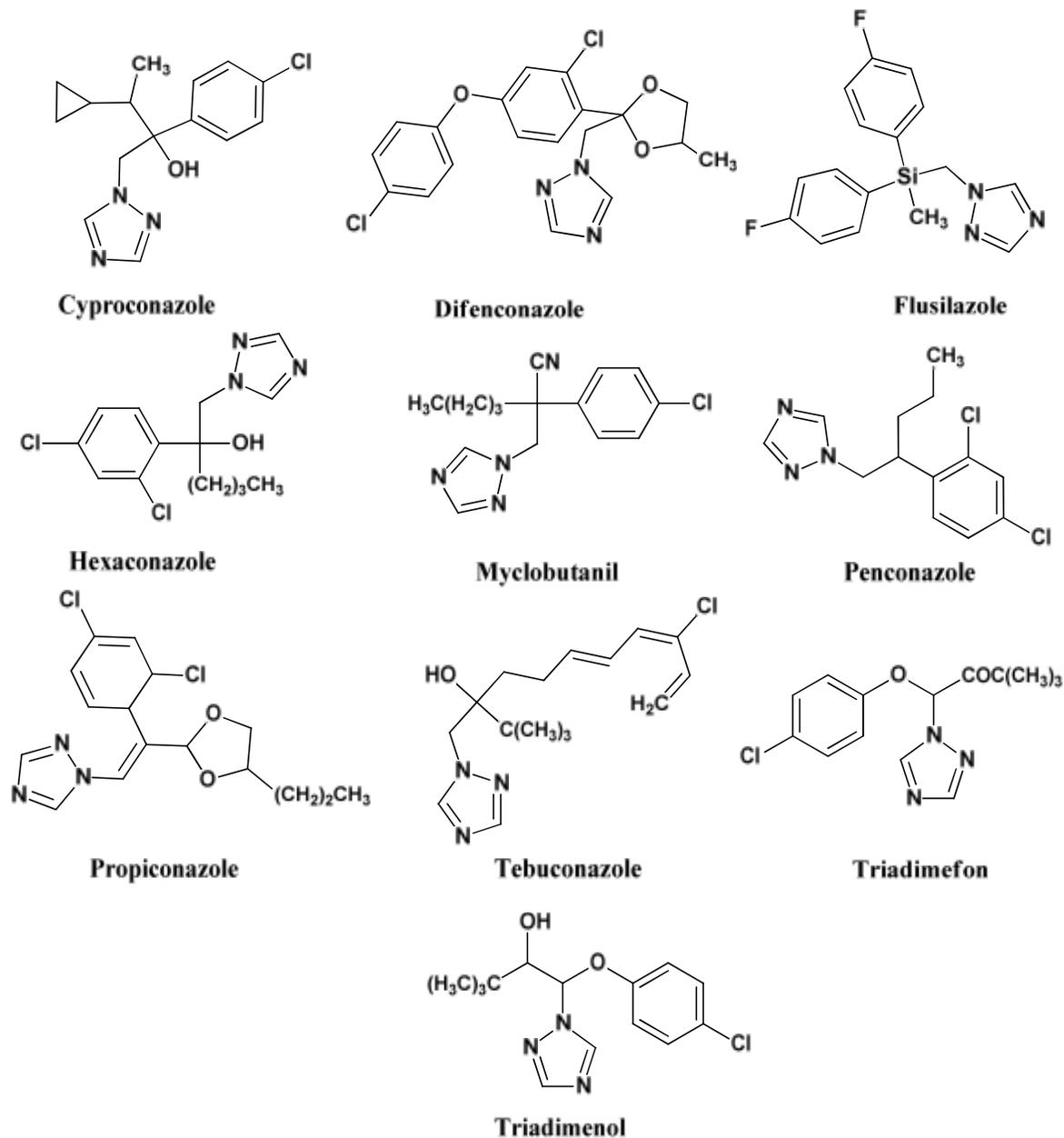


Figure 9: Les structures chimiques de 10 pesticides triazoles étudiés

a.5- Les pyrimidines

La structure générale des composés de la famille des pyrimidines comprend un cycle aromatique azoté avec deux atomes d'azote. Les pyrimidines présentent un effet fongicide à action systémique, efficace contre plusieurs champignons et recommandé pour le traitement des semences, des feuilles et pour les applications post-récolte des fruits. Leur solubilité dans l'eau est moyenne entre 13 et 121 mg.L⁻¹. Ils ont été détectés dans les eaux de ruissellement (Fairbanks et al. 2002; Dane et Dalgic 2005). Ce sont des composés non toxiques. Leur mode d'action consiste en la perturbation de la biosynthèse des lipides affectant entre autre le développement des membranes cellulaires tel le cyprodinil introduit sur le marché en 1979 (Fairbanks et al. 2002; Dane et Dalgic 2005). Des dérivés des pyrimidines existent, le cyprodinil, le mepanipyrim et le pyrimethanil qui sont des fongicides à large spectre d'activité appartenant à la famille des anilopyrimidines. Ces anilopyrimidines se caractérisent par une activité anti-pénétrante vis-à-vis de nombreux champignons phytopathogènes. Cet effet pourrait résulter de l'inhibition de la sécrétion d'enzymes hydrolytiques (protéinases, cutinases, cellulases, poly-galacturonases...) nécessaires au processus d'infection (Miura et al. 1994; Milling et Richardson 1995). Par ailleurs, sur milieux artificiels, l'arrêt de l'élongation des hyphes mycéliens, induite par ces fongicides, résulterait d'une inhibition de la biosynthèse de certains acides aminés (Masner et al. 1994; Leroux et Gredt 1995).

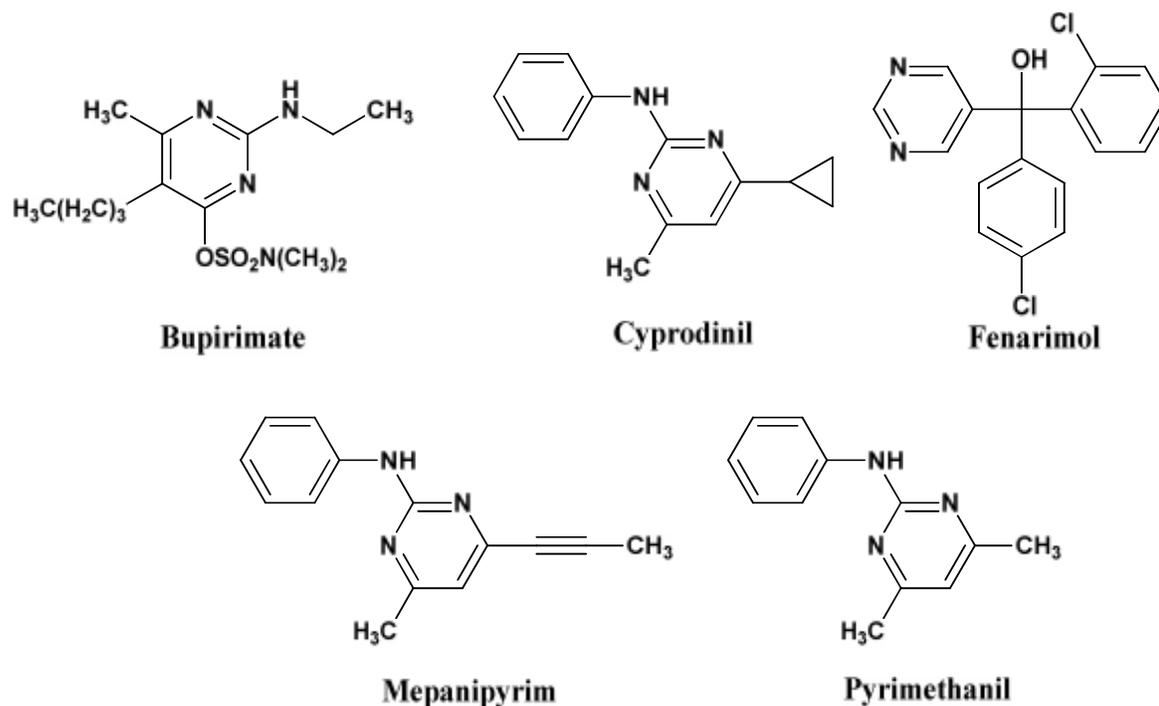


Figure 11: Les Structures chimiques de 5 pesticides pyrimidines étudiées

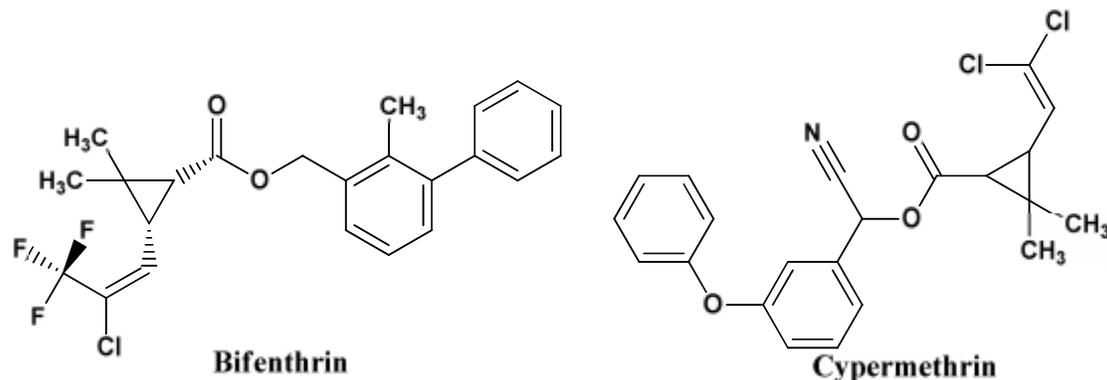
En France le cyprodinil est autorisé contre le piétin-verse et l'oïdium du blé. Il présente également des efficacités intéressantes vis-à-vis de la rhynchosporiose et de

l'helminthosporiose de l'orge. Quant au pyrimethanil, il a été introduit pour combattre la pourriture grise sur diverses cultures. Le mepanipyrim est très actif contre la croissance du mycélium et efficace pour lutter contre plusieurs maladies telles les moisissures grises (*Botrytis cinerea*) de la vigne et des légumes. La tavelure du pommier constitue également une cible intéressante pour les anilinopyrimidines (Maeno et al. 1990). Les cinq composés étudiés sont les suivants: bupirimate, cyprodinil, fenarimol, mepanipyrim et pyrimethanil (Fig.11).

a.6- Les Pyréthroïdes

Les pyréthroïdes sont des esters synthétiques de l'acide chrysanthème monocarboxylique. Par extension, les groupes méthyle géminaux rattachés à la liaison double dans le groupe isobutényle peuvent être substitués par des atomes d'halogène (Figure 12). Ce sont des insecticides introduits dans les années 1970s. Quatre pyréthroïdes sont considérés dans notre étude : bifenthrin, cyperméthrin, fenprothrin et lambda-cyhalothrin dont les trois derniers sont des esters de l'acool 3-phénoxyphényle et comportent un groupement cyano CN comme montre la figure 12. Les propriétés physico-chimiques des pyréthroïdes étudiés sont résumées en Annexe 1.

Ils sont photo- et biodégradables en raison de leurs liaisons ester et par suite non-persistants dans l'environnement. Ils possèdent une forte activité insecticide, dix fois supérieure à celle des insecticides OP et des carbamates, ce qui impose leur application à faibles doses. Ainsi à cause de ces deux raisons leurs résidus dans l'environnement sont presque absents. Leur principal inconvénient est leur large activité insecticide qui tend à éliminer de nombreuses espèces bénéfiques. De plus, tous les pyréthroïdes sont très peu volatils, très lipophiles et pratiquement insolubles dans l'eau. Ils sont largement utilisés dans le traitement des fruits, d'olive, de légumes et de maïs. Ils sont également utilisés sur les animaux domestiques et le bétail, le contrôle des moustiques et le traitement des véhicules de transport. Ils sont considérés comme des poisons nerveux caractérisés par leurs effets de choc rapide sur les insectes à faibles taux d'application et ont relativement une faible toxicité pour les mammifères. Ils sont efficaces contre une large gamme d'insectes et d'acariens nuisibles et peuvent être mélangés avec d'autres pesticides (Saillenfait et al. 2015). En fonction de leur mode d'action, les pyréthroïdes sont classés de type I et de type II. Les structures des quatre pyréthroïdes étudiés sont présentées dans la figure 12.



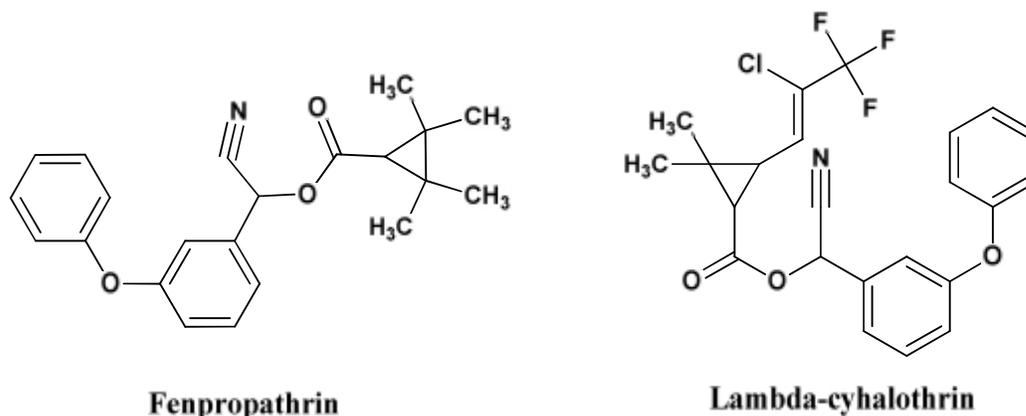


Figure 12: Les Structures chimiques de 4 pesticides pyréthroïdes étudiés

a.7- Les néocotinoïdes

Les néocotinoïdes sont une classe d'insecticides, introduite dans les 3 dernières décennies. Leur mode d'action est similaire à la nicotine connue comme insecticide naturel dès 1690, agissant sur le système nerveux central. La famille des néocotinoïdes comprend l'imidaclopride et la thiamethoxam. Contrairement à la nicotine, les néocotinoïdes ne sont pas protonés à pH physiologique lorsqu'ils ont un groupement nitro ou cyano pharmacophore électronégatif. Ces substitutions augmentent l'hydrophobicité des néocotinoïdes.

En outre, ces néocotinoïdes sont des poisons systémiques agissant comme des agonistes au récepteur acétylcholine (nAChR) des insectes. Ils sont efficaces contre les insectes suceurs et broyeurs tels que les coléoptères et certains lépidoptères, en particulier les vers gris. Ils ont une puissance exceptionnelle pour la protection des cultures contre les parasites piqueurs-suceurs, et pour le contrôle des puces sur les chats et les chiens. Ils sont facilement absorbés par les plantes et agissent rapidement à faibles doses. Les néocotinoïdes sont peu efficaces comme insecticides de contact et pour le contrôle des larves de lépidoptères. Ils sont principalement utilisés comme systémique des plantes, lorsqu'ils sont appliqués aux semences, sur le sol ou le feuillage.

L'imidaclopride appartient à la famille chimique des chloronicotinylnitroguanidine. C'est un alcaloïde trouvé dans les feuilles de plusieurs plantes. Utilisé dans l'agriculture et les jardins, l'imidacloprid est le plus populaire des néocotinoïdes. L'imidacloprid enregistré en 1994 sous les noms commerciaux Merit[®], Admire[®], Advantage[™], est modérément toxique et présente des effets neurotoxiques et mutagènes. Il est très toxique pour les abeilles et d'autres insectes bénéfiques et pour les oiseaux à plumes sédentaires. Il est généralement persistant dans les sols et peut s'infiltrer dans les eaux de surfaces. Les études montrent que l'imidacloprid, comme d'autres produits chimiques dans sa catégorie, produit des effets sublétaux chez les abeilles, qui comprennent les perturbations de la mobilité, de la navigation et du comportement alimentaire ce qui a rendu l'utilisation de l'imidaclopride interdite par la commission européenne (Wu et al. 2012). L'Agence européenne de sécurité alimentaire

(EFSA) a jugé aussi que l'imidaclopride - pouvait être neurotoxique pour l'humain (EFSA 2012). Les structures des deux néocotinoïdes étudiées sont présentées dans la figure 13.

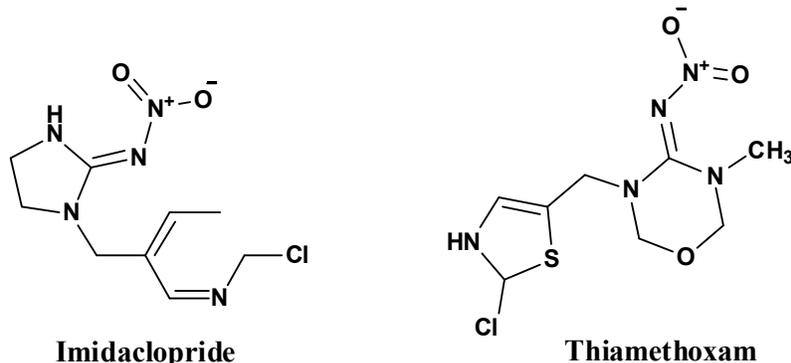


Figure 13: Les structures chimiques de 2 pesticides néocotinoïdes étudiés

a.8- Les strobilurines

Les strobilurines sont des composés synthétiques, découverts à la fin des années 1960, représentant le tiers du marché des fongicides en France. Ce sont des analogues de composés naturels produits par des champignons lignicoles rencontrés dans les forêts des zones tropicales et tempérées. Leur mode d'action sur le complexe mitochondrial III (issu de cellules de vertébrés) a été élucidé en se liant à l'ubiquinol, centre d'oxydation du cytochrome b (Couleaud G. et al. 2009).

Les strobilurines naturelles sont toxiques in vitro pour de nombreux champignons phytopathogènes, mais leur instabilité à la lumière et/ou leur volatilité n'a pas permis de développements pratiques. Dans cette étude on s'intéresse à 3 fongicides dont l'azoxystrobin, le krésoxim-méthyl et la trifloxystrobin. Ces trois molécules sont ajoutées en 1998 parmi les produits phytopharmaceutiques autorisés suite à la décision 91/414/CEE où seule les utilisations en tant que fongicides sont autorisées (UE 1991). L'azoxystrobine utilisée généralement en traitement préventif, renferme comme toxophore un méthyle β -méthoxyacrilate, lui conférant la propriété d'être redistribuée à l'extérieur de la plante en phase vapeur (Leroux 2003; Plantegenest et al. 2007). La trifloxystrobin se rapproche respectivement de l'azoxystrobin et du krésoxim-méthyl (Fig.14).

Ces strobilurines présentent un large spectre d'activité et sont dotées d'une excellente action préventive. Elles montrent une action très puissante dans la germination des spores des champignons. Elles se caractérisent par un effet vapeur et une activité translaminare (Leroux, 2003). Ces propriétés les rapprochent des fongicides multi-sites, avec cependant des persistances d'actions plus longues et des doses d'utilisation environ dix fois plus faibles (50 à 250 g.ha⁻¹). Ces diverses propriétés favorisent la longue persistance des strobilurines.

Par ailleurs, sur les céréales, l'orge, le riz, la vigne et le pommier, les strobilurines dites fongicides exercent des effets physiologiques se traduisant par un maintien prolongé de la coloration verte des feuilles traitées et entraînent des augmentations significatives des rendements, voire parfois des améliorations qualitatives des récoltes (Knight et al. 1997; Gullino et al. 2000; Leroux 2003). Mais, la résistance de l'oidium, de la septoriose du blé, du

mildiou de la vigne ou de la tavelure des arbres fruitiers à pépins aux fongicides de la famille des strobilurines diminue l'intérêt d'utilisation de ces produits dans la protection fongicide des céréales (Kennedy et al. 2001; Leroux 2003). Les structures des trois strobilurines étudiées sont présentées figure 14.

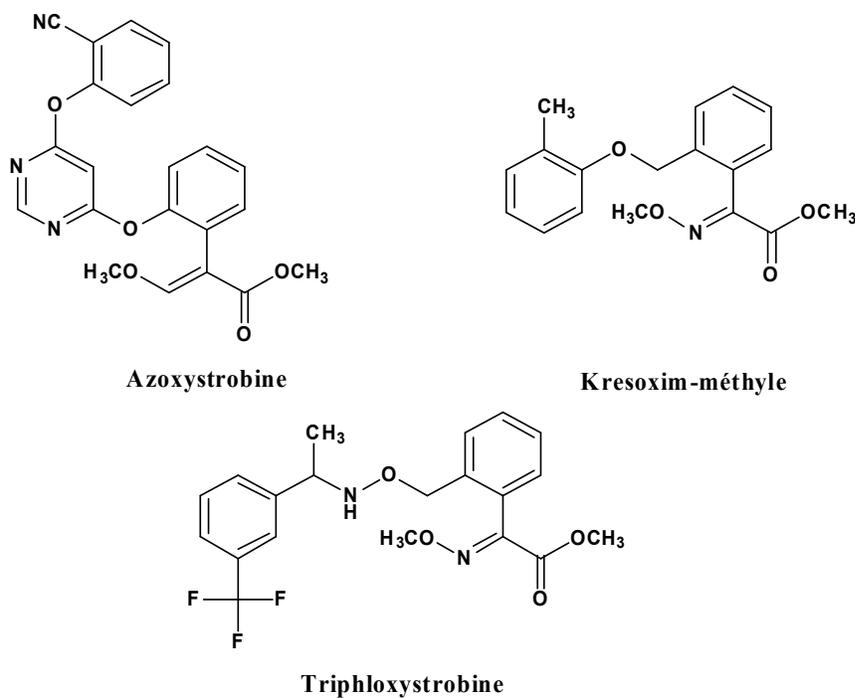
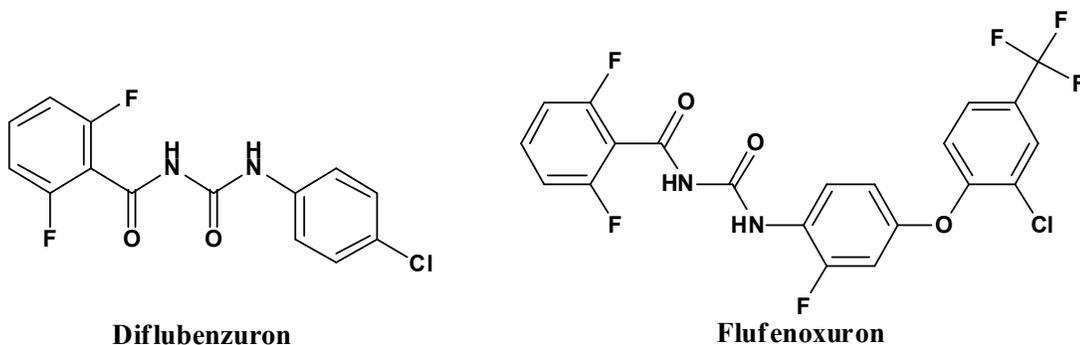
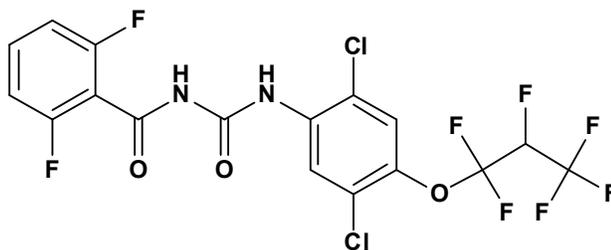


Figure 14: Les structures chimiques de 3 pesticides strobilurines étudiés

a.9- Les benzoylurées

C'est un groupe d'insecticides découvert en 1972, le diflubenzuron étant la première matière active commercialisée. Ils appartiennent à une classe de régulateurs de croissance des insectes (IGR), proposés comme nouveaux agents de lutte contre les insectes (Graf 1993; Mansur et al. 2010). Les Benzoylphénylurées ayant un mode d'action systémique sont considérés comme étant des inhibiteurs de synthèse de chitine par les larves (larvicides), ce qui empêche la formation de l'exosquelette et conduit à la mort lors de la mue suivante (Fournet et al. 1995). Très peu toxique pour les vertébrés (Apperson et al. 1978; Mansur et al. 2010). Ils sont généralement neutres, lipophiles, peu métabolisés et s'accumulent dans les graisses. Les structures des trois benzoylurées étudiées sont présentées figure 15.



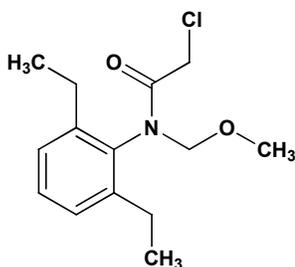


Lufenuron

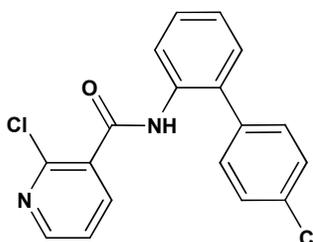
Figure 15: Les structures chimiques de 3 pesticides benzoylurées

a.10- Autres pesticides

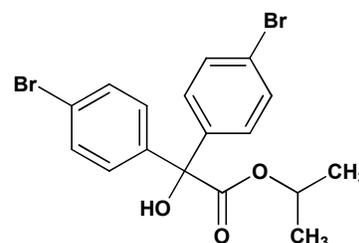
Vingt cinq autres pesticides appartenant à différentes classes chimiques (chloroacétamides, phenylamide, dinitroaniline, dicarboximide, benzamide ...) ont été considérés dans notre étude suite à leur utilisation excessive au LIBAN suite aux données d'importations. Leurs structures sont présentées figure 16.



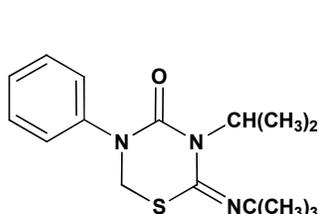
Alachlor



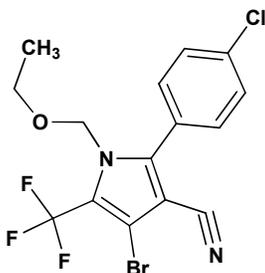
Boscalid



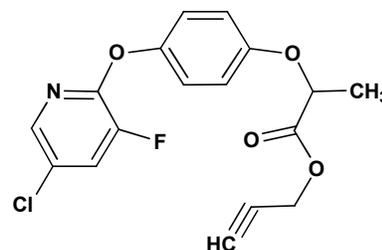
Bromopropylate



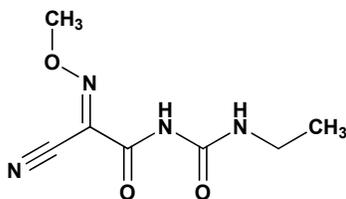
Buprofezin



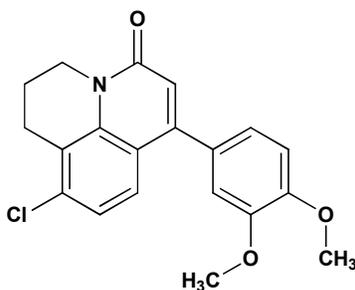
Chlorfenapyr



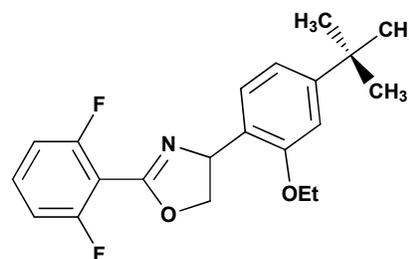
Clodinafop-propargyl



Cymoxanil



Dimethomorph



Etoxazole

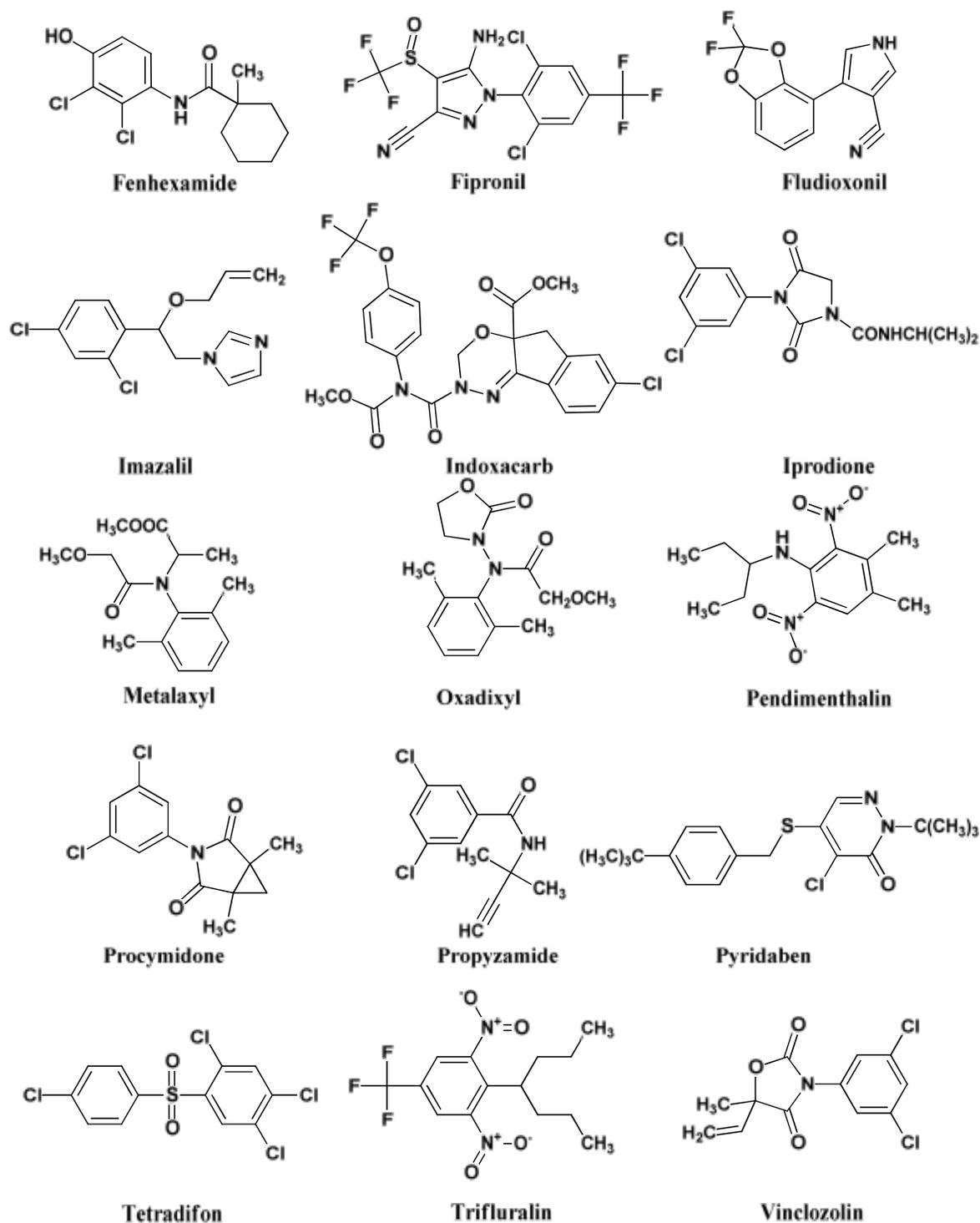


Figure 16: Les structures chimiques de 25 autres pesticides

I.A.3.2- Classification en fonction des organismes ciblés

Le second système de classification repose sur le type de parasites à contrôler. Il existe principalement trois grandes familles de pesticides qui sont les insecticides, les fongicides et les herbicides.

- **Les insecticides** représentent la troisième classe des produits employés en Europe constituant juste 13,6 % du chiffre total du marché des produits phytopharmaceutiques en Europe en 2010 alors qu'elle est la première classe des pesticides utilisés au Liban avec un pourcentage total de 45% du total des pesticides importés en 2012 (FAO 2012; UIPP 2012). Ils sont appliqués pour lutter contre les insectes ravageurs des cultures. Ils peuvent présenter des risques pour la santé et l'environnement à cause de leur persistance. Ils agissent sur les insectes en les éliminant ou en empêchant leur reproduction, selon différents modes. Certains d'entre eux agissent grâce à leur propriétés neurotoxiques telles que le fipronil récemment commercialisé en 1987 de la famille desphénylpyrazoles, les carbamates, les organophosphorés ou encore les néocotinoïdes dont l'imidaclopride est l'un des insecticides le plus utilisé au monde en agriculture (Xue et al. 2012). L'utilisation de l'imidaclopride se trouve interdite par la commission européenne sur quatre grandes cultures (maïs, colza, tournesol, et coton) puisqu'ils sont suspectés d'être un élément déterminant de l'effondrement des populations d'abeilles et de pollinisateurs sauvages (bourdons, abeilles sauvages, papillons, etc.) (Xue et al. 2012). D'autres agissent comme régulateurs de croissance bloquant la synthèse de la chitine nécessaire au développement de la cuticule tel le flufénoxuron commercialisé sous le nom de Xylophène® qui sert au traitement du bois contre les termites. D'autres insecticides ont une action ovicide tel le fénoxicarbe de la famille des carbamates. Enfin, certains agissent sur la respiration cellulaire tels les roténones (Oakeshott et al. 2005; Bera et al. 2010).

- **Les fongicides** représentent la seconde classe de produits largement employés en Europe avec 37,5 % du chiffre total du marché des produits phytopharmaceutiques en Europe en 2010 (FAO 2012; UIPP 2012). Ils agissent sur les champignons parasites ou les bactéries, susceptibles de se développer sur les cultures causant la prolifération des maladies cryptogamiques des plantes cultivées. Le mildiou, l'oïdium et la pourriture grise (moisissure) sont les champignons les plus répandus. Les fongicides peuvent agir de différentes manières, notamment soit en bloquant le système respiratoire tel que l'azoxystrobine appartenant à la famille des strobilurines qui fut introduit sur le marché en 1992, et qui présente un spectre d'utilisation assez large pour de faibles doses ; soit en perturbant la biosynthèse et le métabolisme glucidique chez une plante (Bergal et al. 2011; Kutcher et al. 2011; Lubbe et al. 2013); ou en inhibant la germination des spores des champignons qui est le mode d'action des fongicides le plus répandu. Enfin, de nombreuses autres substances de la famille des pyrimidines et des triazoles agissent par perturbation de la biosynthèse des lipides affectant entre autre le développement des membranes cellulaires tel le cyprodinil et le propiconazole, introduits sur le marché en 1979 (Fairbanks et al. 2002; Dane et Dalgic 2005).

- **Les herbicides** présentent la famille des pesticides les plus utilisés dans le monde, ils ont contribué à l'augmentation énorme de la productivité des cultures depuis la Seconde Guerre mondiale (Boutin et al. 2014). En Europe, ils représentent 41,7 % du chiffre total du marché des produits phytopharmaceutiques en Europe en 2010 à cause de la forte culture de maïs (FAO 2012; UIPP 2012). Ils possèdent divers modes d'actions dont le plus commun consiste à affecter le métabolisme des cellules en perturbant la synthèse des acides aminés

(glyphosate) et des lipides (famille des cyclohexanediones, telle la cycloxydime). Dans notre sujet d'étude, seuls 8 composés parmi la totalité des pesticides étudiés appartiennent à la famille des herbicides. D'ailleurs, la simazine synthétisée en 1956, est identifiée en tant que substance dangereuse prioritaire dans les décisions 2000/60/CE et 2455/2001/CE, suite à sa forte persistance dans l'environnement et sa toxicité vis-à-vis des organismes vivants (UE 2000; UE 2001). Etant donné qu'elle contribue à des problèmes environnementaux graves (Baranowska et al. 2008; Sun et al. 2013), elle a été interdite et retirée du marché mondial (Beckie et Tardif 2012).

Au delà de ces trois grandes familles mentionnées ci-dessus, d'autres peuvent être citées en exemple : les acaricides (contre les acariens et les araignées rouges) ; les nématicides (contre les vers du groupe des nématodes) ; les rodenticides (contre les rongeurs) ; les taupicides (contre les taupes); les molluscicides (contre les limaces et escargots) ; les fumigants (pour désinfecter le sol) et les corvicides et corvifuges (contre les corbeaux et les autres oiseaux ravageurs de culture respectivement) (Calvet et al. 2005; Aamlid et al. 2006; DeMicco et al. 2010).

I.A.3.3- Usage des pesticides au LIBAN

L'importation des pesticides au Liban est en évolution progressive dépassant le 1500 tonnes/an (MoE 2001). Au Liban, les pesticides les plus employées sur le territoire agricole sont les insecticides. Cette forte consommation des insecticides au Liban par comparaison à celle des fongicides et des herbicides, est due aux fortes productions consommatrices comme le riz, le coton (sur le coton indien, plus de 80 % des produits phytosanitaires sont des insecticides), les fruits et les légumes. En outre, en suivant les importations des pesticides au Liban, on trouve que les insecticides constituent près de 45% du taux total de pesticides importés jusqu'en 2012 alors que les fongicides et les herbicides constituent respectivement 22% et 13% du taux initial des pesticides importés (FAO 2012) (Fig.17). D'autrepart, les insecticides sont plus employés que les herbicides car le Liban n'est pas considéré comme un pays pluvial et les herbes sont presque inexistantes sur le territoire agricole libanais.

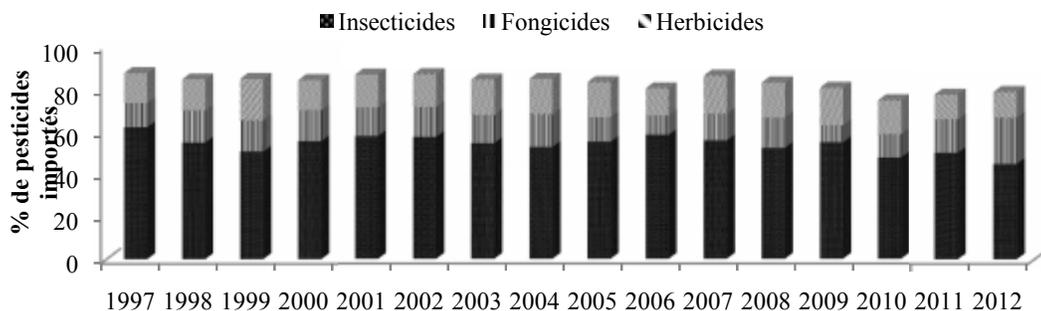


Figure 17: Taux de pesticides importés (%) au Liban de 1997 jusqu'à 2012

Les pesticides organochlorés et organophosphorés ont majoritairement une action insecticide. Les carbamates (dérivés de l'acide carbamique, thiocarbamique et dithiocarbamique) possèdent des propriétés à la fois herbicides et insecticides. Les dithiocarbamates sont des

composés dérivés de l'acide dithiocarbamique, et sont généralement utilisés en tant que fongicides (Sayen 2012). Les pyréthrénoïdes sont des insecticides qui attaquent le système nerveux en provoquant une paralysie. Les triazines et les urées sont pour la majorité des herbicides dont l'action principale a lieu par le système racinaire.

Rares sont les travaux qui s'intéressent à l'étude des insecticides en Europe. Dans ce contexte, suite à l'usage excessif de cette famille au LIBAN, les insecticides représentent la portion la plus élevée du total des pesticides étudiés dans ces travaux de thèse. Le mélange de pesticides choisi dans ces travaux de thèse renferme 54% d'insecticides, 37% de fongicides et 7% d'herbicides. Leur choix n'est pas arbitraire mais dépend de leur présence dans l'environnement libanais, ce qui impose leur suivi afin de réduire leurs conséquences néfastes sur les êtres vivants (Baroudi et al. 2012; El-Osmani et al. 2014).

I.A.4- Propriétés physico-chimiques des pesticides

Dans ce travail nous utilisons une liste de 109 pesticides qui appartiennent à des classes chimiques différentes et présentent donc des propriétés physico-chimiques très variées. Ces paramètres permettent également de prédire leur devenir et leur répartition entre les différents compartiments de l'environnement (Himel et al. 1990).

- 1- Solubilité dans l'eau ou dans les solvants organiques :** La solubilité (en mg.L^{-1} à une température donnée) : paramètre de la lessivabilité des pesticides.
- 2- Pression de vapeur :** La pression de vapeur renseigne sur l'aptitude d'une substance active à se volatiliser. Elle est exprimée en Pascal (Pa). La température est exprimée en degrés Celsius.
- 3- Constante de Henry :** La constante de Henry (KH) caractérise aussi l'aptitude d'une substance active en solution à se volatiliser évaluant la répartition d'un produit entre eau/atmosphère. Elle s'exprime en $\text{Pa.m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à une température donnée. C'est le coefficient de partage de la molécule entre l'air et l'eau correspondant au rapport de la pression de vapeur sur l'hydrosolubilité. Elle représente le facteur limite qui évalue le passage des pesticides de l'état gazeux à l'état soluble dans l'eau. La constante de Henry est un paramètre essentiel qui permet d'évaluer la tendance d'un produit à se volatiliser à partir d'un milieu aqueux et/ou du sol ; plus la valeur de KH est élevée, plus le produit a tendance à se volatiliser.
- 4- Coefficient de partage Octanol/Eau :** C'est une grandeur sans dimension, définie à une température et à un pH donné. Il est souvent exprimé en logarithme décimal. **Log k_{ow}** est un indicateur de liposolubilité d'une substance. Si $\log k_{ow} \geq 3$, la substance active est susceptible de bioaccumulation. C'est un paramètre clé qui indique le caractère hydrophile/hydrophobe d'une molécule sur lequel se base la suite de notre travail (Hwang et al. 2010).

- 5- **Vitesse d'hydrolyse** : Elle est évaluée par le temps de dégradation de 50 % de la substance active (**DT50**) dans l'eau, exprimée en jours ou en heures à un pH donné et déterminée par un test dit de stabilité au laboratoire.
- 6- **Vitesse de photolyse** : Elle est évaluée par le temps de dégradation de 50 % de la substance active (**DT50**) dans l'eau sous l'influence de la lumière, exprimée en jours ou en heures à un pH donné et déterminée par un test de laboratoire. La nature de la source de lumière est précisée (naturelle ou lampe au xénon) ainsi que la durée et l'intensité de l'éclairage. S'il s'agit d'une lumière naturelle, le lieu et la saison sont mentionnés.
- 7- **Dissociation dans l'eau** : Le **pKa** est la constante de dissociation ; il définit la force d'un acide. Il précise à quel pH, il y a changement dans l'état d'ionisation de la molécule. C'est une grandeur sans unité, en général déterminée à 20° C (sinon la température est précisée). Certaines molécules ne sont pas dissociées dans l'eau, il sera alors indiqué " absence de dissociation ".

Tous les phénomènes de transfert des pesticides vont être influencés par les propriétés physico-chimiques citées ci-dessus. La pression de vapeur, la solubilité et le coefficient d'adsorption sont les caractéristiques chimiques qui vont le plus influencer la volatilisation. Ces propriétés, combinées avec le taux de pesticide appliqué et entrant dans l'environnement peuvent permettre de déterminer la distribution des pesticides dans les différents compartiments environnementaux (sol, solution du sol, air, végétaux...) et donc leur potentialité à être transportés par chaque voie de transport (atmosphère, eau superficielle...). La persistance environnementale du pesticide est également reliée aux propriétés de celui-ci (Smith et al. 1987).

L'étude des pesticides appartenant à une même famille montre qu'ils partagent entre eux des propriétés physico-chimiques et toxicologiques semblables. En prenant en compte la famille des OP qui à laquelle appartient la plupart des pesticides ciblés dans cette étude, on trouve qu'ils sont connus pour leur dégradation rapide en fonction de leur formulation, du mode d'application, du climat et de la phase de croissance de la plante (Sankararamakrishnan et al. 2005). Les OP aromatiques et les dérivés soufrés sont les plus persistants.

La plupart des OP sont rapidement hydrolysés dans l'environnement et biodégradables et par la suite n'atteignent pas les organismes vivants (Sharma et al. 2010; Pirsahab 2013). D'autre part, les OP sont généralement lipophiles, ce qui se traduit par le logarithme du coefficient de répartition octanol/eau (LogKow), largement positif et parfois supérieur à 4. Cette caractéristique en fait une source de contamination des organismes vivants suite à leur forte affinité à s'accumuler dans les graisses ; c'est le cas du diazinon, du fenitrothion et du parathion. Malgré leur forte liposolubilité, mais certaines études ont été menées sur les résidus d'OP dans l'eau et du fait de la solubilité dans l'eau de certains OP, ce qui induit l'hypothèse de leur présence dans le milieu aquatique. Ils sont généralement peu volatils sauf le chlorpyrifos, le dichlorovos et le fenthion.

En résumé, le métabolisme des insecticides organophosphorés est rapide et marqué; ce sont par opposition aux insecticides organochlorés (DDT, lindane..) des composés non cumulatifs et facilement dégradés et éliminés. Ce qui explique:

- a) Leur durée d'action relativement courte (ce qui n'est pas un avantage sur le plan économique);
- b) La relative brièveté d'évolution des intoxications;
- c) La faible toxicité à long terme;
- d) Les taux en général faibles de résidus retrouvés dans l'alimentation. Ce qui justifie le remplacement des insecticides organochlorés par les insecticides organophosphorés et carbamates, aussi bien sur le plan phytosanitaire que sur le plan vétérinaire.

Les principales caractéristiques physico-chimiques de tous les composés étudiés, appartenant aux différentes familles chimiques, sont résumées Annexe 1.

I.A.5- Contamination des milieux aquatiques par les pesticides

I.A.5.1- Transfert des pesticides dans l'environnement

Les pesticides se propagent dans l'environnement contaminant différentes matrices (Fig.18). La pollution peut être liée à leur production, leur stockage, leur application et au processus de leur transport naturel. L'étude du devenir des pesticides est importante, car elle permet d'effectuer des estimations de risques à long terme liés à l'accumulation de ces polluants dans l'environnement affectant par la suite la qualité des produits consommables par les être vivants.

Le monde s'intéresse à la présence de pesticides dans les eaux superficielles depuis les années 60, depuis que leur toxicité directe pour les animaux aquatiques a été mise en évidence (Schomburg et al. 1991). Durant les deux décennies suivantes, on a trouvé de plus en plus de pesticides dans les eaux souterraines. Provoquant une grande inquiétude, l'eau de boisson étant dans bien des cas puisée dans les nappes. On a commencé à se soucier du passage des pesticides dans l'atmosphère durant les années 70 et 80, constatant que les substances peuvent se répandre très loin comme l'atteste leur découverte dans les embruns océaniques (Schomburg et al. 1991) et dans la neige de l'Arctique (Gregor et Gummer 1989). Le milieu aquatique représente donc le réceptacle final de tous ces pesticides déversés dans l'environnement, d'où l'intérêt de suivre cette contamination par l'étude des milieux aquatiques.

Les matières actives phytosanitaires sont appliquées le plus souvent sous la forme de liquides pulvérisés sur les plantes et/ou sur le sol pour être par la suite rejetés dans l'environnement. Après le dépôt à l'intérieur du site cible, le produit de traitement subit de nombreux processus biologiques, chimiques et physiques déterminant le devenir de la substance chimique appliquée (Fig.18) mais, le phénomène d'absorption de ces produits chimiques par les plantes dans le sol n'est pas totalement réalisable. En fait, il a été estimé que moins de 0,1% des pesticides appliqués aux cultures atteignent les organismes nuisibles cibles, le reste se retrouve dans l'environnement et contamine l'air, le sol et l'eau, où les composés peuvent

affecter les organismes non visés (Pimentel et Levitan 1986). En outre, de nombreux pesticides peuvent persister pendant de longues périodes dans les écosystèmes tels les organochlorés, qui se trouvent encore détectables dans les eaux de surface, 20 ans après que leur utilisation ait été interdite (Larson et al. 1995) ; de plus quand un pesticide persistant entre dans le chaîne alimentaire, il se retrouve accumulé dans les tissus du corps humain (Arias-Estévez et al. 2008).

Dès qu'ils atteignent le sol ou la plante, une portion des pesticides appliquée sera retenue par les récoltes, les autres commencent à disparaître. Les trajets ou transformations des pesticides dans l'environnement sont divers.

Dispersion et Volatilisation

Les matières actives peuvent se répandre suite au mécanisme de dispersion aérienne et de la volatilisation. Il a été estimé que 80 à 90% de la quantité du produit appliqué, se trouvent perdus par volatilisation quelques jours après le traitement (Glotfelty et al. 1987; Taylor et Spencer 1990).

Dégradation

La dégradation des pesticides sera soit le fait des micro-organismes dans le sol, soit le résultat de la photo-dégradation selon les propriétés physico-chimiques des composés appliqués tel le DT50 (dégradation de 50 % de la substance active) (Sayen 2012).

Absorption

Le processus d'adsorption est un phénomène d'attraction qui lie les pesticides aux particules du sol. Les insecticides chargés positivement, par exemple, sont attirés et peuvent se lier aux particules d'argile chargées négativement. L'humidité du sol affecte l'adsorption. Les sols secs absorbent plus de pesticides que les sols humides parce que les molécules d'eau sont en concurrence avec les pesticides pour les sites de liaison dans les sols humides. De nombreux facteurs influencent l'adsorption du pesticide sur le sol. Les sols riches en matière organique ou en argile ont une capacité d'adsorption plus élevée que les sols grossiers, sableux, car les sols organiques ou en argile présentent une surface particulaire plus grande et par suite plus de sites sont disponibles pour lier les pesticides (Sayen 2012).

En raison de la persistance des pesticides, certains insecticides par exemple restent dans le sol assez longtemps pour être absorbés par les plantes cultivées dans le champ plus tard. Ils peuvent endommager ou laisser des résidus dans les cultures à venir.

Lessivage

Le lessivage est un phénomène de mouvement de pesticides dans le sol. Plusieurs paramètres sont indispensables pour déterminer la probabilité de lessivage des pesticides, contaminant par la suite l'eau souterraine tels que les propriétés des pesticides, du sol et du site, les pratiques d'application des pesticides et les caractéristiques des puits d'alimentation.

Un pesticide une fois solubilisé, peut être lessivé et atteint ensuite un aquifère. En outre de la solubilité, la perméabilité du sol (qui décrit comment l'eau se déplace à travers le sol) est également importante pour contrôler le lessivage. Plus un sol est perméable (par exemple, un sol sableux), plus grande est la possibilité de lessivage des pesticides. Il s'agit du potentiel que présente un pesticide pour se dissoudre (ou de se retrouver en solution dans l'eau). L'atrazine par exemple est un des pesticides qui présente un potentiel de lessivage élevé (Sayen 2012).

Ruissellement

Le ruissellement emporte - durant la saison - en moyenne 2% d'un pesticide appliqué sur le sol, rarement plus de 5 à 10% (Leonard 1990; Schiavon et al. 1995); les pertes par lessivage sont généralement moins importantes puisqu'ils sont contrôlés par la teneur en eau du sol et les conditions climatiques. Le ruissellement des zones traitées avec les pesticides peuvent polluer les cours d'eau, les étangs, les lacs et les puits (Singh 2012).

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 imbibée. L'entraînement des pesticides par ruissellement de l'eau est influencé par la pente du terrain, la nature du couvert végétal et son importance, le type de sol, les techniques culturales, l'intensité de la pluie, les caractéristiques physico-chimiques de chaque pesticide et le délai entre l'application du pesticide et la pluie qui suit cette application (Sayen 2012). Certaines combinaisons des propriétés du sol et des caractéristiques chimiques (par exemple, forte d'infiltration) facilitent un mouvement vertical dans le sol (lessivage), ce qui augmente le risque de mouvement dans les eaux souterraines, mais fait baisser le potentiel de ruissellement de surface. De même, lorsque les caractéristiques physiques du site favorisent le ruissellement de surface (par exemple, les sols lourds à faible infiltration), le transport de la substance chimique devient plus probable (Zrostlíková et al. 2002).

Finalement, au cours de ruissellement, les pesticides peuvent être transportés dans de l'eau ou dans de la phase du sol, ou les deux, mais cela dépend des caractéristiques des pesticides et de la teneur en eau du sol. Plus les composés sont hydrophobes ayant une solubilité dans l'eau $< 1\text{mg.L}^{-1}$, plus ils seront retenus dans le sol.

I.A.5.2- Contamination des milieux aquatiques libanais par les pesticides

L'utilisation de pesticides a pour conséquence une contamination de l'environnement et en particulier des eaux souterraines et superficielles. La présence de pesticides dans les eaux est observée longtemps après la fin de leur utilisation. La qualité de l'eau au Liban est problématique. L'eau souterraine – source majeure des eaux superficielles – souffre de l'infiltration de polluants (eaux usées, rejets industriels, déchets solides en décomposition, etc.), de la croissance démographique, de la multiplication de forages incontrôlés (45 000 puits individuels) et de l'absence de l'assainissement dans les zones de vulnérabilité de la ressource. Par conséquent, les eaux superficielles sont polluées. Le manque d'un réseau de mesures efficaces rend l'observation de la composition chimique de l'eau incomplète. Les

causes de la dégradation de la qualité de l'eau sont l'irrigation et les pesticides appliqués de façon massive dans l'agriculture pour lutter contre les organismes nuisibles et pour augmenter la production agricole également. Mais cette application incontrôlable rend la qualité de l'eau impropre à la consommation. Rares sont les études qui sont intéressées au suivi des pesticides dans les milieux aquatiques libanais (Tableau 2).

Les pesticides détectés dans les milieux aquatiques sont détaillés Annexe I en précisant ceux dont leurs concentrations détectées dépassent les normes de qualité environnementales (Annexe I).

Tableau 2: Suivi des pesticides dans les milieux aquatiques libanais

Références	Type d'eau	Composés	Extraction & analyse	Résultats
(Baroudi et al. 2012)	Eau souterraine	Pesticides	Extraction liquide-liquide Analyse par GC/ECD LC/UV-visible	Pesticides largement détectés: trifluralin, penconazole, diméthoate, cyhalothrin, kresoxim-méthyl, pyriméthanyl, metalaxyl et abamectine avec concentration inférieure à 0.5 mg.L ⁻¹
(Kouzayha et al. 2013)	Eau potable, souterraine, pluie et de surface	Pesticides	Extraction SPE (HLB) Analyse par GC-MS	Pesticides largement détectés: Bifenthrin, chlorpropham, diazinon, fenprothrin, kresoxim-méthyle, metalaxyl, procymidone
(El-Osmani et al. 2014)	Eau souterraine	Pesticides organochlorés	Extraction SPE (HLB) Analyse par GC-MS	Présence fréquente des pesticides interdits au LIBAN tels: isomères de HCH, 4,4'-DDT, aldrin et endrin avec concentration moyenne de 14.2 µg.L ⁻¹
(Youssef et al. 2015)	Eau de surface et souterraine	Pesticides	Extraction SPE (HLB) Analyse par GC-MS	Présence fréquente des pesticides interdits au LIBAN tels: HCB et DDE avec concentration > 100 ng.L ⁻¹ . Pesticides largement détectés: Pirimiphos-méthyl avec concentration= 300.87 ng.L ⁻¹

I.A.6- Toxicité et effets sur la santé et l'environnement

L'utilisation des pesticides en quantités considérables depuis plus d'un demi-siècle par l'agriculture intensive, aboutit à leur dispersion partout et ils finissent finalement dans nos organismes, où ils sont stockés et accumulés dans les graisses en causant de nombreux dégâts irréversibles. Outre ces effets néfastes sur la santé (humaine et animale), des effets néfastes sur l'environnement, des impacts économiques et financiers ainsi que des impacts sociaux ont lieu (FAO 2009).

La dernière étude sur la toxicité des pesticides, réalisée par Robin Mesnage et Gilles Eric Séralini de l'Université de Caen, relayée le 30 janvier 2014 par l'ONG Générations Futures, parvient à la conclusion que les pesticides commercialisés sont des centaines de fois plus toxiques que la matière active seule. Les données disponibles sont trop limitées pour qu'on puisse estimer l'impact sanitaire mondial des pesticides. De ce fait, l'étude d'un indicateur de santé permettant l'estimation du nombre d'années de vie de personnes en bonne santé, perdu à cause d'une incapacité ou d'un décès prématuré par combinaison aux données de mortalité et de morbidité publiées par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) a pris place. Ce même indicateur contribuera à déterminer les actions curatives et préventives à entreprendre en priorité. Parmi ces indicateurs valables, on cite l'AVAI qui correspond au nombre d'Années de Vies Ajustées sur l'Incapacité (López-Granados et al. 2004).

Par exemple, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a estimé que l'ingestion volontaire de pesticides (majoritairement les OP et les carbamates) a entraîné en 2002: 186 000 suicides et 4 420 000 années de vies ajustées sur l'incapacité, globalement dans les pays en développement. Ce taux élevé de suicide est du à la toxicité très variée des pesticides. Un certain nombre de produits présentent des degrés de toxicité très élevé ; on note que : 60 matières actives sont potentiellement cancérigènes (Listes : US EPA, IARC, UE) ; 118 matières actives perturbent le système endocrinien (Listes : UK EA, DEFRA, Ger EA, Commission OSPAR, WWF); Exemples : endosulfan, dichlorvos, deltaméthrine, chlorpyrifos, atrazine, simazine, DDT, diméthoate. Au moins 82 matières actives perturbent la reproduction (Liste WWF comprenant 35 insecticides, 29 herbicides, 16 fongicides, 1 raticide, 1 nématicide) (FAO 2009).

Une étude publiée dans l'édition en ligne de Juillet 2011 de l'European Journal of Epidemiology démontre également les effets nocifs de l'exposition sur les personnes travaillant à proximité des champs (Wang et al. 2011). Une exposition combinée à trois pesticides diffusés sur des espaces proches du lieu de travail, multiplierait par 3 le risque de la maladie de Parkinson. Les effets négatifs des pesticides sur la qualité de l'eau et des organismes marins ont été aussi rapportés (Andreu et Picó, 2012; Blasco et Picó, 2009).

Les effets de l'exposition humaine à ces produits chimiques très dangereux distinguent trois types d'intoxications:

- Intoxications aiguës causées par des fortes doses à la suite d'une courte exposition ; Ce type d'intoxication frappe les muqueuses et la peau (40%), le système digestif (34%), le système respiratoire (20%) et le reste de l'organisme (24%).
- Intoxications sub-aiguës causées par des doses relativement moins fortes, avec une exposition plus longue ;
- Intoxications chroniques causées par des petites doses, avec une exposition prolongée dont les principaux symptômes de ces intoxications chroniques se manifestent par des troubles de fonctionnement du foie, des reins, des troubles de la vision; une insuffisance respiratoire chronique; une baisse de la tension artérielle, des arythmies et les palpitations du cœur ...

On se situe donc devant un véritable problème de santé publique, non seulement pour les utilisateurs (agriculteurs) qui sont les plus exposés à ces molécules, mais aussi pour la population générale du fait d'une utilisation à domicile ou professionnelle des pesticides (Rao et al. 1993; Arias-Estévez et al. 2008).

Leurs effets sur l'Environnement peuvent être soit **directs** (sur la faune non cible) tels l'effet de l'endosulfan sur les poissons; du fipronil sur les fourmis et les termites; les effets de divers types de pesticides sur les abeilles et autres pollinisateurs; les effets des pesticides moins sélectifs sur les insectes utiles (prédateurs, ennemis naturels d'autres insectes ou des herbes nuisibles); les effets des avicides sur les microorganismes du sol. D'autres effets sont **indirects** tel l'incidence sur la fertilité du sol; la destruction de l'équilibre environnemental; la perte de biodiversité; la destruction de l'habitat naturel; la dégradation des écosystèmes; les effets sur la pollinisation des plantes; la destruction ou contamination des aliments à la source; les niveaux critiques de bioaccumulation. Les voies d'exposition de l'Environnement sont les infiltrations dans le sol, les écoulements de surface, les déversements dans les cours d'eau, la dispersion par le vent, l'évaporation et la contamination des aliments (FAO 2009).

Face à cette situation, il sera urgent de diminuer considérablement l'usage des pesticides et de les mieux gérer avec précaution pour interdire a priori tout ceux qui présentent un potentiel toxique pour la santé et l'environnement avéré ou même suspecté (Carvalho et al. 2008).

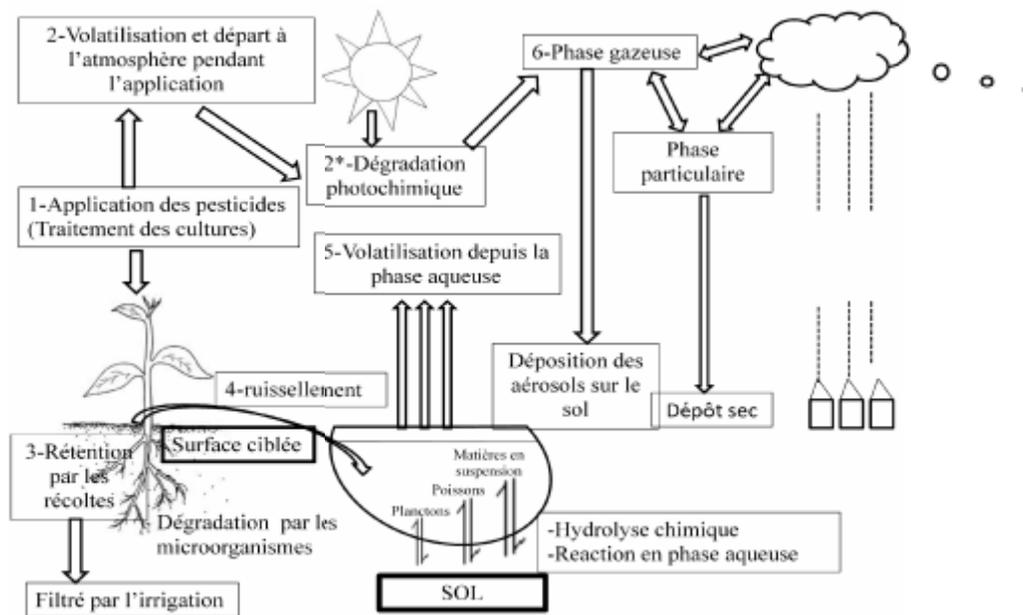


Figure 18: Exemples de quelques mécanismes de transfert des pesticides dans différents compartiments dans l'environnement: air, sédiment et eau

I.A.7- Réglementations des pesticides

En considérant que la production végétale tient une place très importante dans la communauté et que son rendement se trouve constamment affecté par des organismes

nuisibles, il est donc absolument nécessaire de protéger les végétaux contre ces risques pour éviter la diminution du rendement et pour assurer la sécurité des approvisionnements. L'utilisation des pesticides constitue l'un des moyens les plus importants pour protéger les végétaux et pour améliorer la production de l'agriculture. Ces pesticides n'ont pas que des répercussions favorables sur la production végétale ; leur utilisation peut entraîner des risques et dangers pour l'homme, les animaux, les eaux souterraines et l'environnement, notamment s'ils sont mis sur le marché sans avoir été examinés et autorisés officiellement et s'ils sont utilisés d'une manière incorrecte. En raison de dangers, des réglementations européennes régissant l'autorisation des produits phytosanitaires ont été établies.

Les législations qui autorisent la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques débutent par 91/414/CEE et 79/117/CEE abrogées par diverses directives mais la plus récente en ce sujet est la directive 1107/2009 de la commission du 21 octobre 2010 (UE 1978; UE 1991; UE 2009). D'autres législations ont interdit l'utilisation de divers produits tels le flufenoxuron (942/2011, 2008/934), le flusilazole (540/2011), l'Azinphos-méthyl (1335/2005), le fenthion (04/140/EC), le parathion- méthyl (03/166/EC), la simazine (04/247/EC) etc... (UE 2014).

Suite à leur mise sur le marché, des réglementations sur leurs utilisations sont ainsi élaborées. Récemment, la directive 2009/128/CE (Directive du SUD) a pour objectif d'instaurer un cadre d'action communautaire pour parvenir à une utilisation des pesticides compatible avec le développement durable. Une restriction au niveau des ventes aux personnes titulaires du certificat va être appliquée à partir du 14 décembre 2015 (UE 2009). De même, des réglementations concernant les résidus des pesticides dans les matrices environnementales ont été adoptées tel le règlement 396/2005 concernant les limites maximales des résidus (LMR) (UE 2005).

La protection des milieux aquatiques constitue le sujet de plusieurs législations. Pour l'eau destinée à la consommation humaine, la directive 98/83/CE a fixé une valeur de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour chaque pesticide (sauf pour quatre composés : l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore et l'époxyde d'heptachlore, pour lesquelles la limite applicable est de $0,03 \mu\text{g.L}^{-1}$) et $0,5 \mu\text{g/L}$ pour le total des pesticides quantifiés (UE 1998). L'article 11 de la Directive 2009/128/CE vise particulièrement la protection des eaux de surface et souterraines et, notamment, les eaux destinées à la consommation humaine par la création des zones tampons le long des cours d'eau et en amont des terrains meubles non cultivés en permanence (ex. terrains vagues, talus,...). Les directives 2455/2001/CE du 21 novembre 2011 et 2008/105/CE du 16 décembre 2008, en modifiant la directive 2000/60/CE ont mis en place une liste de substances prioritaires dans le domaine de l'eau et leur concentration maximale admissible dans les eaux de surface ($\mu\text{g.L}^{-1}$) : alachlore ($0,7 \mu\text{g.L}^{-1}$), atrazine ($2 \mu\text{g.L}^{-1}$), chlorfenvinphos ($0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$), chlorpyriphos ($0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$) et simazine ($4 \mu\text{g.L}^{-1}$) (UE 2008; UE 2011).

Au Liban, en suivant la toxicité des pesticides et leur effets néfastes prévus par les normes européennes, le Ministère de l'Agriculture (MoA) a interdit une liste de 110 pesticides dont l'aldrine, la dieldrine, le DDT, le parathion-méthyl, le fenamiphos et d'autres pesticides persistants dans l'environnement (MoA 1998). Ces pesticides interdits sont inclus dans la liste des composés mondialement interdits. En 2001, le gouvernement libanais a signé le

protocole de la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants et par conséquent trois pesticides ont été ajoutés à la liste des pesticides interdits: le lindane, le monocrotophos et le parathion-methyl (MoA 2001). Malgré l'élaboration des directives et des législations d'interdiction et de restrictions sur l'utilisation de pesticides, la situation au Liban semble très mauvaise à cause de l'absence de censure et la non-application des réglementations, ce qui aboutit à la dispersion de ces pesticides dans l'environnement et finalement dans l'eau. Dans ces travaux de these, on s'est intéressé à l'étude de 109 composés dont seul 10 appartiennent à cette liste des pesticides interdits suite à leur forte existence dans les milieux aquatiques libanais en se référant aux études libanaises déjà élaborées.

Partie B : Echantillonnage du milieu aquatique

L'eau a toujours figuré au premier plan des ressources naturelles primordiales pour la vie de l'Homme. Cependant, la raréfaction, la pollution de cette ressource, la dégradation sans cesse accrue des écosystèmes aquatiques a pris, au cours des dernières décennies, une ampleur catastrophique et constitue une des dimensions environnementales les plus préoccupantes du XXIème siècle. Depuis 1970, la pollution de l'eau a conduit à l'adoption et à la mise en œuvre de plusieurs textes réglementaires fixant des objectifs pour limiter, diminuer ou même éliminer certains de ces polluants chimiques considérés comme « toxiques » ou « prioritaires » par le Clean Water Act aux Etats Unis, « prioritaires » ou « dangereuses prioritaires » par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE 2000/60/CE) (UE 2000). La mise en œuvre de ces législations implique la définition de réseaux de surveillance dont l'efficacité est basée sur la fiabilité des données analytiques acquises et la capacité de fournir des concentrations pour les substances avec de limites de quantification inférieures aux normes de qualité environnementales (NQE).

Ces composés dits toxiques sont rejetés dans l'environnement suite à divers utilisations telles que: l'agriculture qui représente la cause majeure de pollution des eaux souterraines et de surface, les activités médicales responsables des rejets des résidus de médicaments, les activités industrielles responsables des rejets de polluants difficilement dégradables tels que les métaux, les acides et les hydrocarbures aromatiques et enfin les activités domestiques responsable du rejet de produits de nettoyage dans les eaux usées gérées par les villes. Toutes ces activités humaines ont modifié les cycles naturels, comme celui de l'eau, en dégradant sa qualité et ses propriétés suite à l'émission de ces substances polluantes ce qui contribue à la rendre impropre à la consommation (Bliefert et Perraud 2001).

Les pesticides représentent une source importante de pollution des systèmes aquatiques en outre des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). En effet, les effets néfastes de l'usage des pesticides par les agriculteurs, ne concernent pas uniquement les plantes, les fruits et les produits agricoles mais malheureusement touche tout type d'organismes, tous les pesticides épandus ne remplissent pas leur emploi. Ils se dispersent dans l'atmosphère, soit lors de leur application, soit par évaporation ou par envol à partir des plantes ou des sols sur lesquels ils ont été répandus. Disséminés par le vent et parfois loin de leur lieu d'épandage, ils retombent avec les pluies directement sur les plans d'eau et sur les sols d'où ils sont ensuite drainés jusque dans les milieux aquatiques par les eaux de pluie (ruissellement et infiltration). Les pesticides sont ainsi aujourd'hui à l'origine d'une pollution diffuse qui contamine toutes les eaux continentales: cours d'eau, eaux souterraines et zones littorales. Ils seraient potentiellement à l'origine de nombreuses intoxications aiguës et chroniques.

Dans la chimie environnementale, l'un des objectifs est de mesurer avec précision la quantité de ces molécules qualifiées de toxiques dans les milieux aquatiques puisque tous les contaminants dans les masses d'eau, sont sujets à une variabilité dans leurs concentrations, résultante d'une multitude de sources, d'origine et de devenir.

I.B.1- Echantillonnage classique

Dans le cadre d'un programme de surveillance de l'eau à long terme, dans le but d'évaluer la qualité de l'eau et pour établir les conditions de base pour générer des données sur les caractéristiques particulières de l'eau à chaque période de l'année, des plans d'échantillonnage ont été élaborés. Le coût et le temps que requiert n'importe quelle méthode analytique sont les deux facteurs à prendre en considération pour pouvoir choisir la méthode la plus convenable. Ces techniques d'échantillonnage doivent être capable de donner des résultats fiables concernant les concentrations des contaminants dans l'eau en tenant compte des fluctuations qui peuvent avoir lieu suite à des événements épisodiques et aux conditions environnementales instables. Différents techniques d'échantillonnage ont été adoptées: actives, biologiques et passives.

L'échantillonnage ponctuel était dans les années passées, le seul type adopté pour surveiller et évaluer le taux de contamination des milieux aquatiques (Ellis et al. 1995). Comme son nom l'indique, l'échantillonnage ponctuel ne donne accès qu'à la contamination à l'instant du prélèvement sans tenir compte des événements épisodiques dans le temps et dans l'espace pouvant avoir lieu. L'obtention d'une vision plus globale sur la contamination d'un milieu, l'identification des composés ayant une faible concentration dans l'eau, la surveillance des événements qui se déroulent dans l'environnement, nécessitent soit une fréquence de prélèvements trop importante soit la mise en place de préleveurs automatiques, ce qui est logistiquement difficile et consommateur de temps (Esteve-Turrillas et al. 2008). Par ce type d'échantillonnage, il existe des limites pour pouvoir fournir des données géographiquement et temporellement représentatives de la qualité chimique d'eau. L'incertitude associée à la concentration dans l'échantillon ponctuel est faible, mais il y a une incertitude environnementale considérable associée à la concentration moyenne de polluants dans les eaux environnementales. De ce fait, un autre type d'échantillonnage doit prendre place tel l'échantillonnage biologique.

L'échantillonnage biologique consiste en l'analyse des tissus d'un organisme vivant dans la colonne d'eau à évaluer, de façon à ce que l'analyte ciblé puisse être bio-accumulé dans les tissus. Malgré la complexité de la matrice et la difficulté de son traitement, cette approche permet aux analytes présents à l'état de trace dans l'eau de se concentrer à l'intérieur des tissus de l'organisme vivant sous une longue période de temps ce qui permet de détecter les pollutions passagères. Mais le biomonitoring dépend de la survie de l'espèce, c'est alors impossible de suivre une contamination dans un environnement pollué sur une période excédant l'espérance de vie de l'être vivant. L'échantillonnage biologique est capable de fournir des informations sur l'exposition potentielle des organismes aquatiques aux contaminants présents dans le milieu, susceptibles d'être bioaccumulés dans les organismes biologiques et d'induire des effets toxiques (Vrana *et al.*, 2005b). L'accumulation de ces analytes dans l'organisme vivant complexe ne se fait pas de façon uniforme d'où la nécessité de déterminer des facteurs de bioconcentration et de biodisponibilité pour chaque analyte ; Prendre en considération la possibilité de la métabolisation des analytes à l'intérieur de l'organisme vivant nécessite l'étude non seulement des analytes mais aussi de leurs

métabolites. Ceci rend l'échantillonnage biologique quasi-impraticable suite à la multiplicité de barrières à franchir.

Pour pallier les problèmes déjà exposés pour l'échantillonnage biologique et ponctuel et pour répondre aux exigences des programmes de surveillance modernes, une alternative d'échantillonnage a été introduite, l'échantillonnage passif. C'est une technique d'échantillonnage continue du milieu aqueux presque sans intervention humaine à moindre coût et plus représentative. D'où l'intérêt d'une étude de ce type d'échantillonneur pour le suivi des pesticides dans les milieux aquatiques dans ces travaux de thèse.

I.B.2- Echantillonnage passif

I.B.2.1- Généralités

L'échantillonnage passif a été réalisée pour la première fois en 1853 par l'usage des papiers imprégnés avec de l'iodure de potassium pour mesurer l'ozone au niveau du sol (Negretti et Zambria 1864). En 1980, Byrne et Aylott ont été les premiers à breveter un dispositif simple qui échantillonne passivement les contaminants organiques de l'eau (Byrne et Aylott 1980) ; d'autres types d'échantillonneurs passifs de l'eau ont été introduits en 1987 (Soedergren 1987). Un développement intensif des techniques d'échantillonnage passif a été lancé dans diverses matrices environnementales telles que l'air, les sols, les sédiments et l'eau (Vrana *et al.*, 2005b).

L'échantillonnage passif est une technique effective pour l'évaluation et la surveillance continue de la pollution de l'eau. Ce type d'échantillonnage présente divers avantages par rapport aux autres techniques, figurant dans sa capacité de concentrer les contaminants présents dans le milieu aquatique, de détecter les molécules présentes à l'état de traces à des concentrations inférieures à leurs limites de détection (ng.L^{-1} ou pg.L^{-1}), de détecter des composés provenant de phénomènes épisodiques souvent non détectés avec l'échantillonnage ponctuel et ne se limitant pas à des conditions d'eau constante ce qui le rend très valorisable (Harman *et al.* 2011). Cette méthode passive se caractérise par sa capacité d'échantillonner un grand volume d'eau en un temps intégré de manière continue sans surveillance, son aptitude à la mesure d'une large gamme de contaminants polaires et apolaires tels les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques « HAP » et les pesticides, le côté pratique de son déploiement et les résultats élaborés dans les conditions environnementales extrêmes.

I.B.2.2- Modèle théorique

L'échantillonnage passif se base sur l'accumulation des contaminants dans une phase réceptrice (solide ou liquide) séparée du milieu échantillonné par une membrane de diffusion. Le transfert d'analytes du milieu aquatique vers le milieu récepteur dépend en premier lieu de l'affinité de cette phase réceptrice vis-à-vis des micropolluants en question. Ce transfert de masse se fait grâce à un mécanisme de diffusion entre la phase aqueuse et l'échantillonneur (selon la première loi de Fick). La différence de potentiel entre ces deux compartiments est la seule clé qui contrôle ce phénomène de diffusion.

Les analytes s'accumulent dans la phase réceptrice après avoir traversée trois barrières successives: 1- une couche limite statique d'eau entourant l'échantillonneur, connue sous le nom de « Water Boundary Layer » (WBL) dont l'épaisseur dépend des conditions hydrodynamiques et à travers laquelle les molécules sont transportées (interface phase aqueuse-membrane); 2- une couche de biofilm qui sépare les analytes du milieu récepteur pouvant se déposer sur les membranes de l'outil pendant son exposition dans le milieu environnemental et 3- une membrane de diffusion qui définit la sélectivité de l'échantillonnage et qui régule l'accumulation dans l'échantillonneur en réduisant la collecte d'éléments non souhaités (exemple : la taille des pores d'une membrane empêche la pénétration de certains composés ou des particules). Une fois traversé ces 3 niveaux, les composés se trouvent accumulés dans la phase réceptrice (Fig.19).

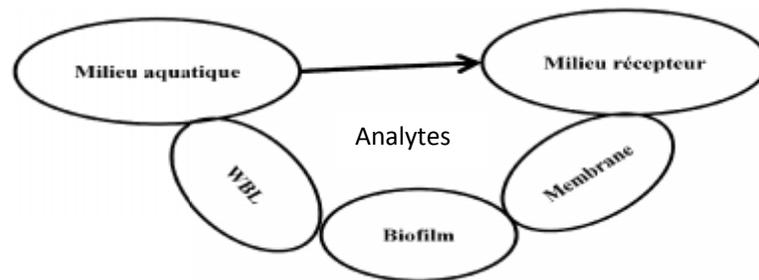


Figure 19: Représentation schématique du processus de transfert des analytes du milieu aquatique vers le milieu récepteur

L'épaisseur de chacune de ces trois barrières joue un rôle essentiel dans le ralentissement du transfert des analytes vers la phase réceptrice. L'épaisseur de la couche limite d'eau ainsi que celle du biofilm dépend fortement des conditions du milieu. L'épaisseur de la couche limite est déterminée principalement par la vitesse d'écoulement de fluide à travers la face de l'échantillonneur de façon que plus le milieu est turbulent, plus le transfert des analytes à travers cette couche est rapide (Booij et al. 2007). Les contaminants s'accumulent alors successivement dans chacune de ces trois phases dont les profils de concentration sont schématisés ci-dessous (Fig.20).

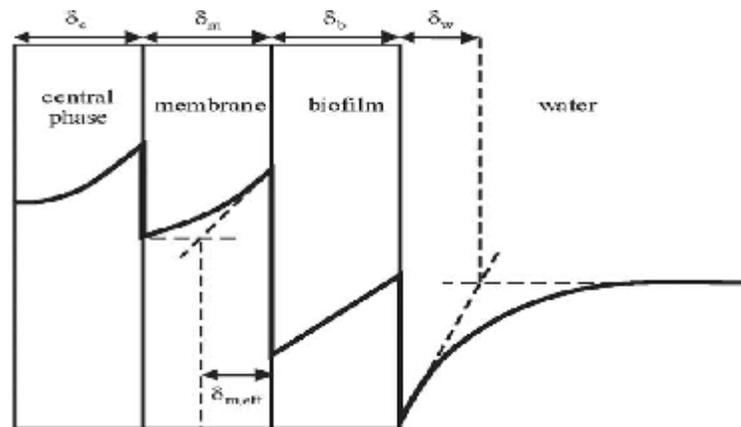


Figure 20: Représentation schématique des profils de concentration dans une double phase avec une couche de biofilm extérieure. Les lignes pointillées indiquent comment l'épaisseur effective des phases respectives peut être estimée (Booij et al., 2007)

L'équation différentielle qui gouverne le processus d'accumulation dépend principalement du coefficient de transfert de masse global, de la surface exposée de l'échantillonneur et du coefficient de partage échantillonneur-eau de chaque contaminant (Eq.1).

$$\frac{dC_s}{dt} = \frac{A \cdot k_0}{V_s} \left(C_w - \frac{C_s}{k_{sw}} \right) \quad (\text{Eq.1})$$

Avec C_s la concentration d'analytes accumulés dans l'outil à un instant t , C_w la concentration moyenne des analytes dans l'eau « TWA », k_{sw} le coefficient de partage échantillonneur-eau, k_0 le coefficient de transfert de masse global, A représente la surface de l'outil et V_s son volume.

Le coefficient de transfert de masse global « k_0 » dépend non seulement des coefficients de transfert de masse des différentes couches limites (interface) de l'échantillonneur (Eq.2) mais, aussi de l'épaisseur de chacune (Eq.3).

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_b \cdot k_{bw}} + \frac{1}{k_m \cdot k_{mw}} \quad (\text{Eq.2})$$

avec k_w , k_b , k_{bw} , k_m , k_{mw} sont les coefficients de transfert de masse de la couche limite d'eau, de transfert de masse du biofilm, de partition biofilm-eau, de transfert de masse de la membrane et de partition membrane-eau respectivement.

L'inverse de ce coefficient global de transfert correspond à la résistance au transfert de masse qui est égale à la résistance posée par les différentes couches de l'échantillonneur comme le montre l'équation 3.

$$\frac{1}{k_0} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_b}{D_b \cdot k_{bw}} + \frac{\delta_m}{D_m \cdot k_{mw}} \quad (\text{Eq.3})$$

Avec δ_w , δ_b , δ_m les épaisseurs effectives de la couche limite d'eau, du biofilm et de la membrane respectivement. Et D_w , D_b , D_m sont les coefficients de diffusion de l'analyte dans l'eau, à travers le biofilm et à travers la membrane respectivement. La solution générale de cette équation différentielle correspond à l'équation 4 (Eq.4).

$$C_s = C_w \cdot k_{sw} \left(1 - e^{-\left(\frac{A \cdot k_0}{V_s \cdot k_{sw}}\right) \cdot t} \right) + C_0 e^{-\left(\frac{A \cdot k_0}{V_s \cdot k_{sw}}\right) \cdot t} \quad (\text{Eq.4})$$

Avec C_0 correspond à la concentration d'analyte dans la phase à $t=0$. De la solution générale de cette équation différentielle dérive la constante d'élimination (Eq.5).

$$Ke = \frac{A \cdot k_0}{V_s \cdot k_{sw}} \quad (\text{Eq.5})$$

Avec ke la constant de vitesse d'élimination de l'analyte de la phase réceptrice. L'équation 4 sera réduite alors à l'équation 6 (Eq.6).

$$C_s = C_w * k_{sw} (1 - e^{-k_e t}) + C_0 e^{-k_e t} \quad (\text{Eq.6})$$

Normalement, la concentration en contaminants dans l'échantillonneur à un instant t_0 est négligeable (avant le déploiement de l'échantillonneur), ce qui aboutit à l'élaboration de l'équation 7.

$$C_s = C_w * k_{sw} (1 - e^{-k_e t}) \quad (\text{Eq.7})$$

A partir de l'équation différentielle de départ, le produit $A * k_0$ correspond au volume d'eau extrait dans le temps, correspondant aussi au taux d'échantillonnage « R_s » (Eq.8).

$$R_s = A * k_0 \quad (\text{Eq.8})$$

Et par suite, en introduisant le terme « R_s » et la masse des contaminants accumulés dans l'échantillonneur (M_s) (g) dans l'équation 7, la formule finale de la détermination de la concentration dans l'eau sera déterminée (Eq.9).

$$C_w = \frac{M_s}{R_s * t} \quad (\text{Eq.9})$$

L'accumulation des composés en fonction du temps par les échantillonneurs passifs suit généralement une cinétique du premier ordre (Eq.7), qui est caractérisée initialement par une phase intégrative initiale, suivie par une phase curvilinéaire dans laquelle la vitesse d'accumulation des micropolluants se trouve réduite et enfin une phase d'équilibre (Fig.21). Pour toutes les phases d'accumulation, les coefficients de partage phase réceptrice-eau sont indépendants des concentrations d'exposition (Huckins 2006).

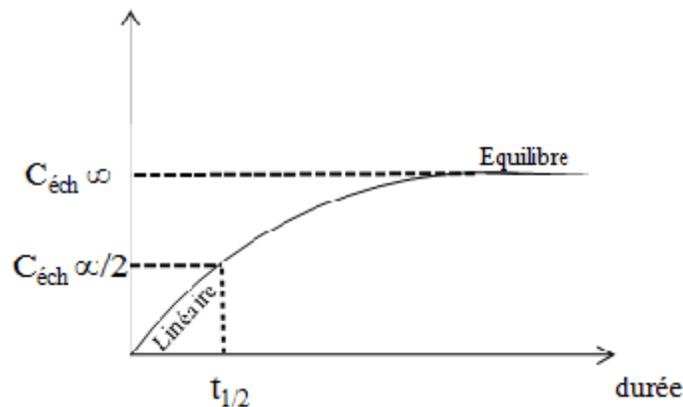


Figure 21: Régimes de capture par les échantillonneurs passifs (Vrana et al., 2006)

A la base de ces deux régimes, une classification des échantillonneurs peut être faite : les échantillonneurs « à équilibre » et les échantillonneurs « cinétiques ». Le fonctionnement d'un échantillonneur passif est soumis à un ensemble d'équations révélant le comportement dynamique des contaminants.

Les échantillonneurs à l'équilibre sont essentiellement applicables pour l'échantillonnage des milieux à composition stable. Ce type d'échantillonneurs sont exposés dans le milieu à échantillonner pour une durée suffisamment longue afin qu'un équilibre thermodynamique ait lieu. Les concentrations entre l'échantillon et le milieu à échantillonner sont en équilibre et le résultat obtenu est indépendant du temps. Ce type d'échantillonneur donne une vision instantanée représentative de la concentration finale du milieu au moment du retrait de l'échantillonneur, sans donner des indications sur les événements se déroulant dans le milieu échantillonné le long de la période d'échantillonnage. Afin de déterminer les concentrations des contaminants dans le milieu, des coefficients de répartition ou de partage doivent être évalués (Eq.10) (Vroblesky et Hyde 1997).

$$k_{sw} = \frac{C_s}{C_w} = \frac{k_u}{k_e} \quad (\text{Eq.10})$$

Avec k_u la constante de vitesse d'adsorption des analytes dans la phase réceptrice. Finalement, l'approche de l'échantillonnage à l'équilibre peut agir pour nettoyer partiellement le milieu échantillonné en tenant compte que sa capacité reste toujours inférieure à la capacité de ce même milieu (Vrana *et al.*, 2005b). Parmi les échantillonneurs désignés à l'équilibre on trouve : le Gore-sorber, les nd-SPME et les PDB (Passive Diffusion Bags) (Tableau 4).

Les échantillonneurs cinétiques sont applicables pour l'échantillonnage des milieux à composition stable ou variable. Ce sont des outils dont l'accumulation appartient à la phase intégrative initiale linéaire. Au cours de cette phase, le flux des contaminants qui désorbent de la phase réceptrice vers l'eau est négligeable ($k_e \approx 0$) par contre, l'échantillonneur se comporte comme un « vide évier » apte à accumuler une quantité infinie de contaminants au sein de sa phase adsorbante réceptrice ($k_u/k_e \approx k_u$). Son exposition dans l'environnement peut durer de quelques heures à plusieurs mois, à condition qu'il soit retiré avant l'atteinte du domaine d'équilibre ou à partir de t_{50} ou $t_{1/2}$ (le moment où les concentrations des contaminants dans l'échantillonneur atteignent la moitié de leurs concentrations à l'équilibre) (Eq.11) (Fig.21).

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln}2}{k_e} \quad (\text{Eq.11})$$

Contrairement aux échantillonneurs à l'équilibre, ces dispositifs dits cinétiques donnent une concentration moyenne du milieu au cours de la période d'exposition « C_w ». Cette concentration moyenne du milieu (ng.L^{-1}) est estimée par le terme « TWA : Time Weighted Average ». Cette valeur TWA peut être estimée soit par la détermination des différentes constantes cinétiques d'accumulation, d'élimination et de partage entre le milieu

échantillonné et la phase réceptrice, k_u , k_e et k_{sw} respectivement, soit par la détermination d'un taux d'échantillonnage nommé « R_s » (Eq.9).

Ce taux d'échantillonnage reflète la capacité d'absorption du dispositif d'échantillonnage pour un polluant donné. Il est inversement proportionnel à la résistance au transfert de masse qu'engendrent l'outil lui-même et les paramètres du milieu. Ce taux correspond au volume équivalent d'eau dépuré par l'échantillonneur par unité de temps. Conventionnellement, le taux d'échantillonnage est le paramètre clé dans l'approche de l'échantillonnage passif pour l'estimation de la concentration moyenne des contaminants dans l'eau à partir des quantités de contaminants accumulées dans l'échantillonneur (Eq.9).

I.B.2.3- Approche Composé Référence de Performance «PRC »

L'estimation de la contamination moyenne dans les milieux aquatiques requière la détermination du taux d'échantillonnage « R_s » de chaque molécule cible (Eq.6). En effet, la détermination du taux d'échantillonnage se fait soit par des expérimentations de calibration au laboratoire, in-situ soit en utilisant les taux d'échantillonnage déjà rapportés dans la littérature. Ce taux d'échantillonnage se trouve dépendant de la molécule d'intérêt, des propriétés de l'échantillonneur et des conditions environnementales du site d'exposition de l'échantillonneur (Vrana *et al.*, 2005b). Par suite, n'importe quel changement dans la stabilité des conditions environnementales (conditions hydrodynamiques, température, biofouling ...) rend difficile l'estimation fiable du taux de contamination dans les milieux aquatiques étudiés puisque les taux d'échantillonnage R_s des composés ciblés se trouvent affectés (Vrana *et al.*, 2005b).

De ce fait, pour pouvoir utiliser ces taux d'échantillonnages trouvés par l'une des deux cas, les conditions de travail au laboratoire doivent être similaires aux conditions réelles du milieu échantillonné « in-situ ». Cependant, la difficulté, même l'impossibilité de simulation entre les conditions au laboratoire et les conditions environnementales, rend nécessaire l'introduction de l'approche PRC (Composé Référence de Performance). C'est une approche qui a été introduite afin de corriger les effets des facteurs environnementaux sur les taux d'échantillonnage déterminés au laboratoire dans des conditions maîtrisées et stables (Booij *et al.* 1998; Huckins *et al.* 1999; Huckins *et al.* 2002).

Les composés références de performance sont des composés organiques ne se trouvant pas dans le milieu naturel (composés deutérés, isotopes stables ^{13}C ...) et qui doivent posséder des propriétés et structures similaires aux composés d'intérêt. Ils sont généralement de polarité moyenne à élevée et sont ajoutés dans le milieu récepteur de l'outil d'échantillonnage passif avant le début d'exposition. Durant l'exposition, un échange isotropique est supposé gouvernant l'accumulation, de façon que l'accumulation des composés d'intérêt dans la phase réceptrice de l'échantillonneur puisse être reliée à une dissipation du PRC (Booij *et al.* 1998). Suite à cet échange isotropique, les constantes d'accumulation des analytes et de dissipation du PRC se trouvent reliées. Le choix des PRC dépend donc, non seulement de la similitude de leurs structures avec les composés d'intérêt, mais aussi de leurs taux de dissipation, qui dans l'idéal doivent être compris entre 20-80 % (de sorte à ce que la quantité restante dans l'outil après exposition soit quantifiable tout en permettant de distinguer une désorption) (Huckins 2006). La dissipation du composé référence de performance dans le milieu est

comparée à celle obtenue en laboratoire pendant des expérimentations de calibration et un facteur de correction prend place. Grâce à l'utilisation des composés références de performance et de leurs constantes de dissipation in-situ et en laboratoire, les taux d'échantillonnage déterminés en laboratoire sont corrigés pour mieux correspondre aux conditions environnementales.

I.B.2.4- Outils d'échantillonnage passif

Une multiplicité des préleveurs passifs existe, ce qui leur donne des champs d'applications larges (surveillance des milieux à court ou à long terme, screening, estimation de l'exposition d'organismes aquatiques à des polluants organiques, quantification, détermination de la spéciation d'éléments ...). La conception et la nature de ces dispositifs impliquent alors souvent des spécificités liées aux milieux d'échantillonnage et à certaines familles de composés caractérisées par leurs propriétés physicochimiques tel le caractère d'hydrophobicité qui caractérise chaque composé et selon lequel sera choisi l'échantillonneur passif convenable (Vrana *et al.*, 2005b)...

Ces caractéristiques leur confèrent aussi des degrés de précision différents en termes de collecte de molécules et de domaines de concentration, ce qui doit être pris en compte dans le cadre des champs d'application concernés. Différentes configurations d'échantillonneurs passifs se sont développées depuis 1987 jusqu'à nos jours, ayant pour but l'évaluation de la quantité et de la qualité de tout type de polluants dans l'eau environnementale (organique/inorganique et polaire/apolaire).

En ce qui concerne l'analyse des contaminants organiques, les échantillonneurs les plus connus sont : le Dosimètre céramique pour l'analyse des HAP (Hydrocarbures Aromatiques polycyclique), le SPMD (Semi Permeable Membrane Device) pour l'analyse des composés apolaires ; le Chemcatcher® et MESCO (Membrane Enclosed Sorptive Coating) pour l'analyse des HAP, des composés apolaires et des composés polaires ; et les POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) pour l'analyse de composés polaires. Une liste d'échantillonneurs passifs, leurs configurations, avantages et inconvénients sont présentés tableau3.

Tableau 3: Liste d'échantillonneur passifs, leurs avantages, inconvénients et conditions de calibration

Echtn.	Milieu	Cal.	T (j)	Configuration	Analyte	Désavantages	Avantages	Références
Goresorber 1992	Eau Sols Air	Oui	14	Tuyau (membrane) en GORE-TEX [®] microporeux et chimiquement inerte, rempli de divers adsorbants solide. Cette membrane laisse pénétrer les gaz. L'extrémité supérieure est fermée par un couvercle qui permet de saisir et/ou suspendre le capteur.	BTEX, HAP, MTBE, COV, COsV	- Limité par la pression de vapeur pour la détection des composés - Nécessité au recours à un algorithme permettant de convertir la masse mesurée en concentration - Surveillances à court terme.	- Le module contient suffisamment de matériaux adsorbants pour réaliser des analyses dupliquées - Pas de collecte d'échantillons d'eau - Système à usage unique - Manipulation facile - Mis en place sur de longues périodes pour la détection de faibles concentrations	(Namiesnik et Szefer 2009)
nd-SPME 1990	Eau Sols Sdmt	Non	Qlqs H.	Fibre optique revêtue de phase réceptrice (solide, liquide ou combinaison).	HAP, PCB, Pest. OC, Prdts ptrls	- Sensibilité faible	- Dispositif peu coûteux	(Verbruggen et al. 1999; Heringa et Hermens 2003) (Verbruggen et al. 1999)
PDB 1997	Eau	Non	14	Films en polyéthylène basse densité (LDPE) qui fonctionnent comme une membrane semi-perméable d'une seule couche de 4 mm d'épaisseur en forme de tube, remplie d'environ 50-70 mL d'eau déionisée et scellée au niveau des deux extrémités. Les sacs de LDPE sont entourés d'une pochette en plastique de façon à les protéger.	COV	- Ils intègrent la concentration sur une période de temps, cela peut constituer un inconvénient si le but de l'échantillonnage est de connaître la concentration en un point particulier - Les expositions de longue durée peuvent engendrer la formation d'un biofilm	- Dispositif peu coûteux, à usage unique - Manipulation facile - Possibilité d'éliminer ou de réduire la quantité d'eau purgée associée au pompage - La faible taille des pores de la membrane en LDPE (inférieure ou égale à 10 ^Å) empêche les sédiments de la traverser et élimine de ce fait les potentielles interférences dues à la turbidité.	(Vroblesky et Campbell 2001)

Dosimètre céramique	Eau	Non	365	Tuyau en céramique ayant des pores de 5 nm contenant un adsorbant, qui peut être de l'eau saturée ou une couche d'adsorbant sec. Une robuste barrière de diffusion existe, faite d'une membrane de céramique. Le tube est scellé avec une capsule de PTFE à chaque extrémité	BTEX, HAP	- Sensibilité faible - Faible taux d'échantillonnage à travers la membrane, d'où la nécessité d'expositions prolongées	- Dispositif peu coûteux, design robuste - Manipulation facile - Surveillance à long terme - Absence de désorption ou de diffusion significative des contaminants déjà piégés par le matériau - Echantillonnage sur de longues périodes - Possibilité de couplage avec bio-test pour former le toximètre	(Bopp et al. 2005; Kot-Wasik et al. 2007; Liedtke et al. 2009)
Chemcatch. 2000	Eau	Oui	14 à 30	Phase réceptrice solide et une membrane de diffusion placées dans une boîte en PTFE.	COP/NP, C.In	- Capacité de capture est faible - Rendement d'échantillonnage sensible aux mécanismes de turbulence et au biofouling	- Dispositif peu coûteux, design robuste - Manipulation facile - Sélectivité ajustable par la modification de la membrane et de la phase - Données de calibration disponibles - Equilibrage rapide	(Kingston et al. 2000; Matthiessen et al. 2006; Alvarez et al. 2007; Schäfer et al. 2008)
LDPE & silicone strips 1997	Eau	Oui	30	Membranes en polyéthylène basse densité/ bande en silicone	CNP	- Capacité d'échantillonnage inférieure à celle de SPMD	- Construction simple - Dispositif peu coûteux - Données de calibration disponible pour un nombre de composés	(Booij et al. 2002; Petty et al. 2004; Estoppey et al. 2014) (Petty et al. 2004; Estoppey et al. 2014)
MESCO 2001	Eau	Oui	14	Une membrane en tube ou en sac faite de cellulose régénérée ou de polyéthylène basse densité (LDPE). Le tube (ou sac) est rempli d'eau distillée et contient, en tant que phase réceptrice, un barreau magnétique recouvert de PDMS.	HAP, PCB, Pest.OC.	- Stabilité faible de la membrane - Nécessité de composés de référence de performance (PRC) - Petite surface - Faibles taux d'échantillonnage fournis	- Outil de petite taille - Absence d'une phase d'extraction - Echantillonnage des composés polaires et non-polaires - Analyse directe des composés par thermo-désorption	(Vrana et al. 2001; Paschke et al. 2007) (Paschke et al. 2007)

POCIS 2002	Eau	Oui	14 à 60	Phase solide (adsorbant) contenu entre deux membranes de PES microporeuse fermées par un système d'anneau de compression en acier inoxydable.	COP ayant log kow<4	- Formation de biofilm - Nécessité de calibration préalable à l'exposition	- Simulation de l'exposition des voies respiratoires des organismes aquatiques - Manipulation facile - Possibilité de changer d'adsorbant pour cibler d'autres composés - Fourniture de résultats quantitatifs/ données de calibration existe pour certains molécules - Sensibilité élevée	(Alvarez 2004; Jones-Lepp et al. 2004; Alvarez et al. 2007; Mazzella et al. 2007; Togola et Budzinski 2007; Belles et al. 2014a)
Solvent filled dialysis membrane 1974	Eau	Oui	30	Une membrane de dialyse en cellulose contenant un solvant apolaire immiscible avec l'eau.	CNP	- Sensibilité faible - Phase peut diffuser en dehors du dispositif durant l'exposition	- N'est pas sujette au biofouling	(Soedergren 1987; Herve et al. 1991)
SPATT 2004	Eau	Non	7	Sachets de résine poreuse remplis dans des sachets en polyester.	Phtotox. polaires	- Outil pas trop utilisé	- Sachets SPATT peu coûteux - Méthode rapide et facile - Sensibilité très élevée - Technique bien adaptée aux différentes situations - Représentativité temporelle et spatiale - Essai et analyses ciblent les composés parents dans les milieux aqueux	(MacKenzie et al. 2004)
SPMD 2002	Eau Sol Sdimt Air	Oui	30	Membrane en polyéthylène de faible densité, semblable à un ruban de 91,4 cm de long, de 2,5 cm de large et d'une épaisseur de 50 ou de 100 µm scellée aux deux extrémités et rempli d'1 mL de lipide de haut poids moléculaire (> 600 daltons), la trioléine (à différents degrés de pureté), jouant le rôle de	CNP/ COsV	- Prix élevé de la trioléine - Sujette aux biosalissures et au biofouling - Procédés complexes pour extraire les analytes de la trioléine - Spécifiques aux composés organiques hydrophobes - Nécessité de calibration préalable à l'exposition	- Méthode largement appliquée, commercialement disponible - Manipulation facile, à usage unique - Données de calibration disponibles pour un nombre de composés - Sensibilité élevée et offrent LOD <ng/L - Echantillonneur in-situ hautement reproductible et précis	(Huckins et al. 1993; Bergqvist et al. 1998; Axelman et al. 1999; Zimmerman et al. 2000; Booiij et al. 2002; van Stee et al. 2002; Sabaliunas et al. 2003; Esteve-

				phase réceptrice.		- Précautions de transport doivent être prises à cause de sa capacité à échantillonner l'air		Turrillas et al. (2008)
TRIMPS 1997	Eau	Oui	30	Sachets de membrane en polyethylene basse densite contenant le solvant 2,2,4-trimethylpentane.	Pest./NP	- Diffusion du solvant (phase recptrice) hors du dispositif durant l'exposition	- Pas de croissance bactérienne sur leurs membranes - Absence de l'étape d'extraction, simple nettoyage et analyse	(Leonard et al. 2002)

q.H. : Quelques heures ; Phytotox : Phytotoxines ; Calib. : Calibration ; Pest. : Pesticides ; Echtn : Echantillonneur ; Chemcatch. : Chemcatcher ; Prdts ptrls : Produits petroliers ; sdmt : sédiment

Ces travaux de thèse concernent plus particulièrement l'étude de composés hydrophiles et plus ou moins hydrophobes que sont les pesticides. Les POCIS, bénéficiant de nombreux avantages, ont été préférentiellement choisis au cours de ces travaux. En fonction des composés à analyser, les échantillonneurs passifs ont été classifiés en trois classes différentes et les dispositifs largement appliqués dans l'environnement sont détaillés ci-dessous.

I.B.2.5- Echantillonnage des molécules apolaires (SPMD et Dosimètre céramique)

SPMD

Nommé "Semi-permeable membrane device" développé en 1990 par des chercheurs de l'U.S. Geological Survey (USGS). C'est un échantillonneur passif largement utilisé pour accumuler et mesurer les composés organiques hydrophobes (lipophiles) ayant un log K_{ow} compris entre 5 et 10 dans les sédiments, l'air et l'eau (Petty et al. 2000; Namieśnik et al. 2005). Il consiste en un tube de polyéthylène de basse densité rempli d'une substance lipidique appelée trioléine de haut poids moléculaire (> 600 daltons) (Huckins et al. 1990) (Fig.22). Les contaminants hydrophobes ayant une forte affinité pour le tube en polymère, vont être adsorbés à sa surface puis ils vont diffuser jusqu'à la phase lipidique dans laquelle ils vont se concentrer. Une diffusion de contaminants aura lieu dans des cavités de diamètre environ 10 \AA présentes entre les chaînes de polymères de ce dispositif (Vrana *et al.*, 2005b). Le diamètre des cavités est suffisant pour permettre le passage des contaminants, par contre le passage des molécules plus volumineuses (> 600 daltons) comme les substances humiques et les microorganismes sera empêché (Huckins et al. 1993)

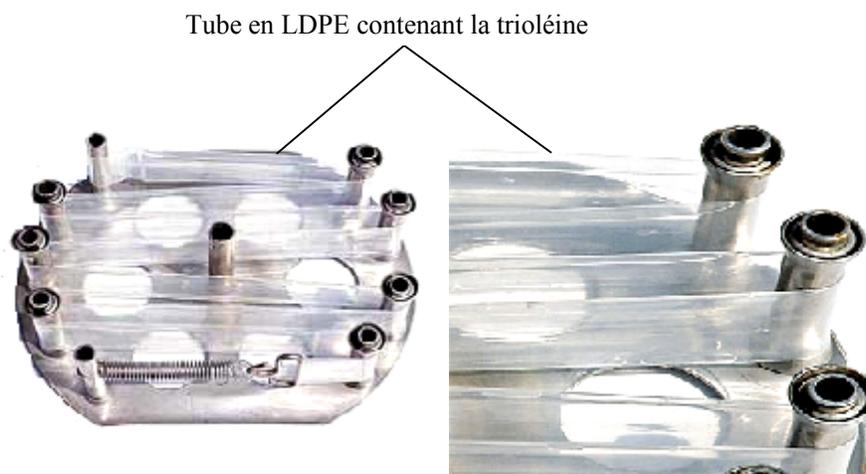


Figure 22: Structure générale de l'échantillonneur SPMD

Les SPMD vont donc a priori concentrer uniquement les contaminants présents dans la phase dissoute et non l'ensemble des contaminants présents dans le milieu d'où sa forte sélectivité. C'est un dispositif caractérisé par son exactitude et sa longue durée d'exposition avant que les contaminants ciblés atteignent l'équilibre (Mayer et al. 2003). Il a été développé pour mimer la bioconcentration des contaminants organiques dans les tissus gras des organismes aquatiques. Cette technique permet de réaliser une mesure intégrative des contaminants présents dans un environnement donné ainsi qu'une diminution des limites de détection

(inférieure au ng.L^{-1}) (Esteve-Turrillas et al. 2008). L'un des principaux inconvénients de ce dispositif est la nécessité des procédés complexes pour extraire les analytes de la trioléine. L'extraction assistée par micro-onde a été proposée comme la méthode d'extraction la plus rapide pour récupérer les molécules piégées de cette trioléine (Yusà et al. 2005). La membrane (LDPE) constitue le second principal inconvénient puisque sa nature rend l'outil sujet aux bio-salissures et par suite la capacité d'accumulation du dispositif se trouve réduite de 50% en cas de biofouling (Richardson et al. 2002). Les raisons qui peuvent ralentir l'absorption par SPMD sont d'une part le k_{ow} et d'autre part la concentration : plus les composés ont un k_{ow} élevé (< 6.5) ou une concentration faible dans l'eau, plus le temps d'exposition est long. D'autres facteurs environnementaux sont suggérés affecter l'accumulation par SPMD tels la température et la salinité du milieu. Les résultats ont démontré que plus la température est faible plus le taux d'échantillonnage est faible (Rantalainen et al. 2000) alors que la salinité ne montre aucun effet sur le phénomène d'accumulation (Huckins et al. 1999). C'est une technique d'échantillonnage largement appliquée, commercialisée et adaptée pour le suivi des composés hydrophobes tels les HAPs, PCBs dans les différents compartiments environnementaux (air, eau et sédiments).

Dosimètre céramique

En raison de régimes de pompage, des flux d'eau propres ou contaminés provenant des zones non destinées à l'échantillonnage peuvent être rejetés dans les eaux souterraines. Ce pompage peut également entraîner des pertes de composés volatils. Pour ces raisons, les alternatives pour l'échantillonnage de l'eau sont recherchées. Une alternative à la méthode d'échantillonnage instantanée classique des eaux souterraines est l'échantillonnage passif en utilisant le « Dosimètre céramique ».

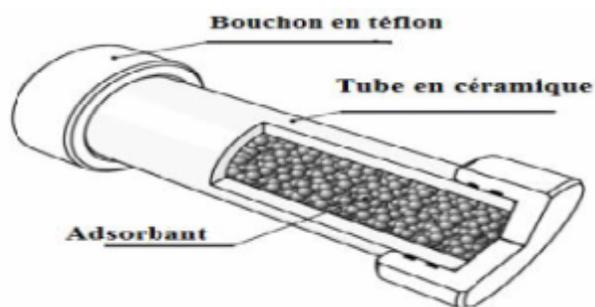


Figure 23: Structure générale du dosimètre céramique (Kot-Wasik et al., 2007)

C'est un dispositif utilisé notamment pour la surveillance des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), comme le naphthalène, les composés organiques volatils (COV) du type BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène), présents dans les rivières, les lacs, les effluents et dans les eaux souterraines (Bopp et al. 2005). Il consiste en une phase réceptrice particulière sous forme de billes sèches et solides enfermées dans un tube (5x1 cm) en céramique jouant le rôle d'une barrière de diffusion, scellé aux extrémités à l'aide d'une capsule en téflon de 1 cm de diamètre (Fig.23). C'est un dispositif intégratif pouvant être utilisé sans étalonnage pour la surveillance à long terme des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les eaux souterraines. Le gradient de diffusion dont dépend la

durée d'accumulation linéaire, est établi et maintenu au moyen d'un adsorbant de réception avec une haute affinité pour les analytes à être explorés. C'est un échantillonneur robuste et bien adapté à la surveillance à long terme pour une durée excédant 3 mois. Ainsi, en plus de sa capacité de fournir un échantillonnage avec une performance excellente, sa manipulation est aisée et son coût est faible. Le dosimètre céramique peut être utilisé pour intégrer les fluctuations des concentrations de contaminants au fil du temps (Bopp et al. 2005). Néanmoins, la faible sensibilité de ce dispositif représente la limite majeure de son application environnementale (Martin et al. 2003).

I.B.2.6- Echantillonnage des molécules apolaires/polaires (Chemcatcher et MESCO)

Chemcatcher®

C'est un dispositif intégratif développé en 2000 dont le principe d'accumulation est basé sur un mécanisme de diffusion (Kingston et al. 2000). Le Chemcatcher® est un échantillonneur passif permettant l'analyse de composés organiques ou inorganiques, polaires ou non polaires, en milieu marin (Kingston et al. 2000; Persson et al. 2001). Il est constitué d'une phase réceptrice et d'une membrane de diffusion optionnelle, placées dans un support en polycarbonate ou en PTFE (polytétrafluoroéthylène) (Lobpreis et al. 2008) (Fig.24). Selon la nature de la membrane et de la phase réceptrice la nature des composés à analyser sera précisée.

Une phase de type C18 apolaire saturée avec du n-octanol, enfermée sous une membrane de diffusion à basse densité polyéthylène est largement utilisée pour mesurer la concentration des micropolluants hydrophobes apolaires ayant log k_{ow} supérieur à 3 tels les HAP, et les pesticides organochlorés. Alors qu'une phase SDB-XC (Styrène divinyl benzène) (47mm de diamètre et 15.9cm² de surface) polaire enfermée sous une membrane en polysulphone (PS) ou même sans membrane, se trouve bien adaptée pour l'échantillonnage des composés organiques polaires (Alvarez et al. 2007; Schäfer et al. 2008). Les études faites par Schäfer (2008) ont montré que l'application des Chemcatchers sans membrane de diffusion est plus avantageuse puisque le taux d'échantillonnage sera 10 fois plus élevé qu'en présence d'une membrane de diffusion. Pour les composés inorganiques (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn), la phase adsorbante consiste en une résine chélatrice d'ions fixée sur une base de PTFE et couverte d'une membrane en cellulose (Aguilar-Martínez et al. 2008).

C'est un échantillonneur intégratif, dont l'exposition dans les milieux aquatiques est considérablement longue allant de quelques jours à quelques semaines permettant en fin de compte de déterminer la concentration moyenne (TWA : Time weighted average concentrations) de tout polluant accumulé. L'utilisation du Chemcatcher® présente de multiples avantages. En effet, sa sélectivité est ajustable par la modification de la membrane de diffusion et de la phase réceptrice, son coût est faible, son utilisation est simple, son équilibrage est rapide et ses données de calibration sont disponibles pour de nombreux produits chimiques d'où leur applicabilité dans l'environnement. Cependant, sa capacité de capture est faible diminuant ainsi son rendement d'échantillonnage.

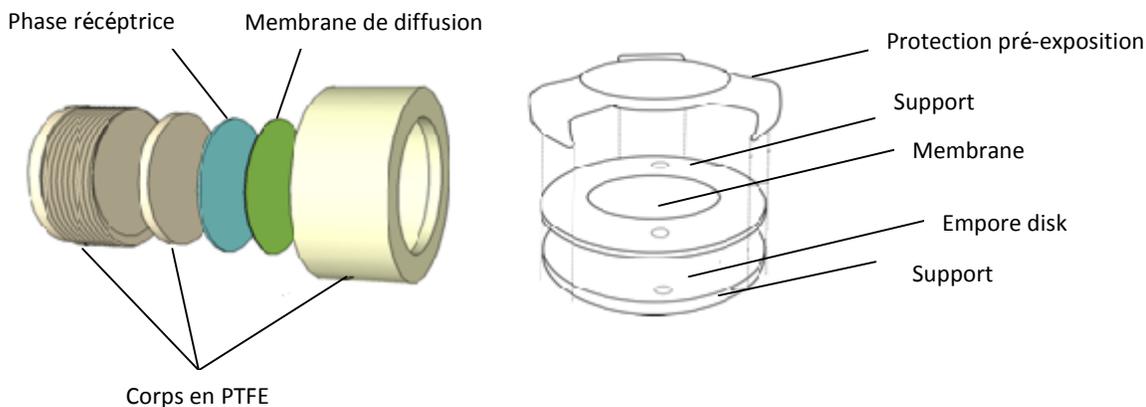


Figure 24: Structure générale du Chemcatcher

Le système est sensible aux mécanismes de turbulence et au biofouling d'où la nécessité de l'usage des membranes qui à leur tour diminuent les rendements d'échantillonnage (Lobpreis et al. 2008; Schäfer et al. 2008). Dans ce contexte, l'optimisation de ce dispositif s'est avancée, une nouvelle géométrie du dispositif s'est développée en polycarbonate ayant une profondeur plus faible que celle en PTFE augmentant les constantes cinétiques et donc les rendements d'échantillonnage. En effet, la plupart des techniques d'échantillonnage passif ne conviennent que pour le suivi des composés non-polaires, alors que le Chemcatcher s'est développé pour le suivi de composés polaires intéressants de l'environnement, tels les pesticides, dont la plupart ont des valeurs de $\log k_{ow}$ faibles (<4).

MESCO

Nommé "Membrane Enclosed Sorptive Coating", dont le principe est basé sur la technique d'extraction SBSE «*Stir Bar Sorptive Extraction*», développé par Baltussen pour l'échantillonnage intégratif (Baltussen et al. 1999). Le MESCO est classé parmi les échantillonneurs des molécules polaires et apolaires mais il est plus adapté pour la pré-concentration des composés hydrophobes présents dans les systèmes aquatiques tels que les HAP, les PCB et certains pesticides organochlorés comme le lindane (Paschke et al. 2007). Les molécules hydrophiles susceptibles d'être échantillonnées par MESCO sont celles ayant un $\log k_{ow} < 4$, élargissant ainsi la gamme des molécules échantillonnées par rapport aux SPMD (Vrana et al. 2001). Cet outil intégratif consiste en une membrane enfermant un barreau adsorbant, existe sous deux configurations. La première, adaptée aux composés polaires, est constituée d'un barreau en polydiméthylsiloxane Gerstel® (Twister®) utilisé pour la SBSE, placé à l'intérieur d'une membrane (remplie d'eau) en cellulose régénérée. La seconde adaptée aux composés apolaires, est constituée d'un barreau de silicone placé à l'intérieur d'une membrane en polyéthylène basse densité (membrane non poreuse mais possédant des cavités de 1 nm), avec une couche d'air ou d'eau séparant le barreau de la membrane (Fig.25).

Dans un milieu aqueux donné, le composé diffuse à travers la membrane de l'échantillonneur grâce à une différence de potentiel chimique entre l'eau distillée et l'eau naturelle, le composé est ensuite absorbé sur le barreau.

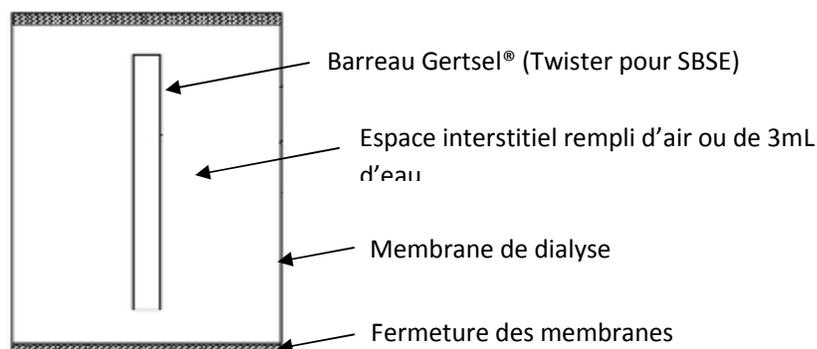


Figure 25: Structure générale du MESCO

Le MESCO fonctionne selon le principe de la SBSE, avec l'avantage que les composés piégés sur le barreau peuvent être directement analysés par thermo-désorption par chromatographie gazeuse sans la nécessité d'une étape d'extraction. C'est un échantillonneur robuste qui est peu influencé par les conditions hydrodynamiques. Malgré sa faible surface d'échantillonnage, il présente une sensibilité considérable suite à l'injection de la totalité de l'extrait. En ce qui concerne la première configuration, la cellulose régénérée avec laquelle est fabriquée la membrane, adaptée à l'échantillonnage des composés polaires est relativement de faible stabilité chimique et thermique et susceptible d'être endommagée par toute sorte de micro-organismes existants dans le milieu environnemental, ce qui rend le MESCO plus adapté aux échantillonnages des molécules apolaires. La limite majeure de ce dispositif est la nécessité d'une étape d'étalonnage préalable à son utilisation.

I.B.2.7- Echantillonnage des molécules polaires « POCIS »

I.B.2.7.1- Evolution d'usage du POCIS dans le monde

Tout d'abord, ces outils permettent d'échantillonner de nombreux composés (Alvarez et al. 2005; Morin et al. 2012). Ils ont la capacité d'être très sensibles et à utilisation facile (Alvarez et al. 2005). De plus, il est possible de moduler ces outils en fonction des composés ciblés en jouant sur la nature de la phase réceptrice (Li et al. 2011) ou de la membrane (Kohoutek et al. 2010). D'où l'évolution progressive de leur application dans le monde. Cette évolution est illustrée par le nombre de publications publiées dans le monde surtout en Amérique et en France où l'usage des POCIS dans les programmes de surveillance est largement répandu (Fig.26).

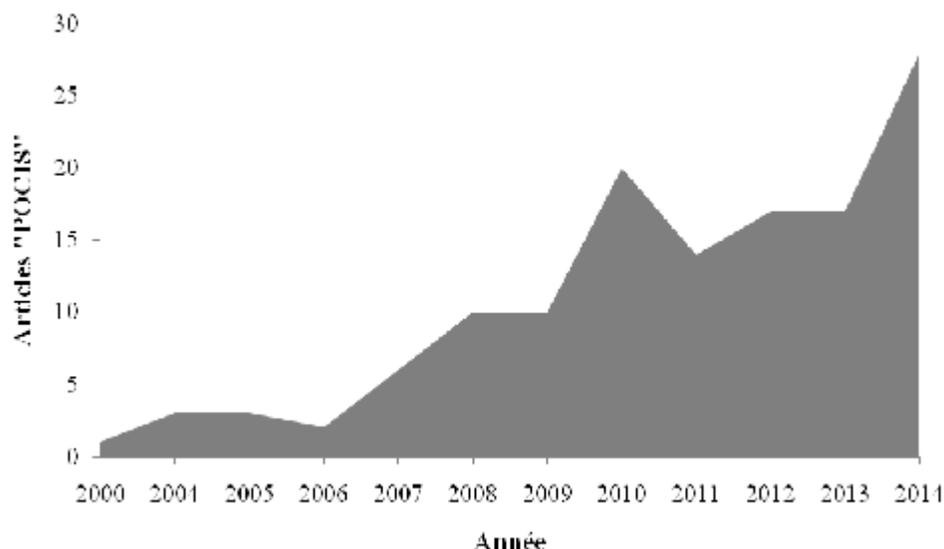


Figure 26: Nombre annuel de publications concernant le développement et/ou l'application des POCIS (Source : Scopus, mots clés : Polar organic chemical integrative sampler and water ; Domaines de recherche : Life Sciences, Health Sciences and Physical Sciences)

I.B.2.7.2- Conception du POCIS

Nommé "Polar Organic Chemical Integrative Sampler", considéré parmi les nouveaux outils, utilisés pour la surveillance de la contamination des milieux aquatiques pour les composés généralement hydrophiles ; il consiste en une phase adsorbante séquestrée entre deux membranes hydrophiles en PolyEtherSulfone (PES), considérées comme des filtres, contrôlant le passage des particules du milieu aquatique vers la phase adsorbante grâce à leurs pores de 0,1 μm de diamètre (Fig.27). Les membranes en PES ont été choisies pour leur relative «inertie» chimique qui limite les interactions avec les substances polaires mais également pour leur résistance à la formation de biofilms (Alvarez 2004). Elles retiennent les matières en suspension et limitent essentiellement l'échantillonnage à la fraction dissoute. Le type de phase adsorbante peut varier en fonction des composés ciblés (Morin et al. 2012). L'ensemble des deux membranes entre lesquelles se trouve la phase adsorbante se trouve maintenue par deux anneaux en acier inoxydable vissés l'un à l'autre. Les POCIS standards ont une surface d'échantillonnage maximale théorique de 45,8 cm^2 , contiennent 200mg de phase adsorbante (pour un rapport entre surface d'échantillonnage et masse de phase de 180 $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$) ont un diamètre interne de 5,4cm et un diamètre externe de 10cm.

L'accumulation des contaminants dans ce type d'échantillonneur est basée sur un principe de diffusion passive comme pour les échantillonneurs passifs déjà exposés. Ce mécanisme de diffusion dépend de plusieurs facteurs tels que : (1) la taille des molécules cibles pouvant traverser la membrane par rapport à la taille des pores de la membrane, (2) le coefficient de partition de chaque analyte k_{ow} , et (3) la différence de potentiel entre les deux milieux eau-phase réceptrice...

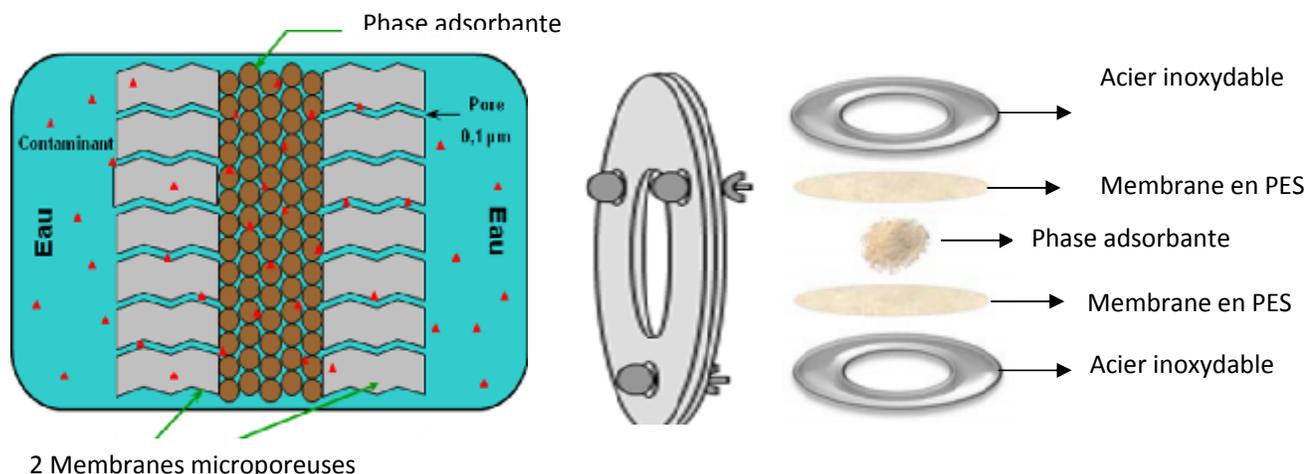


Figure 27: Conception du POCIS (Alvarez et al., 2004)

C'est un dispositif utilisé pour accumuler une diversité de composés organiques polaires ayant un $\log k_{ow}$ inférieur à 4 (Charlestra et al. 2012). Ces molécules peuvent être des hormones, des pesticides, des produits de soin corporel et des produits pharmaceutiques. C'est une technique d'échantillonnage intégrative, dont le temps de son exposition dans les milieux ne doit pas excéder la phase linéaire comme figuré dans le modèle d'Alvarez (1999b). Ces échantillonneurs permettent de déterminer les concentrations moyennes temporelles des composés présents dans le milieu sur plusieurs semaines à condition que la phase adsorbante soit neuve, n'ayant jamais accumulée des polluants (Vrana et al. 2005; Vrana et al. 2005a). Il peut également permettre de déceler un pic de pollution (pollution épisodique). Les POCIS peuvent aussi être considérés comme des bioindicateurs d'exposition. Ils conservent l'information chimique puisqu'ils permettent d'éviter les phénomènes de dépuraction et de métabolisation des contaminants, observés dans le cas de l'utilisation d'organismes biologiques. Enfin, suite à sa capacité de concentrer les molécules in-situ présentes à l'état de traces dans les milieux aquatiques, en réduisant ainsi les limites de quantification et les limites de détection (LOQ et LOD), les POCIS ont été choisis pour être couplés à des tests écotoxicologiques permettant ainsi d'évaluer la toxicité potentielle de mélanges de micropolluants organiques présents de manière intermittente et en concentration parfois trop faible (Alvarez 1999). Il a les avantages d'être très sensible à utilisation facile (Alvarez et al. 2005) et de pouvoir moduler sa capacité d'échantillonnage en changeant la phase réceptrice (Li et al. 2011) et les membranes (Kohoutek et al. 2010).

I.B.2.7.3- Configurations de POCIS

Différentes configurations de POCIS existent, ils diffèrent soit selon le type d'adsorbant qu'ils renferment, soit selon la nature de la membrane qui les constitue.

a- En fonction de la phase réceptrice

Deux types de phase ont été initialement développées (Vrana et al. 2005a).

POCIS pharmaceutique (POCIS-pharm) : Ce type de POCIS est considéré comme l'échantillonneur accumulant la plus large gamme des composés prévu initialement pour échantillonner les composés pharmaceutiques neutres, ioniques et ceux ayant de multiples groupes fonctionnels. Il possède une phase amphiphile de type Oasis HLB (Hydrophilic Lipophilic Balanced) copolymérique (poudre neutre) formé d'un monomère lipophile de divinylbenzène et d'un monomère hydrophile la N-vinylpyrrolidone (Li et al. 2011).

La sous-unité N-vinylpyrrolidone présente un site accepteur de la liaison d'hydrogène ce qui améliore l'adsorption des substances hydrophiles tandis que la sous-unité divinylbenzène promet une interaction spécifique avec les groupes aromatiques. Commercialement, le diamètre de pores dans ce type de phase est environ 80Å, le volume de pores total est de 1,3 cm³.g⁻¹, et le diamètre de particules est de 30µm ou 60µm en moyenne. Dias et al.,(2002) ont montré que cet adsorbant n'est pas compétitif avec de l'eau pour les interactions polaires (de type dipôle et liaisons hydrogène). Par comparaison avec d'autres types de phase comme la silice octadécylsiloxane et d'autres polymères poreux, l'Oasis HLB se caractérise par sa capacité à permettre de fortes interactions électroniques et une très grande capacité de rétention des composés polaires. La phase Oasis HLB est polyvalente et apte à l'échantillonnage d'une large gamme de composés.

POCIS générique (POCIS-pest) : Ce type de POCIS est prévu pour retenir la plupart des pesticides, des hormones naturelles et synthétiques et des composés organiques solubles dans l'eau (Mazzella et al. 2007; Li et al. 2011). Il possède une phase contenant un mélange de trois phases adsorbantes : 80 % d'une résine modifiée de polystyrène-divinylbenzène hydroxylée (Isolute ENV +) et 20 % d'un adsorbant carboné (Ambersorb 1500) dispersé sur un copolymère de styrène-divinylbenzène (S-X3 Bio-beads) généralement utilisé pour la chromatographie d'exclusion stérique.

Isolute ENV + est une troisième génération de résine polystyrène-divinylbenzène qui a été optimisée pour la rétention des analytes polaires solubles dans l'eau. Les adsorbants carbonés comme Ambersorb 1500 sont capables d'extraire une large gamme d'herbicides acides, neutres et basiques. Par contre, ces types d'adsorbants souffrent de problèmes d'adsorption irréversible. Pour surmonter ce problème, Alvarez et al., (2004), ont essayé la dispersion de fine granules d'Ambersorb1500 sur un gel de perméation de copolymère de styrène divinylbenzène comme S-X3 Bio-Beads (Alvarez 2004). Le S-X3 dispersée par Ambersorb1500 présentait les mêmes caractéristiques d'adsorption que la résine parent, tout en réduisant la charge totale en carbone. Selon les auteurs, le mélange de S-X3/A-1500 et Isolut ENV + s'est avéré plus efficace que les adsorbants individuels pour l'adsorption et la récupération des analytes en question. Les POCIS pour pesticides fournis par Exposermetre contiennent la résine Ambersorb 572 au lieu de la résine Ambersorb 1500. Cette substitution de la phase carbonée pourrait expliquer la relative perte de précision et d'efficacité pour l'extraction de substances chimiques polaires. En effet, les résines d'Ambersorb sont disponibles sous différentes polarités de surface (563 Ambersorb, 564, 572 et 1500). Ambersorb 1500 est le plus polaire et le plus adaptée pour la rétention de composés hydrophiles (Mazzella et al. 2007).

POCIS-MCX et POCIS-MAX: Ce type de POCIS est prévu pour retenir les composés ioniques. Ce sont des POCIS contenant un type de phase spécifique Oasis-MCX (chargé négativement) et Oasis-MAX (chargé positivement).

L'Oasis-MCX est utilisé pour l'échange des cations, considéré comme un adsorbant pour les composés basiques. L'avantage de cette phase est qu'il n'existe pas de groupement silanols qui compliquent le mode de rétention ou la méthode d'analyse. L'Oasis MAX (chargé positivement) est utilisé pour l'échange des anions, considéré comme un adsorbant pour les composés acides (Li et al. 2011). Les adsorbants MCX et MAX les plus utilisées sont ceux de Waters qui sont obtenus à partir des cartouches SPE Oasis MCX (6cc, 150mg) et Oasis MAX (6cc, 500mg) respectivement. Ce nouvel adsorbant polymérique de Waters est stable pour des pH allant de 0 à 14, ce qui permet leur développement simple et rapide. Les propriétés de divers types de phases utilisés dans POCIS sont présentées en annexe II.

b- En fonction de la membrane

Une barrière entre le milieu à analyser et la phase réceptrice doit exister pour éviter la perte de la phase réceptrice dans le milieu à analyser (Fig.28). Cette barrière se présente comme une simple membrane qui peut être de nature et de structure variés définissant par la suite la sélectivité du dispositif. Trois critères gèrent la capacité de la membrane à diffuser les contaminants du milieu à analyser vers la phase réceptrice : la taille de ses pores, son épaisseur et sa polarité. Par contre, le choix de la membrane n'influence pas seulement la sélectivité du dispositif mais aussi le taux d'échantillonnage associé à l'outil.

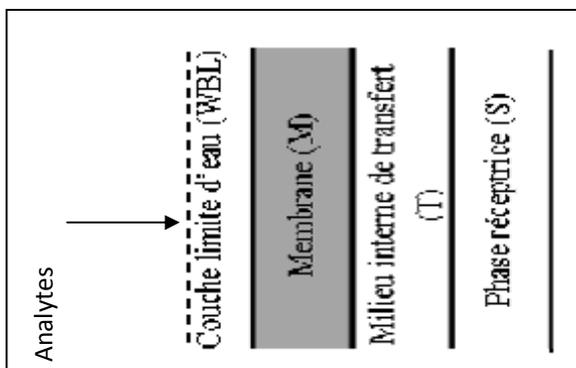


Figure 28: Profil du dispositif de l'échantillonneur passif montrant les barrières agissant sur le transfert d'analytes dans l'échantillonneur (Vrana et al., 2005b)

En se référant à la taille de ses pores, les particules, les colloïdes, et les organismes vivants (y compris des micro-organismes), avec des diamètres de section transversale plus grande que le diamètre des pores de la membrane sont exclus de manière sélective. En se référant à son épaisseur, la membrane peut induire une résistance au transfert d'analytes vers la phase réceptrice jouant ainsi un rôle majeur dans la cinétique d'accumulation des contaminants. Cette résistance peut être induite soit par l'épaisseur de la membrane soit par l'épaisseur de la couche limite statique d'eau. Dans le cas de molécules polaires traversant facilement la couche limite d'eau, il est usuel de dire que leur accumulation est contrôlée par la membrane;

dans ce cas l'impact des conditions hydrodynamiques sur la couche limite d'eau n'induit pas de différence significative sur la cinétique d'accumulation de ce type de polluant. D'autre part, la membrane peut accumuler les composés un certain temps avant d'atteindre la phase réceptrice provoquant une perturbation dans le chemin cinétique d'accumulation des composés dans l'échantillonneur passif. Cette perturbation est appelée « lag phase » ou « phase de latence » et illustrée figure 29. D'où, la nécessité de changer le type de membrane utilisé pour l'analyse de ce type de composés. En se référant à sa polarité, divers types de membranes polymériques sont commercialement disponibles: polyéthylène à basse densité (PEBD), polyfluorure de vinylidène (PVDF), cellulose régénérée, copolymère acrylique, nylon 66, polypropylène hydrophile et polyethersulfone (PES). Cette diversité permet de choisir le type le plus approprié pour l'accumulation des contaminants organiques polaires.

Parmi toutes les membranes commercialement disponibles pour les POCIS, les PEBD et PVDF de nature hydrophobe n'ont pas d'affinité suffisante aux composés polaires d'intérêt, la cellulose régénérée de nature hydrophile a été écartée en raison de sa biodégradabilité (Kingston et al. 2000; Alvarez 2004), le copolymère acrylique microporeux avec une taille de pores minimale de 0.2 μm laisse passer plus de composés non ciblés par comparaison avec la membrane en PES (Alvarez 2004), le nylon66 et le polypropylène hydrophile (PPH) n'ont pas été suffisamment résistants pour des expositions prolongées; la membrane en PPH devient très fragile et se déchire au moindre contact après 24h d'exposition dans un environnement modérément turbulent (Alvarez 2004). Seule la membrane en PES a permis d'obtenir une accumulation élevée des analytes, un biocolmatage superficiel minimal et une durabilité adéquate pour l'échantillonnage intégratif sur le long terme des composés organiques polaires (Alvarez 1999; Alvarez 2004). Les propriétés des différentes membranes commercialement disponibles sont présentées annexe III.

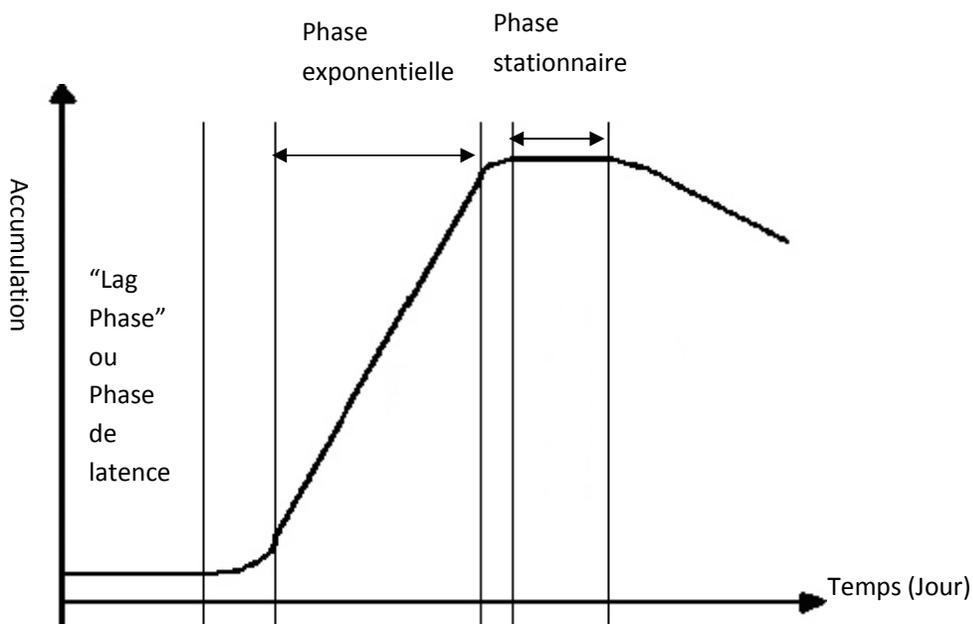


Figure 29: Les différentes phases d'accumulation dans l'échantillonneur passif

Pour les POCIS de type pharmaceutique contenant de phase adsorbante Oasis[®] HLB, la membrane en PES demeure toujours le choix le plus convenable puisque les valeurs de R_s générées sont significativement supérieures à ceux obtenues avec une membrane en Polysulphone (PS) pour les composés polaires (Zhang et al. 2008). Par contre, pour les composés non polaires, Kingston et al. (2000) ont mis en évidence que les échantillonneurs passifs avec des membranes en PES accumulent faiblement ce type de composés malgré leur grande affinité vis-à-vis de ces composés associé à un temps de latence (Kingston et al. 2000). Il correspond au temps nécessaire pour que les composés traversent la couche limite ainsi que la membrane, plus ou moins long en fonction de l'hydrophobicité des composés étudiés. Les composés ont une absorption biphasique dans la membrane en PES (Harman et al. 2008): ils passent à la fois à travers les pores remplis d'eau de la membrane et à travers le polymère (Alvarez et al. 2007). Ce temps de latence, τ_0 , est relié au transfert de masse global et est donc inversement proportionnel au taux d'échantillonnage (Eq.12) (Vrana et al. 2001). De ce fait, les paramètres environnementaux diminuant le R_s , augmentent le temps de latence d'un même composé. Ce temps de latence a été observé dans plusieurs études (Kingston et al. 2000; Alvarez et al. 2007; Harman et al. 2008; Shaw et Mueller 2009; Vermeirssen et al. 2009; Nyoni et al. 2011; Thomatou et al. 2011; Belles et al. 2014a).

I.B.2.7.4- Calibration de POCIS

Il est nécessaire de calibrer les POCIS avant leur exposition dans le milieu pour déterminer le taux d'échantillonnage « R_s » pour chaque composé ciblé dans des conditions opératoires contrôlées, ce qui permettra par la suite de remonter à la concentration moyennée (Time Weighted Average « TWA ») dans le milieu à partir de l'équation 9 (à condition que la cinétique d'accumulation demeure toujours dans le domaine linéaire du modèle d'alvarez 1999). La calibration des POCIS peut se faire en laboratoire ou même directement dans le site environnemental sélectionné pour l'étude « in-situ ».

c- Calibration en laboratoire :

Le principe de la calibration en laboratoire consiste en l'immersion du POCIS dans une enceinte contenant de l'eau dopée par les molécules cibles à une concentration bien connue. L'eau dopée dans le conteneur est renouvelée avec un débit fixe dès le début de la calibration afin de maintenir constantes les concentrations dans l'eau. Un outil d'agitation est utilisé pour agiter le milieu afin de se rapprocher des conditions du site environnemental sélectionné pour l'étude. Les durées d'exposition des POCIS varient de 7 à 56 jours à condition de rester dans le domaine linéaire d'accumulation des composés d'intérêt. Deux modèles de calibration en laboratoire sont réalisés, soit en flux statique soit en flux continu, se distinguant notamment par leurs tailles, les modes de renouvellement de l'eau et les outils d'agitation utilisés. L'annexe IV présente les majeures différences entre les deux systèmes, leurs avantages et leurs inconvénients.

d- Calibration in-situ

Le principe de la calibration in-situ consiste en l'immersion d'une cage en acier contenant un nombre de POCIS dans le site environnemental. Ce type de calibration est presque sans intervention humaine. La durée d'exposition est aux alentours de 14 jours et les POCIS sont prélevés successivement à des instants donnés. L'accumulation des composés est influencée par des facteurs environnementaux non contrôlés (température, biofouling, turbulence...). D'autres facteurs sont suggérés influençant l'accumulation des POCIS in-situ tel la profondeur des POCIS mais aucune relation linéaire entre le taux d'échantillonnage et la profondeur n'a été détectée (Alvarez et al. 2012). Cette calibration est nécessaire pour pouvoir comparer les taux d'échantillonnage des molécules cibles obtenus par des calibrations en laboratoire dans des conditions simulées pour être les plus proches possibles du site environnemental sélectionné pour l'étude et ceux obtenus par des calibrations in-situ dans des sites environnementaux réels. Rares sont les études proposant une calibration in-situ des POCIS pour les pesticides (Mazzella et al. 2010; Ibrahim et al. 2013a; Dalton et al. 2014).

Dans la littérature, les études menées sur la calibration des POCIS et sur l'optimisation des différents paramètres de calibration sont diverses (Alvarez 1999; Alvarez 2004; MacLeod et al. 2007; Togola et Budzinski 2007; Arditoglou et Voutsas 2008; Bueno et al. 2009). Les différents protocoles de calibration des POCIS en laboratoire relevés dans la littérature sont illustrés tableau 5.

I.B.2.7.5- Calcul du taux d'échantillonnage R_s

Le taux d'échantillonnage est un paramètre essentiel à déterminer afin d'évaluer la concentration moyenne en contaminants dans le milieu aquatique, d'où l'intérêt de la calibration des POCIS. Le calcul du taux d'échantillonnage peut se faire de différentes manières théoriques et expérimentales.

e- Calcul théorique du taux d'échantillonnage

Pour les composés dont l'accumulation dans la phase réceptrice des POCIS est contrôlée par la couche limite aqueuse à l'extérieur du dispositif, leur taux d'échantillonnage dépend alors du coefficient de diffusion du composé à travers cette couche limite d'eau (D_w), de l'épaisseur de cette couche (l_w) et de la surface exposée de l'échantillonneur (A) (Eq.12) (Alvarez 2004).

$$R_s = \left(\frac{D_w}{l_w} \right) * A \quad (\text{Eq.12})$$

Pour les composés dont l'accumulation dans la phase réceptrice des POCIS est contrôlée par la membrane, leur taux d'échantillonnage dépend alors du coefficient de diffusion du composé à travers la membrane (D_M), de l'épaisseur de cette membrane (l_M) et du coefficient de partition eau-membrane du composé étudié (K_{MW}) (Eq.13) (Alvarez 2004).

$$R_s = \left(\frac{D_M}{l_M} \right) * K_{MW} * A \quad (\text{Eq.13})$$

Mais, l'estimation avec précision de certains paramètres telle l'épaisseur de la couche limite d'eau est difficile. Ce qui rend les taux d'échantillonnage théoriques moins applicables que les taux déterminés expérimentalement obtenus par le suivi de la cinétique d'accumulation d'une molécule d'intérêt dans une calibration en laboratoire (Bartelt-Hunt et al. 2011).

f- Calcul expérimental du taux d'échantillonnage

Macleod et al., (2007) ont calculé les taux d'échantillonnage des pesticides, des produits pharmaceutiques ainsi que des hormones en ayant recours à la constante d'accumulation des analytes dans la phase réceptrice (k_u) (calculée expérimentalement) et au volume total du réservoir d'étalonnage en laboratoire (V_T) (Eq.14)

$$R_s = k_u * V_T \quad (\text{Eq.14})$$

L'accumulation des contaminants organiques au niveau de la phase solide du POCIS peut être décrite par une cinétique du premier ordre. Cette accumulation est supposée proportionnelle à la concentration dans l'eau C_w (ng.L^{-1}) alors que la désorption de ces mêmes composés est supposée proportionnelle à la concentration dans la phase solide C_{POCIS} (ng.g^{-1}) (Eq.15) (Togola et Budzinski 2007).

$$\frac{dC_{\text{POCIS}}}{dt} = k_u C_w - k_e C_{\text{POCIS}} \quad (\text{Eq.15})$$

Lors de la phase intégrative de cette cinétique du premier ordre, la désorption des analytes est supposée négligeable, d'où l'élimination du second terme de l'équation 16 (Eq.16).

$$\frac{dC_{\text{POCIS}}}{dt} = k_u C_w \quad (\text{Eq.16})$$

L'accumulation des analytes suit donc une cinétique d'ordre 0 (Eq.17) et k_u correspond à la pente à l'origine de la courbe C_f (L.g^{-1}) en fonction du temps (Figure 30).

$$C_{\text{POCIS}} = C_w k_u t \quad (\text{Eq.17})$$

Après avoir trouvé la constante d'absorption k_u et connaissant la masse d'adsorbant dans POCIS « M_{phase} », le taux d'échantillonnage R_s peut être finalement calculé (Eq.18).

$$R_s = k_u * M_{\text{phase}} \quad (\text{Eq.18})$$

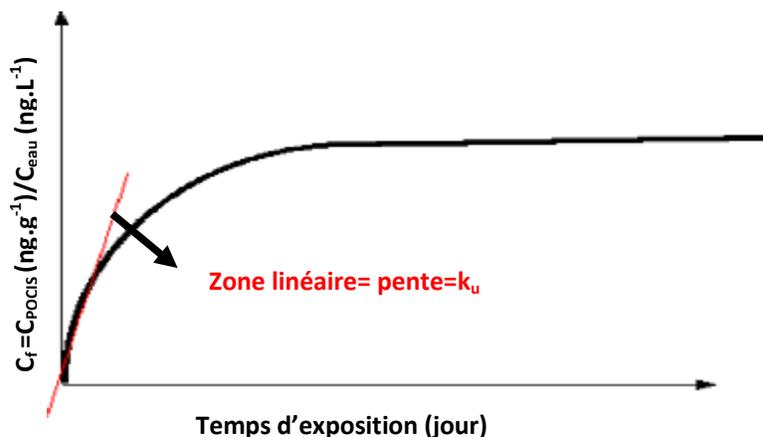


Figure 30: Allure cinétique du facteur de concentration C_f ($L.g^{-1}$)

L'étalonnage des POCIS selon les conditions maîtrisées du laboratoire fournit des informations sur le fonctionnement et le domaine d'application de ces dispositifs. Toutefois, les taux d'échantillonnage R_s qui en découlent ne peuvent être directement appliqués lors d'études in-situ. En effet, les conditions environnementales rencontrées sur le terrain, notamment la vitesse du courant, peuvent fortement affecter les taux d'échantillonnage. Il en résulte souvent une surestimation ou une sous-estimation assez importante des concentrations intégrées réelles lorsque les vitesses de courant qui ont été appliquées lors de l'étalonnage et celles observées in-situ diffèrent fortement (Petty et al. 2000; Vrana et al. 2006). De ce fait, il est nécessaire de corriger ces valeurs R_s soit a) en utilisant des composés PRC ou b) en accomplissant l'étalonnage in-situ.

Tableau 4: Protocoles de calibration en laboratoire et in-situ des POCIS d'après la littérature

Références	System	Enceinte	Concentration dans l'eau	Type de l'eau	T °C	Durée d'exposition (jours)	Répétabilité	Agitation	Renouvel. de l'eau	Molécules désirées	Analyse
Alvarez et al., 2004	Flux statique	Bécher 1L	5ug de chaque composé testé	Robinet	27	56	Triplikat	Agitateur magnétique (barreau aimanté)	Journalière	Pesticides, produit pharmaceutique	HPLC-DAD et LC-electrospray/ion trap mass spectrometry
					32			Sans agitation	2 fois par semaine		
Mazella et al., 2007	Flux continu	Aquarium 80L	1-2 µg.L ⁻¹	robinet (pH ≈7.3)	17	21	Duplicat	Pompe péristaltique (2-3 cm.s ⁻¹)	---	Herbicides	HPLC-DAD
Alvarez et al., 2007	Flux statique	Aquarium 8L	10 µg.L ⁻¹	Douce	---	5	---	Agitateur magnétique	Journalière	Pesticides	LC-MS et GC-MS
Bueno et al., 2009	Flux statique	Bécher 2L	5 µg.L ⁻¹	Mer	21	7	Triplikat	Agitateur magnétique (barreau aimanté)	Journalière	Pesticides, antibiotiques	LC-QLIT-MS
Mazella et al., 2010	In-situ	In-situ	---	Rivière	---	22	Duplicat	---	---	Herbicides	LC-ESI-MS/MS
Lissalde et al., 2011	Flux continu	Aquarium 80L	1 mg.L ⁻¹	robinet (pH ≈7.3)	17	24	Triplikat	Pompe péristaltique	---	Pesticides	LC-ESI-MS/MS
Charlestra et al., 2012	Flux statique quiescent	Bécher 1L	10 ug.L ⁻¹	rivière synthétisée	20	21	Triplikat	Sans agitation	---	Pesticides	GC-MS
	Flux statique agité	Bécher 1L	10 ug.L ⁻¹	rivière synthétisée	20	21	Duplicat	Agitateur magnétique (barreau aimanté)	Journalière		
				rivière filtrée							
Flux continu	Aquarium 38L	10 ug.L ⁻¹	robinet	20	21	Triplikat	Pale rotative (40 rpm)	≈19L/jour (différents débits de l'eau 0.16 and 2 L/h)			
Ibrahim et al., 2013	In-situ	In-situ	---	rivière	5à10	21	Duplicat	2.6 cm.s ⁻¹	---	Pesticides polaires et métabolites	LC-MS/MS

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Morin et al., 2013	Flux continu	Aquarium 50L	3 ug.L ⁻¹	robinet	Ther. à 20	28	Triplicat	Pompe immergée (10cm.s ⁻¹)	35% du volume total de l'eau /jour	Pesticides, alkylphenols, hormones et produits pharmaceutiques	LC-MS/MS
Dalton et al., 2014	In-situ	---	---	rivière	12.73	28	Triplicat	21 cm.s ⁻¹	---	Atrazine	LC-MS/MS
					23.73		Triplicat	4.5 cm.s ⁻¹			
Dicarro et al., 2014	Flux continu recirculé	Volume total du système 7L	0.2 ng.mL ⁻¹ 1.0 ng.mL ⁻¹	robinet	18	4	Duplicat	POCIS sont placés parallèlement à la vitesse d'écoulement	Journalière (différents débits de l'eau 200, 500, 1000 ou 1500 L/h, pour chaque concentration 4 débits de l'eau)	Pesticides, drogues et composés perfluorés	LC-MS/MS

Renouvel. : Renouvellement ; Ther.: Thermostaté

g- Rs en utilisant l'approche PRC

Afin de corriger les variations induites par les conditions environnementales, on utilise un ou plusieurs composés de référence et de performance (PRC) que l'on introduit à l'intérieur de la phase réceptrice de l'échantillonneur passif avant son immersion (Booij et al. 2002; Huckins et al. 2002). Les PRC sont des composés non interférents et absents du milieu (molécules deutérées ou marquées au carbone 13). La désorption du PRC de la phase réceptrice de l'échantillonneur passif durant la période d'exposition permet l'estimation de la constante d'élimination correspondante (k_e). D'après les travaux de Petty et al., (2000), après avoir déterminé pour un PRC donné sa constante de désorption en laboratoire ($k_{e \text{ lab}}$) et celle du terrain ($k_{e \text{ in-situ}}$), nous pouvons apporter pour chaque analyte un nouveau terme du taux d'échantillonnage dit corrigé ($R_{s(\text{corr})}$) (Petty et al. 2000; Mazzella et al. 2007) (Eq.19).

$$R_{s(\text{corr})} = \left(\frac{k_{e \text{ in-situ}}}{k_{e \text{ lab}}} \right) * R_{s \text{ lab}} \quad (\text{Eq. 19})$$

Si le PRC est convenablement choisi, alors $R_{s(\text{corr})}$ sera très proche du taux d'échantillonnage réel $R_{s \text{ in-situ}}$. Lorsque les $R_{s(\text{corr})}$ sont connus, l'équation 9 sera réarrangée pour estimer les concentrations moyennes réelles (Eq.20) (Mazzella et al. 2007)

$$\bar{C}_w = \frac{C_{\text{POCIS}} * M_{\text{POCIS}}}{R_{s(\text{corr})} * t} \quad (\text{Eq.20})$$

La désorption du PRC de la phase accumulatrice doit être quantifiable durant toute la durée d'exposition du POCIS ; d'où l'importance du choix de ce composé pour garantir que l'interaction qui se base sur le phénomène d'adsorption entre ce composé et la phase réceptrice persiste toujours.

A cet effet, pour que le PRC puisse accomplir son rôle, des conditions d'échanges isotropes entre la phase réceptrice du l'échantillonneur et le milieu aquatique doivent exister. Cet échange isotropique signifie que les mécanismes d'interaction entre une molécule et la phase réceptrice de l'échantillonneur lors d'accumulation est identique à ceux lors de son élimination de la phase réceptrice. Dans le cas de ces échanges isotropes, la désorption du PRC suit une loi cinétique d'ordre 1 (Eq.21).

$$\frac{dC_{\text{POCIS}}}{dt} = -k_e C_{\text{POCIS}} \quad (\text{Eq. 21})$$

Une fois ces conditions sont vérifiées pour un composé donné, celui-ci peut alors être utilisé en tant que PRC pour corriger les R_s déterminés en laboratoire et permet de calculer les $R_{s \text{ in-situ}}$ spécifiques aux conditions d'exposition en déterminant sa constante d'élimination $k_{e \text{ PRC}}$ (Eq.22).

$$K_{e \text{ PRC}} = \frac{\ln(C_{\text{PRCO}}/C_{\text{PRC}(t)})}{t} \quad (\text{Eq.22})$$

Mais, le fait de trouver des composés qui satisfassent les conditions isotropiques et qui puissent se désorber facilement et de façon significative de la phase réceptrice de l'échantillonneur passif lors de son exposition in-situ représente une difficulté majeure et surtout pour les molécules hydrophiles.

Pour l'étude des molécules hydrophobes ($\log K_{ow} > 4$), l'approche PRC est très bien développée et facilement applicable puisque les phases réceptrices utilisées dans les différents outils d'échantillonnage tels que le SPMD (Huckins et al. 2002; Huckins 2006), Chemcatcher apolaire (Vrana et al. 2005b; Vrana et al. 2006) font appel à des mécanismes de partage favorisant ainsi les conditions d'échanges isotropes entre l'échantillonneur et l'eau. Par contre, pour les molécules hydrophiles étudiées par POCIS, l'approche PRC est moins développée. La Déisopropylatrazine d5 (DIA-d5) a été la molécule qui a démontrée dans de nombreuses études son fort potentiel PRC malgré que la phase HLB utilisée fait appel à des mécanismes d'adsorption (Mazzella et al. 2007; Belles 2012).

La recherche des molécules à fort potentiel PRC pour l'étude des molécules hydrophiles par POCIS demeure le sujet de nombreuses études et l'application PRC pour les POCIS n'est pas encore opérationnelle pour être retenue en tant qu'outil de surveillance. D'où l'introduction de la méthode in-situ pour la détermination des taux d'échantillonnages (R_s in-situ) sans la nécessité de ces molécules PRC.

h- R_s obtenus par étalonnage in-situ

Dans la calibration in-situ, les POCIS seront déposés dans les milieux aquatiques où l'agitation, la température, les paramètres physico-chimiques, le biofouling et les concentrations des micropolluants sont des paramètres non contrôlables. L'avantage des R_s in-situ, est que les composés PRC ne sont plus nécessaires. En effet, in-situ les valeurs R_s sont fiables et constantes pour un site spécifique si les paramètres de l'environnement ne varient pas trop au cours de l'étalonnage et par la suite lors des expositions. Ainsi, si le POCIS est immergé dans un site donné et si les paramètres environnementaux sont proches de ceux observés au cours de l'étalonnage in-situ réalisé sur le même site, les POCIS peuvent fournir des concentrations TWA précises. Cependant, cette calibration in-situ est coûteuse et fastidieuse si on effectue un étalonnage in-situ pour chaque site étudié et chaque date d'échantillonnage. Ainsi, il pourrait être intéressant de déterminer une valeur R_s in-situ moyenne avec la variabilité associée, en fonction des différents sites et des différentes conditions environnementales. A ce jour, il n'existe pas de données publiées sur la variabilité des R_s in-situ liée à des paramètres environnementaux (par exemple, le débit d'eau et la température). Donc en appliquant cette stratégie, il est nécessaire de déterminer les valeurs R_s in-situ avec la variabilité associée pour chaque campagne de terrain. À ce jour, très peu de valeurs de R_s in-situ pour les pesticides ont été publiées (Mazzella et al. 2010; Ibrahim et al. 2013a; Dalton et al. 2014) (Tableau 5).

I.B.2.7.6- Facteurs influençant l'échantillonnage

La technique de l'échantillonnage passif est basée sur le flux libre des molécules du milieu échantillonné vers un milieu récepteur. Elle ne nécessite aucune source d'énergie extérieure mais dépend de différentes forces et différents paramètres. L'exposition directe des échantillonneurs passifs dans les milieux aquatiques, les rendent sensibles aux variations des conditions environnementales existantes. Ces conditions ont donc une influence non-négligeable sur la capacité d'accumulation d'un échantillonneur passif et sur les taux d'échantillonnage (R_s). Les paramètres influençant l'échantillonnage passif sont principalement les conditions hydrodynamiques du milieu d'exposition, la température de l'eau, le biofouling et les propriétés chimiques de l'eau (pH, salinité et matière organique dissoute). En plus de ces conditions environnementales, la surface exposée, la position de l'échantillonneur et la masse d'adsorbant représentent aussi des facteurs liés aux dispositifs censés influencer l'accumulation par les POCIS.

1.B.2.7.6.1- Facteurs liés au dispositif

a- Surface exposée de l'échantillonneur

La cinétique d'accumulation des analytes du milieu aqueux dans l'échantillonneur passif est censée dépendre de la taille de l'outil et plus particulièrement de sa surface exposée. Les premiers POCIS ont été fabriqués avec une surface d'échange de 18cm^2 et une masse d'adsorbant de 100mg, soit une surface d'échange par masse d'adsorbant de $180\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ (Alvarez et al. 2004). Des membranes et des anneaux plus larges ont ensuite été utilisés pour augmenter la surface d'échange (41cm^2) tout en gardant le même rapport de surface par masse d'adsorbant, en augmentant la masse d'adsorbant à 200mg (Alvarez et al. 2005).

Selon le modèle théorique de l'échantillonnage passif, le taux d'échantillonnage est linéairement proportionnel à la surface exposée de l'échantillonneur (Eq.8). Plus la surface exposée de l'échantillonneur dans le milieu aquatique est grande, plus les analytes sont de plus en plus accumulés, ce qui en augmente ainsi leur taux d'échantillonnage à condition que la phase réceptrice sera étalée sur toute la surface d'exposition (Huckins et al. 2002). De façon conventionnelle, les POCIS présentent un diamètre de membrane exposée de 5,4cm, soit une surface totale d'exposition de $45,8\text{cm}^2$ et contiennent 200mg de phase adsorbante équivalent à une surface totale d'exposition par masse d'adsorbant de $229\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$.

L'influence de la surface exposée a été observée pour les POCIS en ce qui concerne les produits pharmaceutiques (Zhang et al. 2008) et les herbicides polaires et acides (Fauvelle et al. 2014).

b- Position de l'échantillonneur

Dans le but de comprendre et d'explorer les facteurs régissant la cinétique d'accumulation des analytes dans la phase réceptrice du POCIS, des études sur la position de l'échantillonneur dans le milieu aquatique sur les taux d'échantillonnage des analytes en question ont été menées. Ce facteur semble ne pas affecter le taux d'échantillonnage dans

certaines études mais dans d'autres, il semble affecter la cinétique d'accumulation sans avoir une influence significative sur le taux d'échantillonnage (Lissalde et al. 2014).

L'influence de la position de l'échantillonneur a été observée pour l'échantillonnage de pesticides et leurs métabolites (Zhang et al. 2008) et de perturbateurs endocriniens par des POCIS (Fauvelle et al. 2014).

c- Masse d'adsorbant

Le fait que la surface d'exposition affecte l'accumulation par POCIS, implique que la masse d'adsorbant que contient ce dispositif devrait avoir le même impact sur cette accumulation. Mais des études ont montré l'effet négligeable de ce facteur sur les taux d'échantillonnage déterminés en laboratoire. Par contre, dans d'autres études portant sur l'accumulation d'herbicides polaires et acides par des POCIS, l'augmentation de la masse d'adsorbant de 200 mg à 600 mg a générée des valeurs Rs plus élevées, d'où l'effet de la masse d'adsorbant a été pris en considération (Fauvelle et al. 2014).

d- Nature de cage

Le fait que l'immersion de la cage dans les milieux aquatiques peut entraîner la formation d'un voile biologique suivi par le développement de bio salissures de nature très variée (bactéries, algues, annélides, mollusques,...), ce qui bloque les trous de la cage et empêche ainsi le transfert des composés du milieu aquatique vers la phase réceptrice interne de l'échantillonneur passif.

D'où l'essai des matériaux anti-fouling par Gonzalez et al., (2012) tel que le cuivre connu depuis l'antiquité par ses propriétés anti-fouling (Gonzalez et al. 2012). Des cages, supports de disques et disques POCIS ont été fabriqués en cuivre. Les résultats ont mis en évidence que l'utilisation du cuivre comme matériau constitutif des systèmes POCIS recule le délai d'apparition du fouling par contre c'est la nature des disques qui réduit cet effet plutôt que la nature des cages. Avec des disques en cuivre, les taux d'échantillonnages des pesticides se trouvent plus élevés qu'en inox alors que la nature des cages semble avoir relativement peu d'importance.

I.B.2.7.6.2- Facteurs liés à l'environnement

e- Effets de la turbulence

Dans certains contextes particuliers, l'augmentation des turbulences et de la vitesse de l'eau aux abords de la surface d'échange de l'échantillonneur, réduit l'épaisseur de l'interface eau-membrane/eau- phase réceptrice qui forme une première couche de diffusion des composés vers la phase réceptrice. La réduction de cette couche de diffusion permet aux analytes de se diriger rapidement vers la phase réceptrice en augmentant ainsi le taux d'échantillonnage de ces analytes (Vrana et al. 2006). Une augmentation des taux d'échantillonnage en raison d'une augmentation des débits d'eau ou de turbulences est due au contrôle qu'exerce la couche limite d'eau sur la diffusion des analytes dans les échantillonneurs passifs (Booij et al. 1998; Huckins et al. 1999; Vrana et al. 2006). Mais ce contrôle se trouve dépendant de l'hydrophobicité des analytes (Li et al. 2010). La réduction de l'épaisseur de la couche limite

d'eau favorise le transfert des molécules hydrophobes augmentant ainsi leur transfert de masse (Vermeirssen et al. 2012). Par contre, pour les molécules hydrophiles dont la résistance au transfert de masse n'est contrôlée que par la membrane puisqu'ils traversent facilement la couche limite d'eau (quelque soit son épaisseur), dans ce cas l'effet de la turbulence est supposé négligeable. En outre, les études ont montré que la turbulence augmente les constantes de désorption des composés PRC utilisés (Lissalde et al. 2014).

Une forte turbulence peut soit induire l'augmentation rapide du phénomène d'adsorption des analytes du milieu en raccourcissant la phase linéaire du chemin cinétique, soit affecter la diffusion des analytes sur cette phase absorbante en endommageant cette dernière (si la turbulence est très forte affectant la surface de l'eau la plus proche de la surface de la phase réceptrice) (Gunold et al. 2008), diminuant ainsi le taux d'échantillonnage des analytes en question. Le dispositif avec de larges rebords est peu impacté par les variations de courants puisque quelles que soient les conditions hydrodynamiques, l'épaisseur de la couche statique d'eau fluctue peu au regard de l'épaisseur totale du dispositif. Dans ce contexte, le design de l'outil représente un paramètre majeur, contrôlant l'impact de ce facteur environnemental (Górecki et Namieśnik 2002).

L'influence de la turbulence a été observée pour les POCIS en ce qui concerne les pesticides (Tableau 7) (Gunold et al. 2008; Charlestra et al. 2012; Lissalde et al. 2014).

f- Effets de la température

La température représente un des facteurs importants affectant l'accumulation dans un échantillonneur passif. Une augmentation de la température de l'eau, diminue la viscosité de l'eau et augmente le coefficient de diffusion, expliquant l'effet non négligeable de la température sur la diffusion passive des composés dans un échantillonneur (Booij et al. 2003; El Bakouri et al. 2008).

En outre, l'augmentation de la température favorise la diffusion des composés aussi bien dans la couche limite d'eau que dans l'échantillonneur lui-même et affecte les propriétés thermodynamiques telles que les coefficients de partage échantillonneur-eau (Huckins et al. 2002). Une relation entre la température et le taux d'échantillonnage est décrite (Equation d'Arrhenius) :

$$\ln R_s = \ln A - \frac{\Delta E_a}{R * T}$$

Avec R : constante des gaz parfaits (valeur usuelle $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$), E_a : énergie d'activation d'Arrhenius donnée en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A : facteur pré-exponentiel (appelé aussi facteur de fréquence) tenant compte de la fréquence des collisions et des effets stériques.

Le facteur de température n'affecte pas seulement le taux d'échantillonnage mais il est déterminant dans le cadre de la durée d'exposition du dispositif (Vrobley et Hyde 1997) et augmente les constantes de désorption des PRC utilisés (Dalton et al. 2014). Cet effet est semblable à celui de la turbulence. En faisant une calibration en laboratoire, il est très intéressant de prendre en compte le facteur de la température de la salle et de l'eau dans le

réservoir dans laquelle s'effectue la calibration pour éviter toute élévation de T° et toute évaporation de l'eau des réservoirs qui pourra avoir lieu lors de la calibration. Cette condition s'applique aussi sur les sites et lors de la calibration in-situ, d'où l'importance de la température comme facteur environnemental sur le taux d'échantillonnage.

L'influence de la température a été observée pour les POCIS en ce qui concerne l'atrazine (Dalton et al. 2014) ainsi que les composés pharmaceutiques (Togola et Budzinski 2007).

g- Effets du biofouling

Les surfaces de la membrane absorbante immergée dans l'eau peuvent facilement être colonisées par des bactéries, formant une couche de biofilm (surtout en milieu chaud). Cette couche représente la seconde barrière que les analytes doivent franchir dans le modèle théorique des échantillonneurs passifs (Richardson et al. 2002). L'épaisseur de ce biofilm ralentit le phénomène de diffusion des analytes vers la phase réceptrice en bloquant les pores de la membrane du POCIS, diminuant par conséquent l'accumulation des analytes ainsi que leur taux d'échantillonnage. Ces organismes peuvent endommager la surface de la membrane si cette dernière est formée de matières dégradables. Les échantillonneurs sans membrane ne souffrent pas de cet effet biofouling (Alvarez et al. 2004; Schäfer et al. 2008). Ce problème se trouve réduit en utilisant des matériaux appropriés comme le PES et le polycarbonate au lieu de LDPE et de cellulose reconstituée qui sont de bons supports pour les micro-organismes (Alvarez et al. 2004). Ceci fait que les POCIS et les Chemcatcher sont moins sujets au biofouling que les SPMD (Booij et al. 2006; Kohoutek et al. 2010).

Ce facteur de biofouling se trouve affecté par d'autres paramètres tels que: la température, la turbulence et l'hydrophobicité. L'augmentation de la température fait augmenter la croissance microbienne et par suite le biofouling alors que l'augmentation de la turbulence réduit cet effet. Concernant l'hydrophobicité, cette couche de biofilm affecte plus les molécules hydrophobes que les hydrophiles puisque la couche de biofilm formée peut être considérée comme une couche dans laquelle sont dispersés les composés organiques hydrophobes et ces derniers seront donc plus impactés que les composés hydrophiles (Richardson et al. 2002).

L'influence du biofouling a été observée pour les POCIS en relation avec des produits pharmaceutiques, des produits de soin personnel (MacLeod et al. 2007; Bailly et al. 2013) et des pesticides (Lissalde et al. 2014) (Tableau 7).

h- Effets de la salinité

L'effet de salinité est l'un des facteurs environnementaux suggéré affectant le taux d'échantillonnage des analytes par échantillonnage passif. L'augmentation de la salinité diminue la solubilité dans l'eau des composés organiques et augmente le partage des composés neutres vers la phase non aqueuse (Togola et Budzinski 2007; Zhang et al. 2008). Ce phénomène nommé « salting out effect » augmente avec la taille des molécules ciblées et diminue avec leur polarité (Endo et al. 2011). L'augmentation de la salinité favorise donc l'adsorption des analytes sur la phase adsorbante (Harman et al. 2012). Cependant, il n'a été

noté d'effet significatif de la salinité sur l'accumulation de la totalité des analytes en question. Par contre, l'effet de ce facteur est spécifique aux groupements chimiques qui le constitue (Morin et al. 2012; Bayen et al. 2014). L'effet se trouve plus marqué pour les produits basiques que pour les produits acides (Togola et Budzinski 2007). La faible influence de ce facteur rend le POCIS applicable à de nombreux types d'eaux naturelles, comme l'eau douce, l'eau de mer ou l'eau d'estuaire (Zhang et al. 2008; Belles 2012).

L'influence de la salinité a été observée pour POCIS concernant les hormones, les plastifiants et les produits pharmaceutiques (Togola et Budzinski 2007; Zhang et al. 2008; Bayen et al. 2014) et concernant les pesticides et les produits pharmaceutiques (Belles 2012) (Tableau 7).

i- Effets des matières organiques dissoutes (MOD)

Dans les environnements aquatiques, la bio-disponibilité des contaminants organiques est fortement influencée par les caractéristiques du milieu, notamment par la matière organique dissoute (MOD). Généralement, cette fraction dissoute peut s'associer avec les contaminants de type hydrophobe pour former des complexes, d'où la réduction de la bio-disponibilité des polluants car ces complexes sont trop volumineux pour pouvoir traverser les membranes biologiques (seule la fraction libre dissoute est alors disponible). Mais dans certains cas, lorsque le complexe possède une taille suffisamment petite, une augmentation de la bio-disponibilité par un effet de solubilisation aura lieu (Haitzer et al. 1999; Gourlay et al. 2003). La bio-disponibilité dépend donc, de l'affinité du polluant pour la MOD mais aussi de la taille du complexe formé. Cette hypothèse s'applique aussi sur les échantillonneurs passifs. En effet, pour les composés hydrophobes, les matières organiques dissoutes (MOD) réduisent leur disponibilité dans l'environnement aquatique en réduisant donc leur adsorption par les échantillonneurs passifs et leur taux d'échantillonnage. Alors que, pour les composés hydrophiles, l'augmentation de la concentration en matière organique dissoute ne semble pas montrer d'effet significatif sur les taux d'échantillonnage (Li et al. 2011).

L'influence de la matière organique dissoute a été observée pour des POCIS en ce qui concerne des pesticides (Charlestra et al. 2012), des produits pharmaceutiques et des perturbateurs endocriniens (Li et al. 2011).

j- Effets du pH

Les molécules organiques peuvent présenter des groupes fonctionnels ionisables (pK_a) et de ce fait, le comportement de la molécule peut varier avec le pH du milieu et entraîner une modification du R_s . Pour les molécules à caractère acide ($pK_a < 5$), l'augmentation de pH diminue les R_s . Par contre, l'effet est quasiment l'inverse pour les molécules à caractère basique. Pour les composés neutres et ceux ayant un $pK_a > 10$, le pH ne semble pas montrer d'effet significatif sur les taux d'échantillonnage (Li et al. 2011; Belles 2012). Les composés neutres franchissent plus facilement la membrane du POCIS. De là, la forme neutre est mieux retenue sur la phase adsorbante HLB que les formes ionisées.

L'effet du pH dépend donc des caractéristiques physico-chimiques des analytes en question. Dans le cas de molécules ionisables, le pH du milieu doit être suivi et contrôlé afin

d'optimiser l'accumulation des composés dans la phase réceptrice. La nature de la phase réceptrice représente donc un paramètre majeur à considérer dans cette optimisation.

L'influence du pH a été observée pour des POCIS en ce qui concerne les produits pharmaceutiques et les perturbateurs endocriniens (Li et al. 2011) et en ce qui concerne les pesticides et les produits pharmaceutiques (Belles 2012) (Tableau 7).

Les effets de tous ces paramètres sur les taux d'échantillonnage des contaminants organiques ont été discutés dans des publications diverses dans le but d'expliquer les phénomènes et les facteurs qui régissent le processus d'accumulation par POCIS. Le tableau 7 illustre la plupart de ces travaux en se référant au travail fait par Harman et al., 2012 (Tableau 7).

Tableau 5: Etude des facteurs affectant les taux d'échantillonnage (lié au dispositif et à l'environnement)

Facteur lié	Paramètre	Référence	Description	Molécules étudiées	Résultats
au dispositif	Masse d'adsorbant (mg)	(Fauvelle et al. 2014)	200 et 600	Herbicides polaires et acides	Masse de l'adsorbant n'affecte pas les R_s
	Position de l'échantillonneur	(Lissalde et al. 2014)	horizontale et verticale	Pesticides et métabolites	La position de l'échantillonneur n'affecte pas les R_s
		(Vallejo et al. 2013)		Pert. Endoc.	La position de l'échantillonneur n'affecte pas les R_s mais la position verticale présente l'accumulation la plus élevée
	Surface d'exposition (cm ²)	(Fauvelle et al. 2014)	3.1 et 46	Herbicides polaires et acides	R_s augmente avec la surface d'exposition ($R_s 46 > R_s 3.1$)
		(Zhang et al. 2008)	5.72, 11.33 et 22.89	Pdts. pharma.	R_s augmente avec la surface d'exposition ($R_s 22.89 > R_s 11.33 > R_s 5.72$)
à l'environnement	Concentration d'analyte (ug/L)	(Togola et Budzinski 2007)	0.5 et 5	Pdts. pharma.	La concentration en analytes n'affecte pas les R_s
	Turbulence (cm/s)	(Belles 2012)	Système agité et quasi-statique	Pesticides	La turbulence n'affecte pas fortement les R_s
		(Di Carro et al. 2014)	2 et 15.3	Pesticides, pdts. pharma. et composés perfluorés	La turbulence n'affecte pas les R_s
		(Dalton et al. 2014)	0.6 et 59	Atrazine	
		(Lissalde et al. 2014)	0 à 8	Pesticides et métabolites	R_s augmente significativement avec la turbulence
		(Bailly <i>et al.</i> , 2013)	11 et 29	Pdts. pharma.	

Chapitre I : Synthèse bibliographique

		(Charlestra et al. 2012)	sans et avec agitation	Pesticides	
		(Li et al. 2010)	entre 2.6 et 37	Pdts. pharma., pdts. soin pers. et pert. endoc.	
		(Li et al. 2010)	sans et faiblement agité	Pdts. pharma., pdts. soin pers. et pert. endoc.	
		(Kohoutek et al. 2010)	sans et avec agitation	Toxines naturelles	
		(MacLeod et al. 2007)	sans et avec agitation	Pdts. pharma., et pdts. soin pers.	
		(Alvarez <i>et al.</i> , 2004)	sans et avec agitation	Pesticides et pdts. Pharma.	
	Température (°C)	(Dalton et al. 2014)	9.37 et 26.44	Atrazine	R _s augmente significativement avec la température
		(Bailly <i>et al.</i> , 2013)	15 et 25	Pdts. pharma.	
		(Rujiralai et al. 2011)	5 et 25	Pdts. pharma., pdts. soin pers. et pert. endoc.	
		(Li et al. 2010)	5, 15 et 25	Pdts. pharma., pdts. soin pers. et pert. endoc.	
		(Togola et Budzinski 2007)	5 et 21	Pdts. pharma.	
		(Matthiessen et al. 2006)	10 et 20	Hormone	
Salinité (PSU)	(Belles 2012)	0, 15 et 35	Pesticides et pdts. Pharma.	La salinité n'affecte pas les R _s sauf pour les molécules hydrophobes	
	(Zhang et al. 2008)	0 à 35	Pdts. pharma.	La salinité n'affecte pas significativement les R _s	

Chapitre I : Synthèse bibliographique

	(Togola et Budzinski 2007)	0 et 35	Pdts. pharma.	Résultats varient en fonction des groupes fonctionnels acides ou basiques des molécules étudiées
pH	(Belles 2012)	5, 7 et 10	Pesticides et pdts. Pharma.	Pour les produits acides, R_s diminue avec le pH Pour les produits non dissociables, le pH n'affecte pas les R_s
	(Dalton et al. 2014)	7.7 et 8.45	Atrazine	Le pH n'affecte pas les R_s
	(Li et al. 2011)	3, 7 et 9	Pdts. pharma., pdts. soin pers. et pert. endoc.	Pour les produits basiques, R_s augmente avec le pH Pour les produits acides, R_s diminue avec le pH
Fouling	(Lissalde et al. 2014)	apparition de biofouling sur les membranes	Pesticides et métabolites	Le biofouling n'affecte pas assez les R_s
	(Bailly <i>et al.</i> , 2013)	eau de robinet et eau usée	Pdts. pharma.	R_s diminue avec le biofouling ($R_{seau\ de\ robinet} > R_s\ eau\ usée < 2\ fold$)
	(Alvarez <i>et al.</i> , 2004)	apparition de biofouling sur les membranes	Pesticides, pdts. pharma., pdts. soin pers.	R_s diminue avec le biofouling
Matières organiques dissoutes (mg/L)	(Charlestra et al. 2012)	0.1 à 5	Pesticides	Les matières organiques dissoutes n'affectent pas les R_s
	(Li et al. 2011)	3 à 5	Pdts. pharma., pdts. soin pers. et pert. endoc.	

Pdts. Pharma. : Produits pharmaceutiques ; pdts. Soins pers. : produits de soins personnels ; pert. Endoc. : Perturbateurs endocriniens ;

Conclusion bibliographique

Les milieux aquatiques représentent la destination finale de tout type de contaminant dispersé dans l'environnement. La surveillance des milieux aquatiques apparaît dès lors comme une priorité afin de pouvoir tracer les contaminations et préserver ces ressources naturelles qui constituent l'une des premières richesses des différents pays du monde dont le Liban aux ressources aquatiques rares.

La revue bibliographique présentée dans ce premier chapitre fait ressortir les points suivants :

✓ Les pesticides sont des contaminants majeurs qui envahissent ces ressources naturelles. L'existence de différentes familles et classes chimiques des pesticides est à la base d'une grande variété de leurs propriétés physico-chimiques. La toxicité qu'engendre ce type de polluants à court et à long terme fait de leurs études un sujet qui mérite d'être approfondi afin d'au moins limiter leurs effets néfastes sur l'environnement et sur notre santé. Mais, pour pouvoir procéder dans l'amélioration de la qualité des milieux aquatiques, l'évaluation de la contribution à la contamination globale des eaux par ces pesticides semble nécessaire.

✓ Alors que, l'évaluation de cette contribution à la contamination globale des eaux par l'échantillonnage actif paraît insuffisante en raison de la nécessité d'une fréquence élevée d'échantillonnage qui est en premier lieu, économiquement difficile, l'alternative est l'échantillonnage passif avec les POCIS, permettant de déterminer les concentrations moyennées sur la période d'exposition. Cependant l'estimation des concentrations dans le milieu repose sur la détermination préalable du coefficient d'échantillonnage R_s suite à des calibrations en laboratoire ou in-situ. R_s est spécifique de chaque molécule et se trouve dépendant des paramètres environnementaux tels que la turbulence, la température, le biofouling... et d'autres paramètres liés au dispositif ou aux conditions de calibration tels : la position de l'échantillonneur dans l'eau, la surface exposée... La turbulence et la température sont les principaux paramètres largement documentés dans les études bibliographiques censés avoir un impact positif sur les taux d'échantillonnage.

✓ Cependant, pour mieux comprendre les phénomènes d'adsorption et l'influence des paramètres sur l'accumulation des contaminants, les POCIS nécessitent encore de nombreux développements en laboratoire. Ces développements doivent concerner principalement l'approche PRC pour améliorer l'aspect quantitatif du POCIS en élargissant la gamme de composés pouvant être utilisés comme PRC. Ces composés PRC ont pour objectif de corriger les effets des paramètres influençant l'échantillonnage par POCIS pour se rapprocher le plus possible des conditions environnementales réelles. Il serait également intéressant d'élargir la gamme des pesticides calibrés dans les POCIS surtout qu'à l'heure actuelle la plupart des pesticides étudiés appartiennent aux herbicides et que les insecticides et fongicides sont peu documentés (selon la bibliographie). En outre, il serait aussi intéressant d'étudier en profondeur l'impact de quelques paramètres qui suite à des études dans divers travaux sur leurs effets sur l'accumulation ont donné des résultats contradictoires tels le biofouling, la salinité, le pH. Enfin, le développement d'un échantillonneur plus "universel", capable d'accumuler une large gamme de composés de différentes propriétés physico-chimiques sans

avoir recours au changement du type de phase ou de membrane, représente toujours un défi dans le monde de l'échantillonnage passif.

Objectifs de thèse

Objectifs de thèse

Les pesticides représentent une source de pollution moyenne (voire principale) des milieux aquatiques libanais dégradant progressivement sa qualité. La présence des résidus de pesticides dans l'environnement aquatique libanais résulte principalement de la consommation déséquilibrée de pesticides en agriculture qui finissent leur trajet dans l'eau. Rares sont les études qui s'intéressent au suivi de ce types de contaminants dans les milieux aquatiques libanais et surtout dans les eaux de surface.

Les objectifs de ces travaux de thèse s'inscrivent donc dans la problématique actuelle quant à l'amélioration et à la protection de la qualité des systèmes aquatiques imposés par la Directive Cadre sur l'Eau. En effet, suite aux études bibliographiques sur la qualité de l'eau au Liban, il apparaît que ces systèmes contiennent une large gamme de pesticides appartenant à différentes classes chimiques dont la présence est avérée dans les eaux souterraines à des concentrations soit supérieures aux Normes de Qualité Environnementales fixées par la DCE ($>100 \text{ ng.L}^{-1}$ pour chaque composé), soit à l'état de traces (Kouzayha et al. 2013). La plupart des composés utilisés et détectés au Liban sont des insecticides. L'utilisation de la moitié de ces composés détectés dans les milieux aquatiques libanais se trouve interdite par le ministère de l'agriculture au Liban et par les normes européennes, reflétant ainsi l'état critique des milieux aquatiques libanais. Il s'avère alors important d'identifier la concentration de ces composés dans les systèmes aquatiques afin d'évaluer leur impact réel sur l'environnement et sur notre santé. Les prélèvements d'eau classiques ne donnent qu'une image instantanée de l'état de contamination et ne permettent pas d'avoir une vision globale intégrant les variabilités spatiales et temporelles du milieu. L'utilisation d'échantillonneurs passifs est une méthode alternative permettant de pallier ces contraintes et permettant d'avoir accès à une concentration moyenne sur la durée d'exposition.

Dans ces travaux de thèse, 109 pesticides (57% sont des insecticides) ont été étudiés, leur sélection s'est basée sur différents critères : les données d'importations et de concentrations ainsi que leur toxicité dans l'environnement aquatique libanais. Compte tenu de ces paramètres et des pesticides analysés au laboratoire, le choix s'est porté principalement sur les classes suivantes: les organophosphorés, les carbamates, les triazoles, les organochlorés et les pyréthroides. Le suivi de la contamination de l'eau libanaise par les pesticides en utilisant l'échantillonnage actif est limité et le suivi en utilisant l'échantillonnage passif est inexistant, d'où l'intérêt de l'appliquer pour la première fois dans l'environnement aquatique libanais. Cependant, l'application de l'échantillonnage passif impose en premier lieu de choisir l'échantillonneur passif convenable à l'échantillonnage des contaminants sélectionnés pour l'étude. Le coefficient de partition octanol-eau représente l'un des principaux critères de classification des différents échantillonneurs passifs. Dans ces travaux de thèse, 67% des pesticides sont polaires présentant un $\log k_{ow} < 4$, répondant au domaine d'application des POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler), d'où le choix des POCIS pour le suivi des pesticides dans les milieux aquatiques libanais (Vrana et al., 2005).

Les insecticides auxquels ces travaux de thèse s'intéressent plus particulièrement sont faiblement documentés concernant leur échantillonnage par POCIS dans la littérature alors que les herbicides sont les plus documentés. En outre, les études issues de la littérature ont permis de déterminer les taux d'échantillonnage pour un nombre de pesticides ciblés et de mettre en évidence l'effet des paramètres environnementaux (agitation, température, salinité, pH) et des paramètres liés au design du dispositif (surface exposée, nature de phase et de membrane) sur l'accumulation des composés. Mais, les calibrations mises en œuvre dans les laboratoires différents les unes des autres et engendrent des résultats différents. Dans ce contexte et pour pouvoir appliquer les POCIS sur le terrain libanais afin d'améliorer les suivis environnementaux vis-à-vis des composés ciblés, ces travaux de thèse ont pour objectifs de :

1- Mener des calibrations en laboratoire dans le but de déterminer des taux d'échantillonnage pour chaque composé des 109 pesticides en sélectionnés. Les taux d'échantillonnage et les cinétiques d'accumulation dans la phase réceptrice du POCIS de 65 pesticides largement répandus dans les milieux aquatiques libanais, ont été nouvellement documentés. Ces calibrations en laboratoire ont été effectuées avec deux systèmes différents : statique agité et continu. En outre, une calibration in-situ a été menée dans l'un des sites d'études afin de mimer aux mieux le système naturel et de valider l'utilisation de l'outil sur le terrain.

2- Optimiser les conditions de calibration afin d'améliorer les cinétiques d'accumulation des pesticides. La position de l'échantillonneur dans le système de calibration, l'outil d'agitation ainsi que le solvant d'enrobage de la phase réceptrice ont été les paramètres étudiés.

3- Appliquer ces dispositifs directement dans les milieux aquatiques libanais en tenant compte des résultats de calibration précédemment obtenus afin de suivre continuellement le niveau de contamination par les pesticides des milieux aquatiques libanais et de comparer les résultats obtenus par l'échantillonnage passif à ceux par l'échantillonnage actif.

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

I- Choix des molécules étudiées

Les substances ciblées au cours de ces travaux de thèse sont les pesticides. Ils représentent depuis 2009, un sujet qui a suscité la curiosité et l'inquiétude de la population libanaise toute entière, et surtout après la parution des études révélant la présence de résidus de pesticides à des teneurs parfois 25 fois plus élevées que la norme internationale dans certains fruits et légumes tels les courgettes, les concombres, les persils, les fraises, etc..(MoA 2010) Leur sélection dans ces travaux de thèse a donc été effectuée en raison de leur usage excessif à travers le monde et plus particulièrement au Liban, leur toxicité ainsi que leur occurrence dans les milieux aquatiques libanais. Comme cela a été abordé dans la revue bibliographique nombre de ces substances sont couramment décelées dans les compartiments environnementaux de façon non négligeable. De plus la toxicité de certaines est désormais avérée motivant leur choix dans la sélection des molécules étudiées au cours de ces travaux.

Vu la forte importation des insecticides au Liban, parmi les 109 pesticides étudiés, 57% d'insecticides, 32% de fongicides et 7% d'herbicides ont été choisis. En complément, le fait que le suivi de l'environnement aquatique par les POCIS est le sujet de notre étude, justifie l'intérêt d'étudier les molécules plutôt polaires solubles dans l'eau que les molécules apolaires, pour cela 75% des molécules choisies sont polaires ayant $0 < \log k_{ow} < 4$. Parcontre, un nombre significatif de pesticides hydrophobes tels les organochlorés ont aussi été sélectionnées pour être étudiés au cours de ces travaux de thèse en vue de leur dosage dans diverses eaux de surface libanaises qui sont les sites des suivis environnementaux présentés dans ces travaux. La problématique environnementale autour de ces composés est importante et d'actualité puisque ces substances sont fréquemment à l'origine de contamination massive des masses d'eau.

Les insecticides choisis globalement de nature hydrophile sont repartis sur un grand nombre de familles de composés telles que les organophosphorés, les carbamates, les organochlorés et les néo-nicotinoïdes. Les fongicides sont essentiellement des familles des triazoles, pyrimidines et strobilurines. Enfin les herbicides étudiés sont quant à eux essentiellement des triazines. Nombre de substances étudiées sont désormais interdites à la vente et à l'usage dans le monde et au Liban (Annexe 1) ; il reste cependant intéressant de continuer à les rechercher dans les compartiments aquatiques libanais entre autre en raison de la rémanence dont ces molécules peuvent faire preuve.

II- Méthodologies analytiques d'analyse des échantillons

Afin d'obtenir les meilleures performances pour une large gamme de contaminants aux propriétés physico-chimiques très dissemblables, leur analyse nécessite l'usage à la fois de la chromatographie en phase liquide et en phase gazeuse. Dans ces travaux de thèse, les 109 pesticides étudiés se divisent en fonction de leur volatilité et de leur hydrophobicité. Ainsi la majorité des pesticides sont analysables par chromatographie liquide alors que les plus volatils et les plus hydrophobes qui sont moins adaptés à la chromatographie en phase liquide sont analysables par chromatographie en phase gazeuse.

Étalonnage interne

Dans ces travaux de thèse, l'ensemble des dosages menés ont été réalisés par étalonnage interne. Cette une méthode d'étalonnage qui permet la quantification des contaminants à l'aide de traceurs isotopiquement marqués appelés étalons internes. Ces étalons internes doivent être inexistant dans l'environnement et dans l'échantillon à étudier. Ces traceurs sont soit disposés dans l'échantillon dès le début du processus d'extraction des contaminants contenus dans la matrice environnementale afin qu'ils suivent toutes les étapes d'extraction (étalon interne d'extraction), soit disposés dans l'échantillon à la fin du processus d'extraction juste avant l'analyse, afin d'accéder aux recouvrements d'extraction de chaque analyte (étalon interne d'injection) (Fig.31).

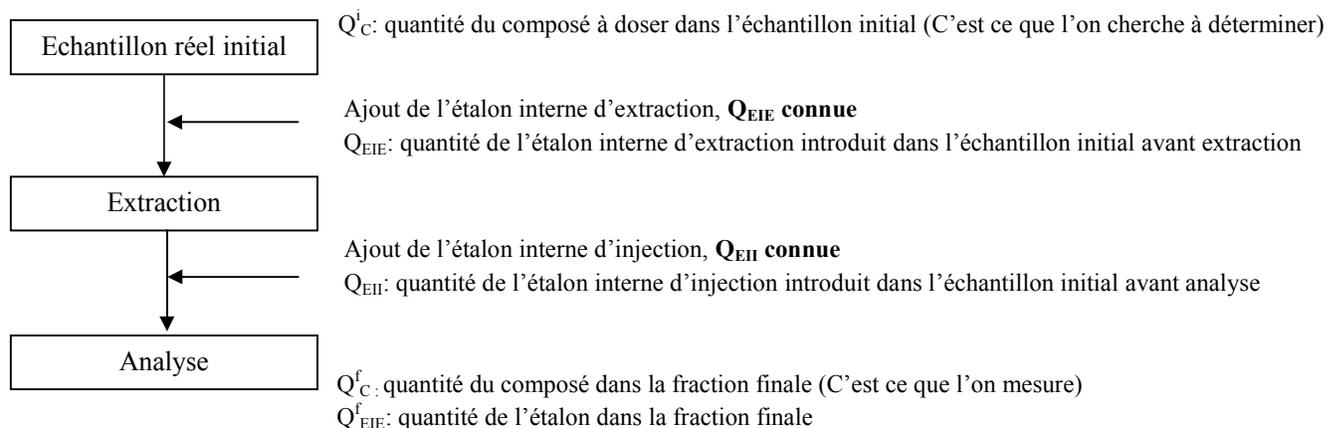


Figure 31: Ajout des étalons internes dans le processus de traitement d'un échantillon réel

Pour choisir l'étalon interne idéal d'un composé, les propriétés physico-chimiques de l'étalon et des composés étudiés doivent être proches tout en permettant de distinguer les étalons des analytes grâce à la spectrométrie de masse qui discriminera l'un de l'autre par leur différence de masse; le temps d'éluion lors de la séparation chromatographique doit être voisin de celui du composé avec des pics bien séparés. L'étalon interne est aussi choisi de sorte à ce que la réponse du signal en terme d'aire soit voisine de celle du composé dosé, ceci indiquant des comportements similaires; de plus une erreur de mesure de l'aire du signal de l'étalon ou du composé ciblé ne sur-impacterait alors pas le dosage du composé. Enfin, pour une bonne application de cette technique d'étalonnage, il est recommandé d'introduire les étalons internes en quantité équivalente à celle des analytes dosés afin de s'affranchir d'une éventuelle réponse non linéaire des détecteurs utilisés. Finalement, l'étalon interne appliqué ne doit pas réagir avec les constituants du mélange. Dans ce contexte, l'usage d'un étalon interne dédié par composé dosé serait le choix idéal.

Mais, le fait qu'un seul nombre limité d'analytes possèdent leurs étalons internes isotopiquement marqués correspondants implique que les autres analytes sont quantifiés via un composé marqué qui leur est proche mais qui n'est pas leur homologue marqué.

Le dosage par étalonnage interne repose sur l'ajout en quantité parfaitement connue et unique de l'étalon interne, dans toutes les solutions étalon et tous les échantillons. La quantification

des substances est alors réalisée par comparaison avec l'étalon interne permettant ainsi de corriger toute les pertes d'analytes dans l'hypothèse que celle de l'étalon interne est équivalente à celle de l'analyte (dégradation, volatilisation, perte de quelques gouttes, extinction de signal dans la source du spectromètre de masse etc...). Lors de l'analyse, les éventuelles variations d'intensité (instrumentales, erreur de prises d'échantillon, dilutions, etc...) dans la détection des analytes sont également observées pour les étalons internes puisque ces molécules se comportent de la même façon. En travaillant avec le rapport des deux signaux (analyte et étalon interne), il est alors possible de s'affranchir de ces variations. Par ailleurs, si l'échantillon a subi un traitement préalable à l'analyse, les pertes en analyte et en étalon interne sont également les mêmes. Il est alors possible, grâce à cette technique, de déterminer la concentration en analyte dans l'échantillon brut, c'est-à-dire avant traitement.

La quantification consiste en la préparation d'une solution étalon contenant l'ensemble des pesticides ciblés dans l'étude et les étalons internes utilisés à des concentrations bien connues. De chaque substance dosée résulte un signal dont l'aire est utilisée pour son dosage (A_{EID} et A_C). Le rapport entre la quantité connue de la substance injectée dans le système chromatographique et l'aire de son signal de réponse est idéalement constant (notion de linéarité) et se traduit par un facteur de réponse (k_{EID} et k_C) (Eq.1).

$$k_C = \frac{A_C}{Q_C}$$

Puisque la quantification de chaque analyte est faite en rapport à la quantité introduite en étalons internes, le facteur de réponse K de l'analyte par rapport à son étalon interne est alors défini (Eq. 2).

$$K = \frac{k_{EID}}{k_C} = \frac{A_{EID} * Q_C}{Q_{EID} * A_C}$$

Avec k_{EID} , k_C , A_{EID} , A_C , Q_{EID} et Q_C qui sont le coefficient de réponse de l'étalon interne d'extraction, du composé à étudier, l'aire du signal de l'étalon interne d'extraction et du composé à étudier et la quantité de l'étalon interne d'extraction et du composé à étudier introduits dans la solution étalon utilisée pour la quantification des échantillons réels respectivement. Ce facteur de réponse K est unique et constant pour chaque composé étudié.

Une fois le facteur de réponse K de l'analyte est connu, il est alors possible de doser les analytes contenus dans les échantillons réels en se basant sur les quantités d'étalons internes introduites en début de processus d'extraction Q_{EID}^i ainsi que sur les réponses de l'étalon interne et de l'analyte (Eq.3).

$$Q_C^i = K * \frac{A_C}{A_{EID}} * Q_{EID}^i$$

Techniques d'analyse

➤ Analyse par GC-MS/PTV

Les pesticides les plus hydrophobes et volatils de la famille des organophosphorés, pyréthrinoïdes, carbamates ainsi que quelques autres substances sont séparés et dosés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse simple. L'instrument utilisé est un chromatographe Agilent Technologies 7890A séries couplé à un spectromètre de masse Agilent Technologies 5975. L'instrument est couplé à un injecteur PTV (Programmed Temperature Vaporization), qui présente successivement les avantages et les inconvénients des injecteurs split/splitless. La mise au point d'une méthode en utilisant ce type d'injecteur est longue mais le résultat obtenu est satisfaisant. L'ensemble des paramètres chromatographiques sont reportés annexe V précisant à la fois les paramètres d'injection et de séparation des analytes.

Après leur séparation sur la colonne les analytes transitent par la ligne de transfert pour atteindre le spectromètre de masse simple. La détection par spectrométrie de masse débute par l'ionisation des composés par impact électronique. Les ions produits sont alors accélérés et triés dans le cas du spectromètre de masse simple par un analyseur quadropolaire avant détection par un multiplicateur d'électron. Le mode de détection alors employé est le mode SIM (*Single Ion Monitoring*) et la détection de chaque substance dosée est alors opérée en utilisant le signal d'un premier ion majoritaire (ion de quantification) confirmé par la présence d'un deuxième ou un troisième ion (ion de confirmation) ainsi que par l'abondance relative de ces deux derniers ions par rapport à l'ion majoritaire. Ces ions et leurs abondances sont initialement déterminés suite à l'injection de chaque molécule standard seule sous les mêmes conditions chromatographiques en mode de balayage avec m/z allant de 50 jusqu'à 550. Les pesticides sont identifiés grâce à leur temps de rétention, les ions de quantification et de confirmation ainsi qu'au rapport d'abondance de l'ion de quantification sur l'ion de confirmation.

Un blanc d'injection consistant en un flacon rempli de solvant d'injection (acétonitrile) est intercalé tous les deux échantillons de sorte à nettoyer les analytes potentiellement présents dans le système chromatographique pouvant générer des contaminations croisées entre échantillons. L'ensemble des paramètres de masse pour les 30 pesticides analysés par GC-MS est résumé tableau 8.

➤ Analyse par LC-MS/MS

L'analyse des pesticides par chromatographie en phase liquide est réalisée avec un système HPLC, 1100 Agilent Technologies, couplé à un spectromètre de masse triple quadropôle Agilent Technologies 3200 QLIT MS/MS system. L'intégralité des paramètres chromatographiques est reportée annexe VI où sont à la fois synthétisés les paramètres

d'injection, de colonne, de gradient d'élution et d'ionisation avant détection par le spectromètre de masse en tandem.

Un blanc d'injection est intercalé entre chaque échantillon afin de garantir un nettoyage optimal du système chromatographique entre chaque échantillon et prétendre atteindre des limites de détection aussi faibles que possible en s'affranchissant des contaminations croisées. La source d'ionisation utilisée est une source electrospray (ESI) opérée en mode positif. De l'azote à haute température et haut débit y favorise la production d'ions et focalise le flux d'analytes exactement à l'entrée du capillaire amenant aux analyseurs. La température des gaz de désolvatation est de 350 °C et le débit est maintenu à 9 L.min⁻¹. Le triple quadropôle est opéré en mode classique (multiple reaction monitoring) MRM voué à la quantification. En mode MRM, l'ion parent à étudier est sélectionné par le premier analyseur et fragmenté dans une cellule de collision. En revanche, le second analyseur est focalisé sur l'ion produit. Ce mode de fonctionnement présente une double sélectivité, au niveau des sélections de l'ion parent et de l'ion produit. En outre les deux analyseurs étant fixées à des tensions constantes, la sensibilité de détection est améliorée par rapport à d'autres modes de balayage, faisant de la MRM un mode de choix pour la quantification. Dans ces travaux de thèse, 79 pesticides ont été analysés par une seule méthode qui a été optimisée lors de nos travaux.

Chaque molécule est quantifiée à l'aide d'une transition de quantification. La présence de la substance est attestée grâce à une transition de confirmation ainsi que grâce au rapport entre son abondance et celle de la transition de quantification. L'ensemble des paramètres de masse pour les 79 pesticides analysés par LC-MS/MS est résumé tableau 9.

Tableau 6: Paramètres de masse de 30 pesticides étudiés par GC-MS

Composés	Temps de retention	Ion de quantification	Ion de confirmation 1	Ion de confirmation 2
Aldrin	23.801	261	263	265
Bifenthrin	38.872	181	165	166
Boscalid	48.055	140	342	344
Bromopropylate	38.197	183	339	341
Bupirimate	31.605	208	273	316
Cadusafos	15.407	158	159	270
Chlorfenapyr	32.331	326	406	408
Chlorpropham	14.421	154	171	213
DDT	35.069	165	235	237
Dieldrin	30.052	261	263	277
Endosulfan	28.467	237	239	241
Fipronil	27.727	351	367	369
Fludioxonil	30.527	154	182	248
HCH	15.686	181	217	219
Heptachlor	26.342	351	353	355
Hexachlorobezène	16.057	282	284	286
Lambdacyhalothrin	42.153	181	197	199
Methacrifos	11.547	180	208	240
Methidathion	28.164	125	145	
Methoxychlore	38.729	227	228	
Myclobutanil	31.02	179	245	288
Oxadixyl	33.223	132	163	233
Parathion- méthyle	21.627	233	246	263
Pendimethalin	26.764	162	191	252
Phosphamidon	21.266	127	227	264
Procymidone	27.799	255	283	285
Propoxur	6.984	110	152	
Tetradifon	39.621	159	229	356
Trifluralin	15.289	264	290	306
Vinclozolin	21.712	198	212	285

DDT: Dichloro-Diphényle-Trichloroéthane ; HCH: Hexacyclohexane

Tableau 7: Paramètres de masse de 79 pesticides étudiés par LC-MS/MS

Composés	Temps de rétention (min)	Ion Précurseur (m/Z)	Dwell	Fragmenteur (V)	Ion fils1	Energie Collision 1 (V)	Ion fils 2	Energie Collision 2 (V)
Alachlor	26.048	270	5	80	237.9	5	162	15
Atrazine	16.797	216	5	150	174	10	104	30
Azinphos- méthyle	19.704	318	5	80	166.9	10	132	10
Azoxystrobin	20.593	404	5	120	372	10	344	20
Bromophos-ethyl	34.843	394.9	10	90	367	5	338.6	12
Buprofezin	30.897	306	10	120	201	10	116	15
Carbaryl	13.781	202.1	10	90	145	10	127	20
Carbendazim	7.868	192	10	80	160	20	132	30
Carbofuran	12.152	222.1	10	100	165.1	5	123	20
Carbosulfan	36.836	381.2	10	100	160	10	118	15
Chlorfenvinphos	26.957	358.9	5	90	155	10	126.9	15
Chlorpyrifos	32.142	350	10	80	197.8	20	97	25
Chlorpyrifos- méthyle	29.062	321.9	5	100	289.8	10	125.1	15
Clodinafop-propargyl	25.917	350	5	120	266	10	91	30
Coumaphos	27.091	363	5	130	307	12	227	25
Cymoxanil	10.632	199	10	50	128	2	111	10
Cypermethrin	33.485	433	10	60	190.9	10	127	30
Cyproconazole	25.864	292.1	5	120	125.1	20	70.2	20
Cyprodinil	27.13	226.1	5	150	92.9	40	76.9	40
Diazinon	27.213	305.1	5	120	169	15	153	20
Dichlorvos	12.477	221.1	10	150	144.9	10	109	15
Dicrotophos	6.742	238.1	10	60	127	15	112.1	5
Difenoconazole	28.523	406.1	5	120	337	15	250.9	20
Diflubenzuron	25.606	311	5	80	158	10	141	30
Dimethoate	6.727	230	10	90	198.8	5	171	10
Dimethomorph	22.41	388	5	120	301	20	165	30
Ethion	31.364	385	10	90	199.1	5	171	10

Ethoprophos	24.665	243	5	70	215	5	131	15
Etoxazole	32.343	360	10	130	304	30	141	30
Etrimfos	27.083	293.1	5	110	265.1	12	125	25
Fenamiphos	29.692	304.1	5	120	234	25	217.1	20
Fenarimol	27.665	331	5	130	268	30	139	40
Fenhexamide	27.460	302.1	5	90	97	25	55.1	30
Fenitrothion	23.623	278.1	5	110	246.2	12	125	20
Fenpropathrine	42.218	350.2	10	40	125.1	5	96.9	25
Fenthion	27.082	279.1	5	115	169.1	12	105	25
Flufenoxuron	42.634	489	10	120	158	20	141	30
Flusilazole	25.357	316	5	120	247	10	165	30
Heptenophos	2.082	251	5	80	127	5	109	30
Hexaconazole	27.629	314	5	120	159	30	70	20
Imazalil	22.393	297	5	100	201	15	158.9	30
Imidaclopride	5.215	256.1	10	90	209	15	175	15
Indoxacarb	28.375	528.1	5	150	249.1	15	150.2	15
Iprodione	25.467	330	5	60	245	10	161.8	30
Krésoxim- méthyle	26.261	314	5	40	235	10	222	10
Lufenuron	30.574	511	10	120	158	20	141	30
Malathion	22.835	331	5	90	127	10	99	20
Mecarbam	24.586	330	5	80	227	5	143	25
Mepanipyrim	27.561	224	5	120	106	25	77	35
Metalaxyl	17.304	280	5	120	220	10	160	20
Methamidophos	3.306	142	10	90	124.9	10	93.9	10
Methiocarb	21.807	226	5	100	169	5	121	20
Methomyl	4.326	163	10	60	106	5	88	5
Metribuzin	12.645	215	10	100	187	10	84	20
Omethoate	3.33	214.1	10	90	183	5	125	15
Oxamyl	3.562	237	10	60	90	5	72	15
Parathion	26.222	292	5	80	263	10	123	30
Penconazole	26.425	284	5	90	159	20	70	15

Phenthoate	26.073	321	5	60	247	5	135	15
Phosalone	27.905	367.9	5	60	182	10	111	35
Phosmet	20.189	318.1	5	90	160.2	10	133	40
Pirimicarb	15.273	239.2	10	80	182.1	15	72.2	25
Pirimiphos – méthyle	28.333	306.2	5	150	164.2	20	108.2	20
Propamocarb	3.81	189.2	10	90	144.1	10	102.1	15
Profenofos	42.474	373	10	80	345	10	303	20
Propiconazole	27.203	342	5	100	159	25	69	20
Proyzamide	23.151	256.1	5	60	189.9	10	172.9	20
Pyridaben	34.249	365	10	100	309	5	147	20
Pyrimithanil	21.88	200.1	5	140	107	25	80.1	20
Quinalphos	30.775	299.1	5	150	163.2	20	147.2	20
Simazine	12.25	202	10	120	132	20	124	20
Tebuconazole	26.698	308	5	100	125	30	70	30
Thiamethoxam	4.379	292	10	80	211	5	181	20
Thiophanate- méthyle	12.63	343	10	100	311	5	151	20
Tolclofos-méthyle	28.276	301	5	120	269	15	124.8	20
Triadimefon	23.079	294	5	60	225	10	197	10
Triadimenol	23.879	296	5	80	227	2	70	5
Triazophos	23.649	314.1	5	150	286.2	10	162.2	20
Triphloxystrobin	28.617	409.2	5	120	206.2	10	186.2	20

III- Extraction des échantillons

Tests d'optimisation des rendements d'extraction

L'étude de la perte des composés dans les échantillons a été réalisée de sorte à pouvoir évaluer les rendements des pesticides en travaillant avec des outils en verre. Deux tests ont été effectués chacun visant à répondre à une question. Le premier test a eu pour objet d'évaluer la conservation des analytes d'intérêt dans des contenants en verre à l'état solide (-4°C) pour une durée de 7 jours. Une série de 3 échantillons artificiellement contaminés (eau minérale à 300 ng.L⁻¹) collectée à t= 0 a pour une part été extraite immédiatement alors que la seconde série collectée aussi à t= 0 a été conservée durant 7 jours au congélateur puis extraite (Fig.32). Ce test n'avait pas pour vocation à faire des échantillons conservatoires mais plutôt à évaluer la possibilité de repousser les extractions quelques jours après les campagnes d'échantillonnage de sorte à gagner en flexibilité sur l'organisation du laboratoire et sur la mise en œuvre des extractions. Les résultats ne mettent en évidence aucune dégradation significative des composés sur la période de temps envisagée ce qui a permis par la suite de conserver les échantillons quelques jours avant leur extraction en éliminant les possibilités de biais dus à la conservation.

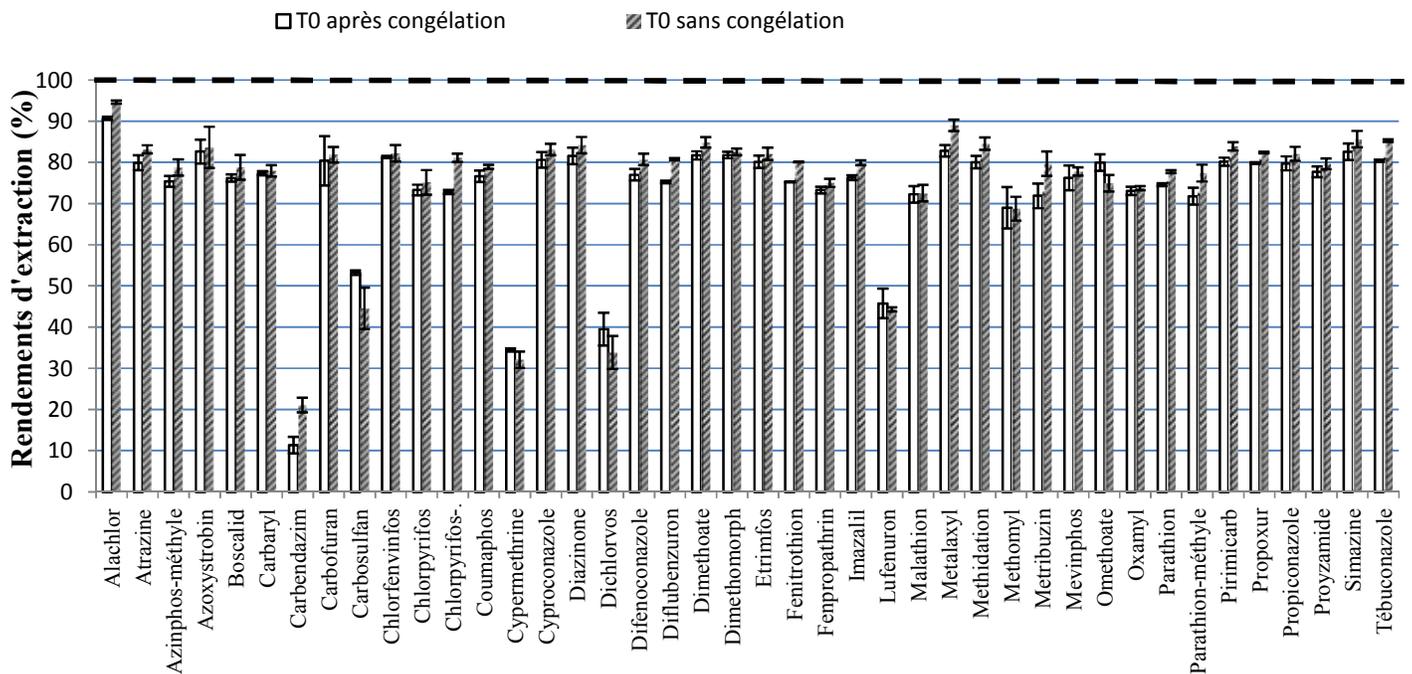


Figure 32: Test de conservation des échantillons au congélateur (T= -4 °C; n=6)

Le second test a quant à lui été destiné à évaluer la perte des pesticides sur les parois des contenants en verre. D'un béccher en verre rempli d'eau artificiellement contaminée (eau minérale à 300 ng.L⁻¹), 3 échantillons ont été pris à des intervalles de temps différents (t= 0, 2

et 7 jours) afin d'évaluer le taux de perte des pesticides sur les parois du béccher en verre. Ces triplicats d'échantillons ont été conservés au congélateur pour une durée de 7 jours puis extraits (Fig.33). Les résultats ne mettent en évidence aucune perte significative de la plupart des composés étudiés sur la période de temps envisagée ce qui a permis par la suite de procéder à la calibration des POCIS dans les bécchers en verre et à la conservation des échantillons d'eau prélevés dans des conteneurs en verre.

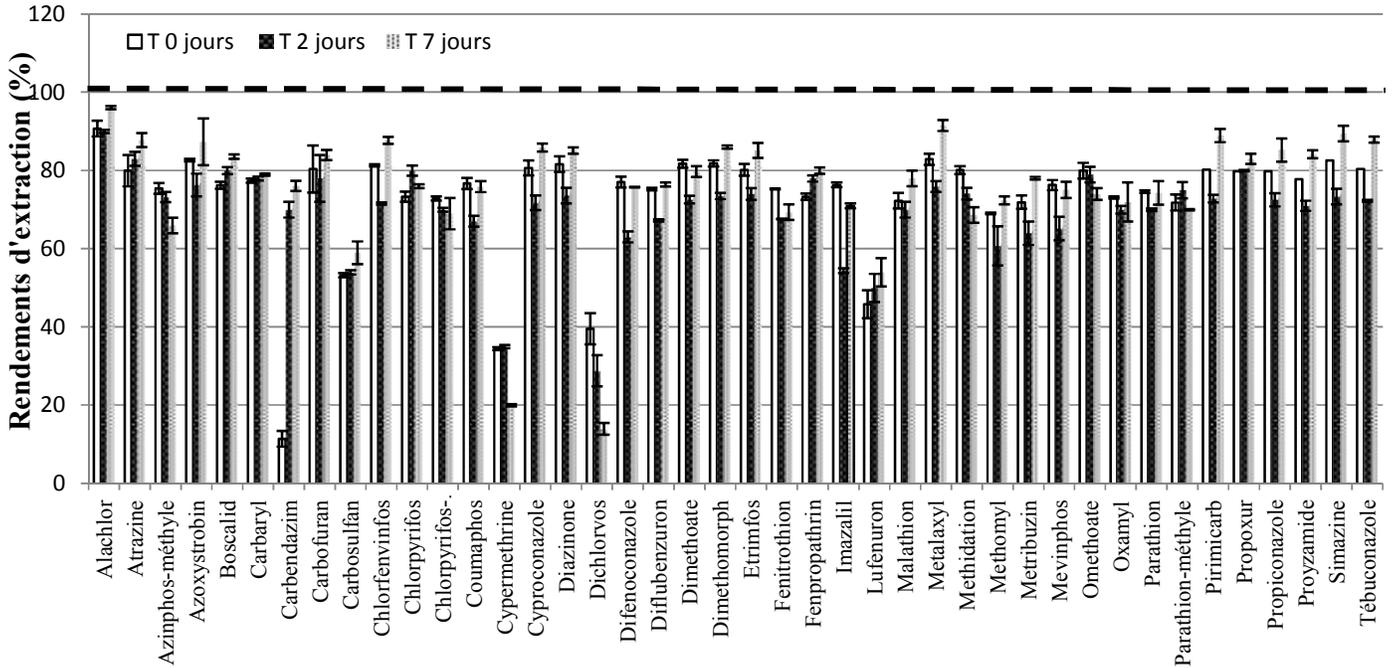


Figure 33: Test de perte des pesticides sur le verre (n=9)

Dans ces travaux de thèse, l'analyse des pesticides a été effectuée après par extraction sur phase solide (SPE). L'extraction des pesticides de la phase solide (HLB) s'est fait en suivant un protocole d'extraction déjà optimisé dans des travaux précédents (Kouzayha 2011). Dans ces travaux, avant de démarrer des manipulations de calibration des POCIS, on s'est intéressé à tester le volume de solvants organiques nécessaires pour éluer presque la totalité des pesticides retenus dans 200 mg de phase HLB. Une série de 3 cartouches en verre contenant 200 mg de phase a été éluée avec 5 mL méthanol suivi de 5 mL méthanol/dichlorométhane (50/50 : v/v) suivi de 5 mL dichlorométhane alors que la seconde série a été éluée avec 10 mL de ces solvants organiques. Les résultats ne mettent en évidence aucune différence significative dans les rendements d'extraction de ces deux séries, d'où la sélection de 5 mL suffisante pour l'élution de 200 mg de phase (Fig.34).

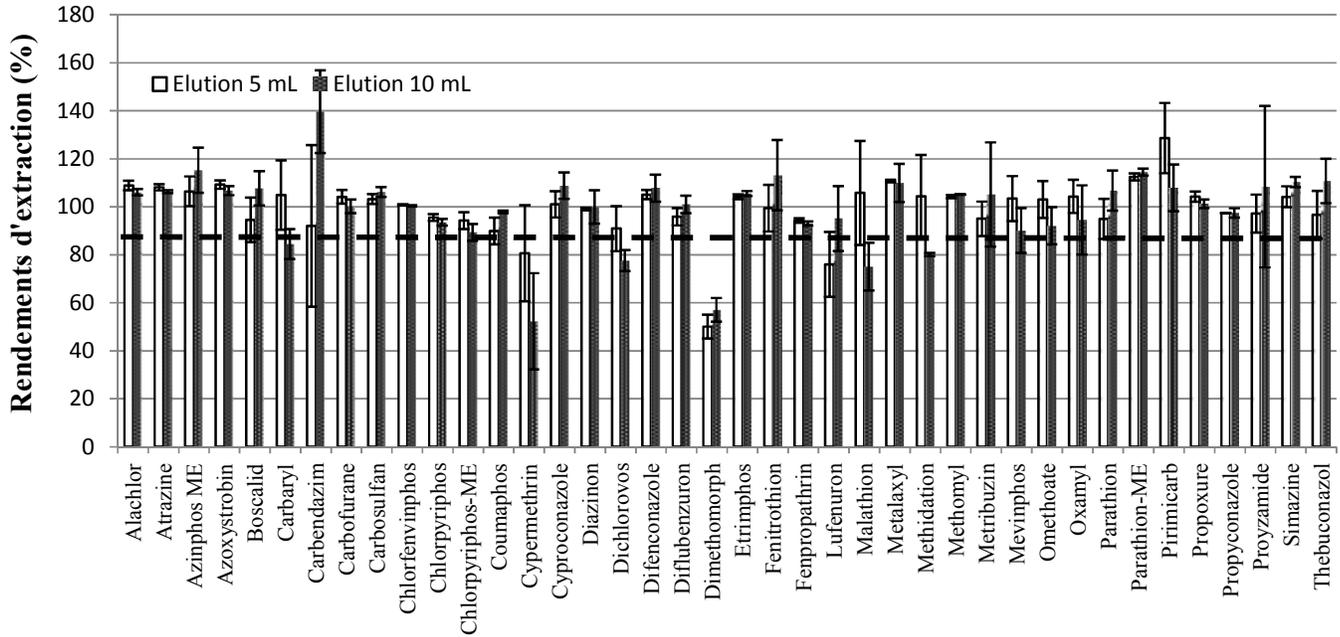


Figure 34: Test de volume d'éluion des pesticides de la phase HLB des cartouches en verre (n=6)

Extraction/analyse des pesticides des échantillons ponctuels par SPE

Les pesticides suite à leur volatilité et stabilité thermique, ont été analysés par GC-MS ou par LC-MS/MS associée à un protocole d'extraction sur phase solide SPE (*Solide Phase Extraction*). Après filtration à 0,7 μm (GF/F), les échantillons d'eau de 500 mL sont enrichis en étalon interne (atrazine-*d5*). Les cartouches SPE utilisées pour l'extraction (Oasis® HLB, 3cc, 60 mg) sont conditionnées successivement avec 3 mL de méthanol et 3 mL d'eau ultrapure.

Le passage des liquides au travers des cartouches est facilité par application d'un vide dans la cuve SPE. L'échantillon est ensuite percolé à son tour, les analytes sont alors retenus sur la phase réceptrice des cartouches. Après une étape de séchage de 30 min de l'adsorbant par aspiration d'air, les analytes et l'étalon interne sont élués de l'adsorbant avec 3 mL de méthanol suivi de 3 mL méthanol/dichlorométhane (50/50 : v/v) et de 3 mL de dichlorométhane. L'éluat qui est récupéré dans des flacons est évaporé sous flux d'azote pour être transféré dans des flacons d'injection avec restricteur de 300 μL . L'utilisation d'un tel protocole permet une bonne récupération des analytes d'une large gamme de log₁₀ suite aux propriétés hydrophile/hydrophobe des solvants d'éluion utilisés. Les performances du protocole sont vérifiées à chaque série d'extraction en confectionnant un échantillon artificiel constitué d'eau minérale et d'analytes cibles (approximativement 50 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$). Les taux de recouvrement des molécules sont alors suivis pour chaque extraction et montrent de bonne stabilité au cours du temps. En outre, les performances atteintes par le protocole procurent des limites de détection de l'ordre du nanogramme par litre voire moins permettant

d'envisager son application aux suivis environnementaux tout en conservant une certaine ergonomie puisque les volumes d'échantillons de 500 mL restent assez faible. Les taux de recouvrement de la totalité des pesticides étudiés et leurs limites de détection en suivant ce protocole d'extraction sont illustrés dans le tableau 10.

Tableau 8: Rendements d'extraction (n=54) et limites de détection du protocole SPE

	LOD (ng.L ⁻¹)	Rendement (%) (Ecart type)		LOD (ng.L ⁻¹)	Rendement (%) (Ecart type)
Alachlor	0.05	77 (14)	Hexachlorobenzene	0.20	86 (12)
Aldrin	0.20	66 (12)	Hexaconazole	0.17	89 (12)
Atrazine	0.03	76 (14)	Imazalil	0.05	73 (4)
Atrazine-d5	0.01	95 (11)	Imidacloprid	0.19	92 (12)
Azinphos-méthyle	0.02	96 (20)	Indoxacarb	0.30	68 (18)
Azoxystrobine	0.14	88 (12)	Iprodion	0.12	87 (16)
Bifenthrin	0.30	82 (18)	Kresoxim- méthyle	0.07	110 (17)
Boscalid	0.07	92 (15)	Lambda-cyhalothrin	0.43	68 (20)
Bromophos-Et	0.10	74 (11)	Lufenuron	0.13	73 (11)
Bromopropylate	0.16	65 (9)	Malathion	0.21	71 (15)
Bupirimate	0.10	76 (7)	Mecarbam	0.20	55 (3)
Buprofezin	0.06	77 (26)	Mepanipyrim	0.12	59 (6)
Cadusafos	0.45	98 (15)	Metalaxyl	0.10	81 (18)
Carbaryl	0.23	86 (13)	Methacrifos	0.30	89 (12)
Carbendazim	0.12	76 (19)	Methamidophos	0.40	58 (5)
Carbofurane	0.46	87 (5)	Methidathion	0.06	96 (13)
Carbosulfan	0.14	50 (16)	Methiocarb	0.10	63 (4)
Chlorfenapyr	0.50	69 (10)	Methomyl	0.11	74 (14)
Chlorfenvinfos	0.04	85 (22)	Methoxychlore	0.36	71 (13)
Chlorpropham	0.23	85 (13)	Metribuzin	0.02	89 (17)
Chlorpyrifos	0.02	87 (8)	Myclobutanil	0.07	98 (18)
Chlorpyrifos-ME	0.01	78 (7)	Omethoate	0.02	78 (7)
Clodinafop-proparagyl	0.30	73 (15)	Oxadixyl	0.12	89 (14)
Coumaphos	0.09	83 (14)	Oxamyl	0.71	73 (18)
Cymoxanil	0.14	60 (16)	Parathion	0.02	75 (12)
Cypermethrine	0.03	68 (28)	Parathion-ME	0.25	79 (12)
Cyproconazole	0.17	73 (25)	Penconazole	0.01	87 (9)
Cyprodinil	0.05	82 (17)	Pendimethalin	1.33	80 (13)
DDT-p,p'	0.29	75 (21)	Phenthoate	0.15	98 (15)
Diazinon	0.11	107 (18)	Phosalone	0.34	96 (18)
Dichlorovos	0.12	53 (15)	Phosmet	0.24	81 (27)
Dicrotophos	0.03	60 (11)	Phosphamidon	0.27	79 (13)
Dieldrin	0.58	80 (10)	Pirimicarb	0.02	84 (16)
Difenconazole	0.06	86 (7)	Primiphos-ME	0.08	80 (14)
Diflubenzuron	0.11	91 (9)	Procymidone	0.35	68 (6)
Dimethoate	0.04	82 (10)	Profenofos	0.24	74 (8)
Dimethomorph	0.30	93 (6)	Propamocarb	0.31	57 (3)
Endosulfan	0.21	64 (12)	Propoxur	0.40	108 (25)
Ethion	0.13	73 (7)	Propiconazole	0.02	75 (19)
Ethoprophos	0.04	88 (15)	Propyzamide	0.07	97 (24)
Etoxazole	0.11	62 (18)	Pyridaben	0.24	58 (4)
Etrimfos	0.01	78 (20)	Pyrimethanil	0.59	68 (7)
Fenamiphos	0.05	68 (15)	Quinalphos	0.30	81 (12)
Fenarimol	0.00	72 (12)	Simazine	0.01	83 (11)
Fenhexamide	0.24	111 (18)	Tetradifon	0.46	80 (13)
Fenitrothion	0.3	78 (7)	Tebuconazole	0.27	83 (29)
Fenpropathrine	0.02	63 (19)	Thiamethoxam	0.28	89 (21)

Fenthion	0.12	72 (12)	Thiophanate-ME	0.25	63 (16)
Fipronil	0.01	79 (22)	Tolclophos-ME	0.17	77 (18)
Fludioxonil	0.06	73 (12)	Triadimefon	0.19	75 (9)
Flufenoxuron	0.41	57 (11)	Triadimenol	0.18	97 (13)
Flusilazole	0.37	77 (9)	Triazophos	0.26	84 (20)
HCH	0.39	80 (13)	Trifluraline	0.24	78 (8)
Heptaexoepoxide	0.46	72 (12)	Triphloxystrobin	0.10	80 (11)
Heptenophos	0.10	73 (17)	Vinclozolin	0.20	85 (15)

Les LOD sont extrapolées pour un rapport signal sur bruit de trois à partir de 10 échantillons artificiellement contaminés à environ 50 ng.L⁻¹.

Dans les travaux de thèse, l'extraction des pesticides a uniquement été réalisée via des cartouches Oasis[®] HLB afin de bénéficier de leur grande polyvalence.

Préparation/ extraction des échantillonneurs passifs

Avant leur déploiement sur le terrain ou en laboratoire les POCIS nécessitent d'être construits. Dans le cas d'usage de PRC les dispositifs doivent aussi être contaminés en marqueur deutérés et ce de manière homogène pour garantir une bonne reproductibilité à la méthode.

Les POCIS sont tous constitués de 2 membranes, d'une masse de 200 mg de phase réceptrice et de deux anneaux "supports" en acier inoxydable de 5,4 cm de diamètre. Des membranes en PES ont été utilisées. Les membranes sont nettoyées par trois bains successifs dans du méthanol pendant 15 min et séchées à l'étuve à 50 °C pendant au moins 3 h. En outre, le milieu récepteur est enrobé avec le marqueur deutéré destiné à servir de PRC « Deisopropylatrazine (DIA-d5) ». L'enrobage consiste à répartir de manière homogène dans la phase réceptrice le marqueur deutéré. Pour ce faire la phase réceptrice préalablement nettoyée par trois bains successifs de 15 min dans du méthanol est introduite avec la quantité adéquate de composé PRC (10 µg par gramme de phase réceptrice) dans un ballon d'évaporateur rotatif et supplémentée de dichlorométhane (50 mL de dichlorométhane par tranche de 10 g de phase réceptrice est rajouté). Le solvant est ensuite éliminé jusqu'à l'obtention d'une phase sèche à l'aspect poudreux à 55°C et à pression atmosphérique. Le séchage est finalisé sous vide en installant le ballon dans un bain marie à 50 °C pendant au moins 12 h (Fig. 35 & 36) (Belles 2012).

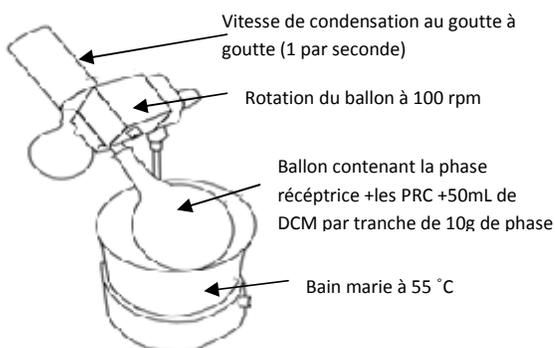


Figure 36: Enrobage de la phase Oasis[®] HLB

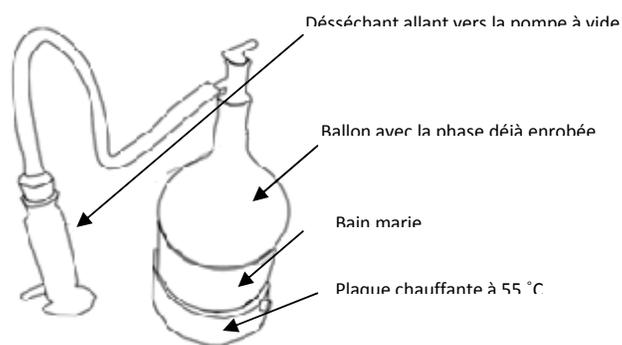


Figure 35: Séchage de la phase Oasis[®]

La procédure d'extraction des POCIS est divisible en trois étapes. La première étape consiste à préparer (étiqueter, tarer) des cartouches SPE en verre de 6 mL et à y transférer le contenu de l'échantillonneur au moyen d'un entonnoir et d'un petit volume d'eau (3-4 mL) pour entraîner la "poudre" dans l'entonnoir et la cartouche. Cependant dans le cas d'échantillonneurs environnementaux relativement sales il peut être nécessaire d'utiliser plus d'eau pour entraîner la phase réceptrice qui s'est alors agglomérée. Dans le cas d'usage de PRC on peut craindre que ce volume d'eau "trop" important n'induisse aussi l'entraînement des composés deutérés (PRC) dans l'eau qui elle sera jetée. Ainsi l'évaluation de la quantité de PRC après et avant exposition des dispositifs serait faussée. Cette crainte est d'autant plus fondée que les PRC sont particulièrement sélectionnés de sorte à ce que leur désorption de la phase réceptrice soit facile.

La deuxième étape de l'extraction consiste en l'élution des composés d'intérêt de sorte à les collecter dans un flacon récupérateur de 30 mL. Au préalable de cette élution, l'étalon interne d'extraction est disposé gravimétriquement au fond de ces flacons récupérateurs et sont mis en place sous les cartouches (atrazine-d₅). Trois solvants ou mélanges de solvants sont alors passés successivement à travers chacune des cartouches en forçant le passage par mise sous vide de la cuve en aval. D'abord 5 mL de méthanol sont utilisés suivis de 5 mL d'un mélange méthanol/dichlorométhane (50/50 : v/v) et enfin 5 mL de dichlorométhane. Ce protocole utilisant de larges volumes de solvants du plus polaire au moins polaire permet d'éluer un large éventail de composés de la phase réceptrice des POCIS. Ce protocole est donc assez polyvalent. Les rendements d'extraction de la totalité des pesticides étudiés sur les POCIS sont illustrés tableau 11.

Tableau 9: Rendements d'extraction des pesticides sur POCIS

Composés	Rendement (%) (Ecart type)	Rendement (%) (Ecart type)	Rendement (%) (Ecart type)
Alachlor	90 (12)	Ethion	55 (5)
Aldrin	70 (12)	Ethoprophos	88 (7)
Atrazine	75 (11)	Etoxazole	61 (21)
Azinphos-méthyle	115 (12)	Etrimfos	80 (6)
Azoxystrobine	102 (5)	Fenamiphos	51 (7)
Bifenthrin	115 (20)	Fenarimol	74 (12)
Boscalid	92 (15)	Fenhexamide	89 (31)
Bromophos-éthyle	98 (32)	Fenitrothion	76 (22)
Bromopropylate	70 (9)	Fenpropathrine	80 (4)
Bupirimate	99 (11)	Fenthion	78 (7)
Buprofezin	70 (11)	Fipronil	80 (15)
Cadusafos	70 (13)	Fludioxonil	85 (14)
Carbaryl	128 (2)	Flufenoxuron	60 (4)
Carbendazim	99 (2)	Flusilazole	61 (13)
Carbofurane	90 (4)	HCH	84 (15)
Carbosulfan	61 (11)	Heptaexoepoxide	75 (12)
Chlorfenapyr	73 (10)	Heptenophos	120 (17)
Chlorfenvinphos	98 (9)	Hexachlorobenzène	90 (12)
Chlorpropham	65 (12)	Hexaconazole	70 (12)
Chlorpyrifos	70 (10)	Imazalil	80 (8)
Chlorpyrifos- méthyle	56 (6)	Imidaclopride	90 (7)
Clodinafop-propargyl	70 (6)	Indoxacarb	67 (15)
Coumaphos	95 (10)	Iprodion	80 (20)
Cymoxanil	70 (16)	Kresoxim- méthyle	89 (10)
Cypermethrine	91 (3)	Lambda-cyhalothrin	75 (13)
Cyproconazole	80 (13)	Lufenuron	60 (14)
Cyprodinil	49 (6)	Malathion	51 (5)
DDT-p,p'	76 (17)	Mecarbam	80 (5)
Diazinon	77 (9)	Mepanipyrim	76 (6)
Dichlorvos	92 (11)	Metalaxyl	95 (9)
Dicrotophos	52 (10)	Methacrifos	94 (12)
Dieldrin	81 (10)	Methamidophos	57 (4)
Difenoconazole	75 (8)	Methidathion	90 (7)
Diflubenzuron	114 (7)	Methiocarb	76 (9)
Dimethoate	97 (4)	Methomyl	77 (4)
Dimethomorph	57 (13)	Methoxychlore	85 (13)
Endosulfan	67 (12)	Metribuzin	89 (3)
		Myclobutanil	83 (8)
		Omethoate	49 (4)
		Oxadixyl	68 (6)
		Oxamyl	43 (17)
		Parathion	38 (10)
		Parathion- méthyle	84 (12)
		Penconazole	53 (7)
		Pendimethalin	85 (13)
		Phenthoate	51 (8)
		Phosalone	105 (14)
		Phosmet	60 (5)
		Phosphamidon	79 (13)
		Pirimicarb	89 (3)
		Primiphos- méthyle	42 (6)
		Procymidone	70 (6)
		Profenofos	76 (8)
		Propamocarb	80 (6)
		Propoxur	59 (4)
		Propiconazole	65 (17)
		Propyzamide	52 (6)
		Pyridaben	88 (8)
		Pyrimethanil	45 (8)
		Quinalphos	76 (9)
		Simazine	102 (6)
		Tetradifon	74 (11)
		Tebuconazole	56 (10)
		Thiamethoxam	48 (3)
		Thiophanate- méthyle	89 (12)
		Tolclofos- méthyle	49 (10)
		Triadimefon	50 (15)
		Triadimenol	56 (9)
		Triazophos	80 (5)
		Trifluraline	70 (14)
		Triphloxystrobine	43 (7)
		Vinclozolin	80 (12)

IV- Les sites d'études

Au Liban, environ 40 rivières importantes, dont 17 pérennes, s'écoulent de la chaîne du Mont-Liban et débouchent dans la Méditerranée. Ces cours d'eau et les bassins versants correspondants occupent une place importante dans les écosystèmes du pays. Outre leur rôle essentiel dans l'agriculture irriguée, les fleuves conditionnent la richesse et la diversité de la flore et de la faune libanaise, en particulier dans les vallées profondes où le climat local est

doux. Actuellement, la qualité des eaux est soumise à une forte pression exercée par l'accroissement de la population et par l'activité agricole et industrielle. Cette qualité est altérée notamment par l'utilisation excessive de produits agrochimiques tels les pesticides. Chaque type de masse d'eau (eaux de surface, eaux souterraines, eaux de transition, eaux côtière...) présente des spécificités qui lui sont propres tant en termes de temps de renouvellement qu'en termes de propriétés physico-chimiques. Malheureusement, l'instabilité politique au Liban a limité le développement d'une base de données complète permettant de qualifier la qualité de l'eau de surface libanaise. Dans ces travaux de thèse, le choix des sites d'études pour le déploiement des POCIS a été effectué suite à un monitoring par échantillonnage ponctuel de différents cours d'eau dans différentes régions libanaises dont 11 sites d'eau potable, 5 sites d'eau de surface et 3 sites d'eau souterraines. La contamination inattendue des eaux de surface par les pesticides rend leur étude approfondie indispensable. Parmi les 5 sites d'eau de surface étudiés, dans cette étude 3 sites ont été considérés les plus représentatifs des 3 majeures régions agricoles au Liban (Bekaa, Sud et Mont Liban). Les propriétés des différents sites d'études sont illustrées tableau 12.

Tableau 10: Propriétés des différents sites d'études

Site	Longueur de la rivière (km)	Volume moyen ($\text{mm}^3.\text{an}^{-1}$)	Débit moyen ($\text{m}^3.\text{sec}^{-1}$)	Débit maximal ($\text{m}^3.\text{sec}^{-1}$)	Débit minimal ($\text{m}^3.\text{sec}^{-1}$)
Qaraoun	170	167.83	5.38	43.61	0.01
Ibrahim	30	329.16	10.49	79.11	0.25
Hasbani	21	28.66	0.92	14.93	0.02

Source : MOE/UNDP/ECODIT, 2011

De manière générale, plus un système aquatique est vaste et moins les événements ponctuels et accidentels l'impactent car ils sont dilués dans l'étendue totale du système. En revanche, les systèmes de petites dimensions tels que les lacs et les rivières seront significativement impactés par les moindres événements et ce à une échelle de temps courte de quelques heures à quelques jours, ce qui conditionnera la stratégie d'échantillonnage (passif ou ponctuel) suivant le type d'information que nous souhaitons en retirer. Il faut toujours prendre en compte que les fluctuations de la qualité de l'eau est influencée par: (a) la variabilité des flux de la rivière en raison de l'extraction d'eau pour l'irrigation, (b) l'évaporation, (d) activités de maintenance près du réservoir, (e) et le mélange des contaminants. Les échantillonneurs développés ont été déployés sur divers sites environnementaux afin d'en évaluer l'applicabilité sur le terrain et aussi pour confronter leurs performances face à l'échantillonnage ponctuel classiquement effectué.

Le Qaraoun

Le choix du réservoir Qaraoun parmi les sites d'études choisis pour la gestion globale de l'eau de surface est basé sur le fait que la rivière Litani est la plus longue (170 km) et le plus grand fleuve au Liban. Le taux annuel moyen de décharge est de 770 million m^3 (Moudallal 1997). La source de la rivière est le ressort Al-Oliek dans la plaine de la Bekaa (ouest de Baalbeck), qui coule vers le sud parallèlement au Mont-Liban et se rejette dans la mer Méditerranée 7 km au nord de Tyr. Il ya deux unités hydrographiques majeurs du bassin Litani : le Haut et le

Bas bassin Litani, qui sont réunis dans la partie centrale du bassin au lac Qaraoun. Cette partie centrale n'est que le réservoir d'eau de surface principal du Liban (Fig.38).

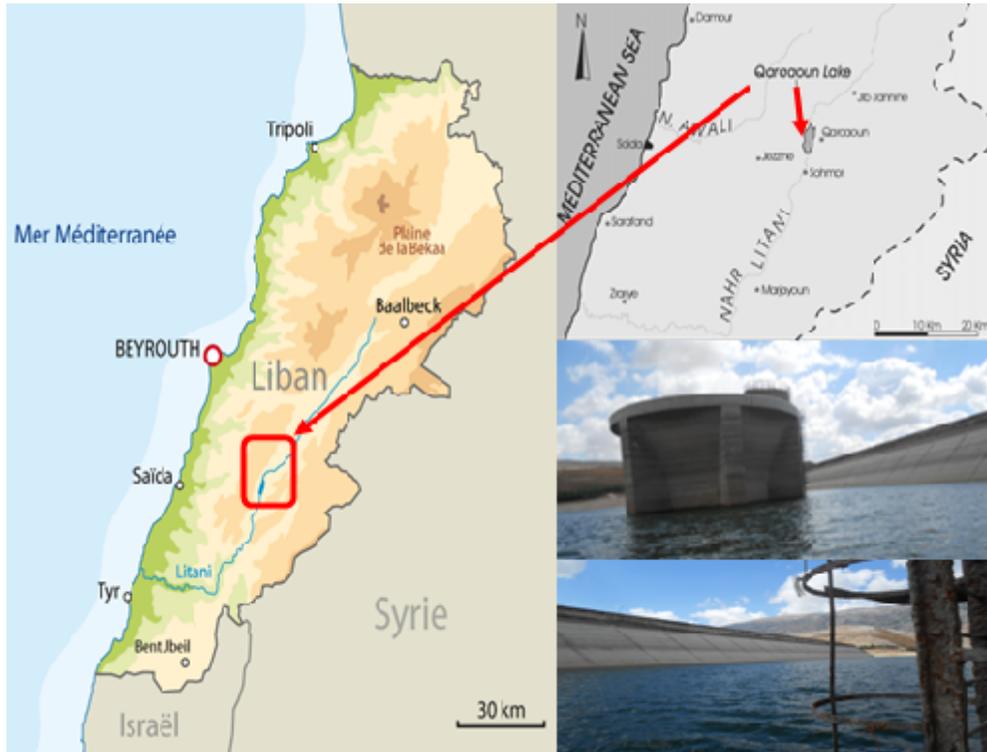


Figure 37: Site échantillonné dans le lac Qaraoun

Le lac de Qaraoun se situe dans la Bekaa occidentale à 800 mètres au dessus du niveau de la mer et sa surface est d'environ 12 km². C'est le plus grand lac artificiel au Liban établi sur le barrage de Qaraoun (Litani) construit en 1959. Le barrage est de 110 m de long et de 61 m de haut formant un réservoir qui peut stocker jusqu'à 220 million m³ d'eau dont 160 million m³ sont utilisés chaque année pour l'irrigation et l'hydroélectricité et 60 million m³ restent stockés dans le réservoir pour les saisons sèches (Jurdi et al. 2001). À l'heure actuelle, l'utilisation de cette masse d'eau est limitée à la production d'énergie et à l'irrigation de plus de 8000 hectares de terres agricoles dans la vallée de la Bekaa, ainsi que 31 000 hectares de terres agricoles dans le Sud (Kinab et Elkhoury 2012). Les eaux de ruissellement agricole sont l'une des principales sources de contamination du lac. Ainsi, les pollutions agricoles sont importantes, avec un accent particulier sur les pesticides puisque la Bekaa est l'une des entités libanaises la plus productive en produits agricoles. L'objectif de cette étude est donc d'évaluer la pollution de l'eau du lac de Qaraoun par les pesticides utilisés dans l'agriculture et surtout dans la zone près du barrage construit. Le barrage lui-même induit le dépôt de sédiments et réduit les turbulences générant par là des fluctuations de la qualité de l'eau (Jurdi et al. 2002).

L'échantillonnage du lac Qaraoun a été effectué pendant la saison sèche (Mai 2013-Octobre 2013) où le débit de la rivière est le plus bas et donc la dilution de l'eau est faible, ce qui suggère une concentration annuelle des polluants la plus élevée. Le seul site d'échantillonnage choisi pour le déploiement des POCIS est celui le plus proche du barrage

suite aux difficultés logistiques d'exposition des POCIS dans d'autres sites du lac. Dans ces travaux de thèse, l'échantillonnage du lac Qaraoun est ponctuel et passif, les deux étant comparés.

Bassin versant de la rivière Ibrahim

Ce cours d'eau a fait l'objet de plusieurs études antérieures, vu l'importance de son bassin versant reconnu comme site du patrimoine mondial. Certaines de ces études ont porté sur l'hydrologie, la géologie et la géomorphologie du bassin versant (Abdel-Rahman et Nader 2002; BouSaab et al. 2007); d'autres se sont intéressées au dosage des paramètres physico-chimiques et à la pollution par les métaux lourds (Korfali et Davies 2003; Saad et al. 2003; El Samrani et al. 2005), et d'autres se sont intéressées à la détermination de la qualité bactériologique des eaux de la rivière Nahr Ibrahim et de ses principaux affluents et à évaluer la variabilité spatiale et temporelle, en temps sec et en temps de pluie, de cette qualité bactériologique. La présente étude quant à elle, consiste à déterminer la qualité chimique de l'eau en évaluant le taux des pesticides qui contaminent ce cours d'eau.

La rivière Ibrahim est caractérisée avant tout par une très forte vitesse du courant par comparaison avec d'autres rivières au Liban. C'est l'une des principales rivières, représentant 9% de la masse d'eau globale des fleuves au Liban. Son estuaire est situé dans la Méditerranée, à 20 km au nord de la capitale Beyrouth. Il s'agit d'un bassin versant de surface 326 km², de 30 km de long, ayant un débit maximal (408 millions de m³/an) parmi les rivières libanaises (Assaker et al. 2012) (Fig.38). Les précipitations annuelles moyennes varient entre 900 et 1400 mm, et augmentent avec l'altitude (ElAmil et Oudwane 2000). Les calcaires du Jurassique et du Crétacé forment l'armature principale du bassin versant (ElAmil et Oudwane 2000). Celui-ci est caractérisé par une biodiversité remarquable (environ 25% des espèces de la faune et de la flore identifiées au Liban) (Korfali et Davies 2003). Deux sources principales de la rivière maintiennent l'écoulement de l'eau durant toute l'année : la source d'Afqa (1200 m d'altitude) et la source de Rouaïs (1300 m d'altitude). Ces sources débitent respectivement 0,75 m³.s⁻¹ et 0,4 m³.s⁻¹ en été (Saab *et al.*, 2007). Plusieurs cours d'eau supplémentaires enrichissent le débit de la rivière principale et constituent un réseau hydrographique hiérarchisé et dendritique (ElAmil et Oudwane 2000; BouSaab et al. 2007).

Ce site choisi pour l'étude est une région typique des régions libanaises, car tous les aspects de mauvaise gestion des ressources naturelles et des risques y existent (Shaban 2011). Le problème prend une autre dimension du fait que cette rivière est sujette depuis les dernières décennies à des pollutions chimiques en raison des rejets agricoles, industriels et domestiques non traités. Par conséquent, il devient d'une importance majeure de réfléchir à la gestion de ces ressources du bassin versant de la rivière Ibrahim, et plus particulièrement en ce qui concerne les pesticides typiquement car il n'existe pas de données dans la littérature évaluant la contamination de ce site par les pesticides.

L'échantillonnage du bassin versant de la rivière Ibrahim a été effectué sur une durée de 12 mois successifs (Mai 2013-Mai 2014) afin d'effectuer une évaluation temporelle de la contamination par les pesticides.

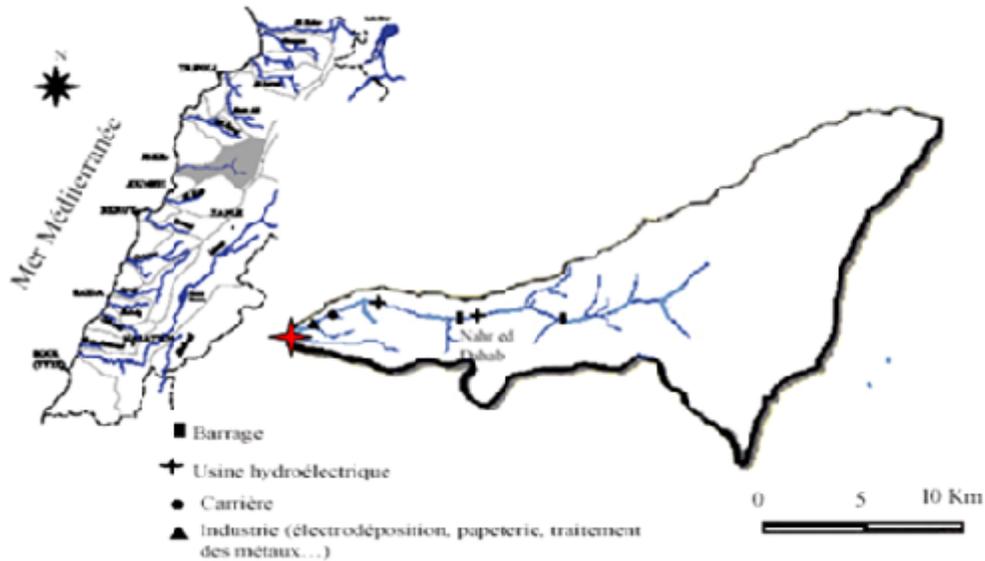


Figure 38: Site échantillonné dans le Bassin versant de la rivière Ibrahim

Le seul site d'échantillonnage choisi pour le déploiement des POCIS est situé dans l'estuaire du bassin versant suggéré comme le réservoir final de toute contamination affectant ce cours d'eau. Dans ces travaux de thèse, l'échantillonnage de la rivière Ibrahim est ponctuel et passif.

Le Hasbani

La rivière Hasbani représente l'une des deux rivières qui ne se décharge pas dans la mer Méditerranée. L'eau de la rivière provient essentiellement de deux sources libanaises dans les villages de Wazzani et Hasbaya du Liban-Sud. La rivière Hasbani d'une altitude de 80 m au dessus de la surface de la mer, parcourt 40 km en territoire libanais, traverse les frontières libanaises et après sa jonction avec la rivière Baniyas issue de la Syrie débouche sur la rivière Jourdain au nord de la Palestine (Fig.39).



Figure 39: Site échantillonné dans la rivière Hasbani

Le Hasbani a un régime pluvio-nival contrôlé à la fois par les précipitations et la fonte des neiges qui couvre les sommets du mont Al Sheikh et Haramoun presque la totalité de l'année. C'est une rivière de 65 km de long et de surface de 600 km². Son débit moyen est aux alentours de 4,28 m³.s⁻¹.

La rivière Hasbani représente une source de vie principale pour la ville Hasbaya qui alimente presque la totalité de ses terres agricoles. L'agriculture de la région est surtout tournée vers les saules, les eucalyptus, les olives et les oranges. La diminution croissante des précipitations et la baisse progressive du niveau de l'eau au cours des dernières années n'a pas arrêté les productions agricoles. A partir d'un seul site d'échantillonnage, on a pu former une base donnée à propos la contamination par les pesticides dans ce site au cours de cette étude de thèse (Fig.II.9). L'échantillonnage de la rivière Hasbani (Octobre 2012- Mars 2013) a été effectué par échantillonnage ponctuel et passif.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aamlid, T. S., B. Molteberg, F. Enger etA. A. Steensohn (2006). Evaluation of *Agrostis* and *Festuca* varieties for use on Scandinavian golf greens. Results from variety testing at Landvik and Apelsvoll 2003-2006. *Bioforsk Report* 1 (189), 32 pp.
- Abdel-Rahman, A. F. M. etF. H. Nader (2002). "Characterization of the Lebanese Jurassic-Cretaceous carbonate stratigraphic sequence: a geochemical approach." *Geological Journal* **37**(1): 69-91.
- Aguilar-Martínez, R., M. A. Palacios-Corvillo, R. Greenwood, G. A. Mills, B. Vrana etM. M. Gómez-Gómez (2008). "Calibration and use of the Chemcatcher® passive sampler for monitoring organotin compounds in water." *Analytica Chimica Acta* **618**(2): 157-167.
- Alvarez, D. (1999). Development of an integrative sampling device for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. Columbia, MO, USA, University of Missouri-Columbia. **PhD**.
- Alvarez, D. (1999). Development of an integrative sampling device for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. Columbia, MO, USA., University of Missouri. **PhD thesis**.
- Alvarez, D. (2004). "Development of a passive, in situ integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments." *Environmental Toxicology and Chemistry* **23**: 1640-1649.
- Alvarez, D. (2013). "Development of semipermeable membrane devices (SPMDs) and polar organic chemical integrative samplers (POCIS) for environmental monitoring." *Environmental Toxicology and Chemistry* **32**(10): 2179-2181.
- Alvarez, D., J. N. Huckins, J. D. Petty, T. Jones-Lepp, F. Stuer-Lauridsen, D. T. Getting, J. P. Goddard etA. Gravell (2007). Chapter 8 Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS). *Comprehensive Analytical Chemistry*. G. M. R. Greenwood etB. Vrana, Elsevier. **Volume 48**: 171-197.
- Alvarez, D., K. A. Maruya, N. G. Dodder, W. Lao, E. T. Furlong etK. L. Smalling (2014). "Occurrence of contaminants of emerging concern along the California coast (2009-10) using passive sampling devices." *Marine Pollution Bulletin* **81**(2): 347-354.
- Alvarez, D., P. E. Stackelberg, J. D. Petty, J. N. Huckins, E. T. Furlong, S. D. Zaugg etM. T. Meyer (2005). "Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream." *Chemosphere* **61**(5): 610-622.
- Alvarez, D. A., J. D. Petty, J. N. Huckins, T. L. Jones-Lepp, D. T. Getting, J. P. Goddard etS. E. Manahan (2004). "Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments." *Environmental Toxicology and Chemistry* **23**(7): 1640-1648.
- Alvarez, D. A., M. R. Rosen, S. D. Perkins, W. L. Cranor, V. L. Schroeder etT. L. Jones-Lepp (2012). "Bottom sediment as a source of organic contaminants in Lake Mead, Nevada, USA." *Chemosphere* **88**(5): 605-611.
- Apperson, C. S., C. H. Schaefer, A. E. Colwell, G. H. Werner, N. L. Anderson, E. F. Dupras etD. R. Longanecker (1978). "Effects of Diflubenzuron on *Chaoborus astictopus* and Nontarget Organisms and Persistence of Diflubenzuron in Lentic Habitats." *Journal of Economic Entomology* **71**(3): 521-527.
- Arditsoglou, A. etD. Voutsas (2008). "Passive sampling of selected endocrine disrupting compounds using polar organic chemical integrative samplers." *Environmental Pollution* **156**(2): 316-324.
- Arias-Estévez, M., E. López-Periago, E. Martínez-Carballo, J. Simal-Gándara, J.-C. Mejuto etL. García-Río (2008). "The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources." *Agriculture, Ecosystems & Environment* **123**(4): 247-260.
- Assaker, A., T. Darwish, F. G. etN. M. (2012). "Use of remote sensing and GIS to assess the anthropogenic impact on forest fires in Nahr Ibrahim watershed, Lebanon." *Lebanese Science Journal* **13**(1): 15-28.

- Assoumani, A., S. Lissalde, C. Margoum, N. Mazzella et M. Coquery (2013). "In situ application of stir bar sorptive extraction as a passive sampling technique for the monitoring of agricultural pesticides in surface waters." Science of The Total Environment **463–464**(0): 829-835.
- Aubertot, J. N., J.M. Barbier, A. Carpentier, J.J. Gril, L. Guichard, P. Lucas, S. Savary, I. Savini et M. Voltz (2005). Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. Expertise scientifique collective, synthèse du rapport, INRA et Cemagref (France): 64
- Axelman, J., K. Næs, C. Näf et D. Broman (1999). "Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in semipermeable membrane devices and caged mussels (*Mytilus edulis* L.) in relation to water column phase distribution." Environmental Toxicology and Chemistry **18**(11): 2454-2461.
- Bailly, E., Y. Levi et S. Karolak (2013). "Calibration and field evaluation of polar organic chemical integrative sampler (POCIS) for monitoring pharmaceuticals in hospital wastewater." Environmental Pollution **174**(0): 100-105.
- Baltussen, E., P. Sandra, F. David et C. Cramers (1999). "Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles." Journal of Microcolumn Separations **11**(10): 737-747.
- Baranowska, I., H. Barchanska, R. A. Abuknesha, R. G. Price et A. Stalmach (2008). "ELISA and HPLC methods for atrazine and simazine determination in trophic chains samples." Ecotoxicol Environ Saf **70**(2): 341-348.
- Baroudi, M., H. Bakkour, J. Halwani, S. Taha, R. El Osmani et A. H. Mouneimne (2012). "Determination of pesticides, nitrates and nitrites level in groundwater of Akkar plain in Northern Lebanon." Journal of Applied Sciences Research **8**(8): 4663-4667.
- Barr, D. B. et B. Buckley (2012). 1.20 - Collection and Preparation of Human Biological Specimens for Contaminant Analysis. Comprehensive Sampling and Sample Preparation. J. Pawliszyn. Oxford, Academic Press: 373-380.
- Bartelt-Hunt, S. L., D. D. Snow, T. Damon-Powell, D. L. Brown, G. Prasai, M. Schwarz et A. S. Kolok (2011). "Quantitative evaluation of laboratory uptake rates for pesticides, pharmaceuticals, and steroid hormones using POCIS." Environmental Toxicology and Chemistry **30**(6): 1412-1420.
- Bashour, I. (2008). Pesticides, Fertilizers and Food Safety ARAB ENVIRONMENT FUTURE CHALLENGES. M. K. T. a. N. W. SAAB, AFED.
- Baudet, A. et V. Lejeune (2013). Index phytosanitaire ACTA 2014, Acta.
- Bäuerlein, P. S., J. E. Mansell, T. L. ter Laak et P. de Voogt (2011). "Sorption Behavior of Charged and Neutral Polar Organic Compounds on Solid Phase Extraction Materials: Which Functional Group Governs Sorption?" Environmental Science & Technology **46**(2): 954-961.
- Bayen, S., E. Segovia, L. L. Loh, D. F. Burger, H. S. Eikaas et B. C. Kelly (2014). "Application of Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) to monitor emerging contaminants in tropical waters." Science of The Total Environment **482–483**(0): 15-22.
- Bayen, S., X. Yi, E. Segovia, Z. Zhou et B. C. Kelly (2014). "Analysis of selected antibiotics in surface freshwater and seawater using direct injection in liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry." Journal of Chromatography A **1338**(0): 38-43.
- Beckie, H. J. et F. J. Tardif (2012). "Herbicide cross resistance in weeds." Crop Protection **35**(0): 15-28.
- Belles, A. (2012). "Développement et applications environnementales des échantillonneurs passifs pour la surveillance des écosystèmes aquatiques". Bordeaux-France, University of Bordeaux. **phD thesis**.
- Belles, A., P. Pardon et H. Budzinski (2014b). "Development of an adapted version of polar organic chemical integrative samplers (POCIS-Nylon)." Analytical and Bioanalytical Chemistry **406**(4): 1099-1110.
- Belles, A., N. Tapie, P. Pardon et H. Budzinski (2014a). "Development of the performance reference compound approach for the calibration of "polar organic chemical integrative sampler" (POCIS)." Analytical and Bioanalytical Chemistry **406**(4): 1131-1140.

- Bera, A. K., T. Rana, S. Das, D. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, D. Pan, S. De, S. Samanta, Atalanta Narayan Chowdhury, Tapan Kumar Mondal et Subrata Kumar Das (2010). "Ground water arsenic contamination in West Bengal, India: A risk of sub-clinical toxicity in cattle as evident by correlation between arsenic exposure, excretion and deposition." Toxicology and Industrial Health **26**(10): 709-716.
- Berbegal, M., J. Armengol et J. García-Jiménez (2011). "Evaluation of fungicides to control circular leaf spot of persimmon caused by *Mycosphaerella nawae*." Crop Protection **30**(11): 1461-1468.
- Bergqvist, P.-A., B. Strandberg, R. Ekelund, C. Rappe et Å. Granmo (1998). "Temporal Monitoring of Organochlorine Compounds in Seawater by Semipermeable Membranes following a Flooding Episode in Western Europe." Environmental Science & Technology **32**(24): 3887-3892.
- Bliefert, C. et R. Perraud (2001). Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets. Paris, De Boeck Université.
- Bonnefoy, N. (2012). Les pesticides et leur impact sur la santé et l'environnement. S. N. 42.
- Booij, K., J. R. Hoedemaker et J. F. Bakker (2003). "Dissolved PCBs, PAHs, and HCB in Pore Waters and Overlying Waters of Contaminated Harbor Sediments." Environmental Science & Technology **37**(18): 4213-4220.
- Booij, K., H. M. Sleiderink et F. Smedes (1998). "Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards." Environmental Toxicology and Chemistry **17**(7): 1236-1245.
- Booij, K., F. Smedes et E. M. van Weerlee (2002). "Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers." Chemosphere **46**(8): 1157-1161.
- Booij, K., R. van Bommel, A. Mets et R. Dekker (2006). "Little effect of excessive biofouling on the uptake of organic contaminants by semipermeable membrane devices." Chemosphere **65**(11): 2485-2492.
- Booij, K., B. Vrana et J. N. Huckins (2007). Chapter 7 Theory, modelling and calibration of passive samplers used in water monitoring. Comprehensive Analytical Chemistry. G. M. R. Greenwood et B. Vrana, Elsevier. **Volume 48**: 141-169.
- Booij, K., V. B., Huckins J.N., (2007). Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring **48**: 141-169.
- Bopp, S., H. Weiß et K. Schirmer (2005). "Time-integrated monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in groundwater using the Ceramic Dosimeter passive sampling device." Journal of Chromatography A **1072**(1): 137-147.
- BouSaab, H., N. Nassif, A. G. El Samrani, R. Daoud, S. Medawar et N. Ouaini (2007). "Suivi de la qualité bactériologique des eaux de surface (rivière Nahr Ibrahim, Liban)." Revue des sciences de l'eau **20**(4): 341-352.
- Boutin, C., B. Strandberg, D. Carpenter, S. K. Mathiassen et P. J. Thomas (2014). "Herbicide impact on non-target plant reproduction: What are the toxicological and ecological implications?" Environmental Pollution **185**(0): 295-306.
- Bueno, M. J., M. D. Hernando, A. Agüera et A. R. Fernández-Alba (2009). "Application of passive sampling devices for screening of micro-pollutants in marine aquaculture using LC-MS/MS." Talanta **77**(4): 1518-1527.
- Byrne, B. A. et R. I. Aylott (1980). "Concentration for removing organic materials from aquatic systems. British Patent, No. 1566253."
- Cairns, T. et J. Sherma (1992). Emerging Strategies for Pesticide Analysis, Taylor & Francis.
- Cairns, T. et J. Sherma (1992). Emerging Strategies for Pesticides Analysis, Taylor & Francis.
- Calvet, R., E. Barriuso, C. Bedos, P. Benoit, M.-P. Charnay et Y. Coquet (2005). Les pesticides dans le sol: Conséquences agronomiques et environnementales.
- Carabias-Martinez, R., C. Garcia-Hermida, E. Rodriguez-Gonzalo et L. Ruano-Miguel (2005). "Behaviour of carbamate pesticides in gas chromatography and their determination with

- solid-phase extraction and solid-phase microextraction as preconcentration steps." *J Sep Sci* **28**(16): 2130-2138.
- Carvalho, F. P., J. P. Villeneuve, C. Cattini, I. Tolosa, D. D. Thuan et D. D. Nhan (2008). "Agrochemical and polychlorobiphenyl (PCB) residues in the Mekong River delta, Vietnam." *Marine Pollution Bulletin* **56**(8): 1476-1485.
- Central Intelligence Agency (2014). "The world factbook/Lebanon."
- Chapalamadugu, S. et G. Chaudhry (1992). "Microbiological and biotechnological aspects of metabolism of carbamates and organophosphates." *Critical Reviews in biotechnology* **12**: 33.
- Charlestra, L., A. Amirbahman, D. L. Courtemanch, D. A. Alvarez et H. Patterson (2012). "Estimating pesticide sampling rates by the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in the presence of natural organic matter and varying hydrodynamic conditions." *Environmental Pollution* **169**(0): 98-104.
- Chernyak, S. M., C. P. Rice et L. L. McConnell (1996). "Evidence of currently-used pesticides in air, ice, fog, seawater and surface microlayer in the Bering and Chukchi seas." *Marine Pollution Bulletin* **32**(5): 410-419.
- Coquery, M., A. Morin, A. Bécue et B. Lepot (2005). "Priority substances of the European Water Framework Directive: analytical challenges in monitoring water quality." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **24**(2): 117-127.
- Couleaud G., Maumene C., Walker A.-S. et L. P. (2009). Réseau performance : "Une sixième année de diagnostic de la résistance de septoria tritici aux principaux fongicides utilisés en France". *AFPP- 9ème CONFÉRENCE INTERNATIONALE SUR LES MALADIES DES PLANTES*. TOURS.
- Creusot, N., N. Tapie, B. Piccini, P. Balaguer, J.-M. Porcher, H. Budzinski et S. Ait-Aïssa (2013). "Distribution of steroid- and dioxin-like activities between sediments, POCIS and SPMD in a French river subject to mixed pressures." *Environmental Science and Pollution Research* **20**(5): 2784-2794.
- Dalton, R. L., F. R. Pick, C. Boutin et A. Saleem (2014). "Atrazine contamination at the watershed scale and environmental factors affecting sampling rates of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS)." *Environmental Pollution* **189**(0): 134-142.
- Dane, F. et O. Dalgic (2005). "The effects of fungicide benomyl (benlate) on growth and mitosis in onion (*Allium cepa* L.) root apical meristem." *Acta Biol Hung* **56**(1-2): 119-128.
- Daughton, C. G. (2013). Chapter 2 - Pharmaceuticals in the Environment: Sources and Their Management. *Comprehensive Analytical Chemistry*. D. B. Mira Petrovic et P. Sandra, Elsevier. **Volume 62**: 37-69.
- DeMicco, A., K. R. Cooper, J. R. Richardson et L. A. White (2010). "Developmental neurotoxicity of pyrethroid insecticides in zebrafish embryos." *Toxicol Sci* **113**(1): 177-186.
- Di Carro, M., L. Bono et E. Magi (2014). "A simple recirculating flow system for the calibration of polar organic chemical integrative samplers (POCIS): Effect of flow rate on different water pollutants." *Talanta* **120**(0): 30-33.
- Ding, Y., C. Yang, L. Zhu et J. Zhang (2010). "Photoelectrochemical activity of liquid phase deposited TiO₂ film for degradation of benzotriazole." *Journal of Hazardous Materials* **175**(1-3): 96-103.
- EFSA (2012). "EFSA Guidance Document on the Risk Assessment of Plant Protection Products on Bees (draft version published for public consultation on 20 September 2012.)"
- El-Osmani, R., S. Net, D. Dumoulin, M. Baroudi, H. Bakkour et B. Ouddane (2014). "Solid phase extraction of organochlorine pesticides residues in groundwater (Akkar Plain, North Lebanon)." *International Journal of Environmental Research* **8**(4): 903-912.
- El Bakouri, H., A. Ouassini, J. Morillo et J. Usero (2008). "Pesticides in ground water beneath Loukkos perimeter, Northwest Morocco." *Journal of Hydrology* **348**(3-4): 270-278.
- El Samrani, A. G., V. Kazpard, N. Ouaini, B. Lartiges, K. Slim et Z. Saad (2005). "Trace element carriers in river sediments (Ibrahim River Lebanon): Investigation on natural and anthropogenic inputs." *International journal of Civil and Environmental Engineering* **1**: 1-16.

- ElAmil, R. etJ. Oudwane (2000). Les ressources en eau et en matières minérales du bassin versant du Nahr Ibrahim. Mémoire de fin d'études en maîtrise de biologie, Faculté des Sciences II, Université Libanaise. Fanar, Liban: 42.
- Ellis, G. S., C. E. Rostad, J. N. Huckins, C. J. Schmitt, J. D. Petty etP. Maccarthy (1995). "Evaluation of lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organochlorine contaminants in the Upper Mississippi river." Environmental Toxicology and Chemistry **14**(11): 1875-1884.
- Endo, S., A. Pfennigsdorff etK.-U. Goss (2011). "Salting-Out Effect in Aqueous NaCl Solutions: Trends with Size and Polarity of Solute Molecules." Environmental Science & Technology **46**(3): 1496-1503.
- EPA (2014). "www.epa.gov."
- ESCWA (2007). "<http://www.escwa.un.org/>."
- ESCWA (2010). Water sector in Lebanon. An operational framework for undertaking legislative and institutional reforms.
- Esteve-Turrillas, F. A., V. Yusà, A. Pastor etM. de la Guardia (2008). "New perspectives in the use of semipermeable membrane devices as passive samplers." Talanta **74**(4): 443-457.
- Estoppey, N., A. Schopfer, J. Omlin, P. Esseiva, E. L. M. Vermeirssen, O. Delémont etL. F. De Alencastro (2014). "Effect of water velocity on the uptake of polychlorinated biphenyls (PCBs) by silicone rubber (SR) and low-density polyethylene (LDPE) passive samplers: An assessment of the efficiency of performance reference compounds (PRCs) in river-like flow conditions." Science of The Total Environment **499**(0): 319-326.
- European Union (EU) (1991). Council directive 91/414/CEE of 15 July 1991 on the placing on the market of plant protection products.
- European Union (EU) (1998). Council directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. **Council Directive 98/83/EC**.
- Fairbanks, M. M., G. E. S. J. Hardy etJ. A. McComb (2002). "Mitosis and meiosis in plants are affected by the fungicide phosphite." Australasian Plant Pathology **31**(3): 281-289.
- FAO (2009). FAO's Information System on Water and Agriculture/ Lebanon/ Water resources and use.
- FAO (2009). "Prévention et l'élimination des pesticides périmés (Pesticide Stock Mangement System (PSMS))."
- FAO (2012). "<http://faostat.fao.org>."
- FAO (2012). Pesticides Trade.
- FAO (2014). Computation of long-term annual renewable water resources by country (in km³/yr, average).
- FAO (2014). <http://faostat.fao.org/site/612/default.aspx#ancor>.
- Fauvelle, V., N. Mazzella, A. Belles, A. Moreira, I. Allan etH. Budzinski (2014). "Optimization of the polar organic chemical integrative sampler for the sampling of acidic and polar herbicides." Analytical and Bioanalytical Chemistry **406**(13): 3191-3199.
- Fauvelle, V., N. Mazzella, F. Delmas, K. Madarassou, M. Eon etH. Budzinski (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.
- Fedorova, G., T. Randak, O. Golovko, V. Kodes, K. Grabicova etR. Grabic (2014). "A passive sampling method for detecting analgesics, psycholeptics, antidepressants and illicit drugs in aquatic environments in the Czech Republic." Science of The Total Environment **487**(0): 681-687.
- Finizio, A., M. Calliera etM. Vighi (2001). "Rating Systems for Pesticide Risk Classification on Different Ecosystems." Ecotoxicology and Environmental Safety **49**(3): 262-274.
- Fisher, S. K. etS. Wonnacott (2012). Chapter 13 - Acetylcholine. Basic Neurochemistry (Eighth Edition). S. T. Brady, G. J. Siegel, R. W. Albers etD. L. Price. New York, Academic Press: 258-282.

- Fitzpatrick, A., J. FOX etK. LEUNG (2001). "Environmental baseline survey of the Nahr Ibrahim, Lebanon." Masters of engineering, Department of civil and environmental engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, Etats-Unis, 114 p.
- Fournet, F., C. H. Sannier, M. Moriniere, P. Porcheron etN. Monteny (1995). "Effects of Two Insect Growth Regulators on Ecdysteroid Production in *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae)." Journal of Medical Entomology **32**(5): 588-593.
- Frederick, M. F. (2011, 2011/04/25/ 2011/09/01/06:20:55). "PI-51/PI088: Pesticide Toxicity Profile: Carbamate Pesticides." from <http://edis.ifas.ufl.edu/pi088>.
- GEST, M. A. (2009). Les pesticides. L. C. D. A. É. D. L. E. E. D. TERRITOIRE.
- Glotfelty, D. E., J. N. Seiber etA. Liljedahl (1987). "Pesticides in fog." Nature **325**(6105): 602-605.
- Gonzalez, J.-L., Munaron D., Podeur C., Tapie N., Budzinski H., Maruszczak N., Montero N. etB. M.-J. (2012). "Contribution a l'amélioration des techniques d'échantillonnage passif (DGT et POCIS)". Développement et amélioration techniques
- Górecki, T. etJ. Namieśnik (2002). "Passive sampling." TrAC Trends in Analytical Chemistry **21**(4): 276-291.
- Gourlay, C., M.-H. Tusseau-Vuillemin, J. Garric etJ.-M. Mouchel (2003). "Effect of dissolved organic matter of various origins and biodegradabilities on the bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in *Daphnia magna*." Environmental Toxicology and Chemistry **22**(6): 1288-1294.
- Graf, J. F. (1993). "The role of insect growth regulators in arthropod control." Parasitology Today **9**(12): 471-474.
- Greenwood, R., G. A. Mills etB. Roig (2007). "Introduction to emerging tools and their use in water monitoring." TrAC Trends in Analytical Chemistry **26**(4): 263-267.
- Gregor, D. J. etW. D. Gummer (1989). "Evidence of atmospheric transport and deposition of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Canadian Arctic snow." Environmental Science & Technology **23**(5): 561-565.
- Gullino, M. L., P. Leroux etC. M. Smith (2000). "Uses and challenges of novel compounds for plant disease control." Crop Protection **19**(1): 1-11.
- Gunold, R., R. B. Schäfer, A. Paschke, G. Schüürmann etM. Liess (2008). "Calibration of the Chemcatcher® passive sampler for monitoring selected polar and semi-polar pesticides in surface water." Environmental Pollution **155**(1): 52-60.
- Haitzer, M., S. Höss, W. Traunspurger etC. Steinberg (1999). "Relationship between concentration of dissolved organic matter (DOM) and the effect of DOM on the bioconcentration of benzo[a]pyrene." Aquatic Toxicology **45**(2-3): 147-158.
- Harman, C., I. J. Allan etE. L. M. Vermeirssen (2012). "Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler—a critical review." Environmental Toxicology and Chemistry **31**(12): 2724-2738.
- Harman, C., S. Brooks, R. C. Sundt, S. Meier etM. Grung (2011). "Field comparison of passive sampling and biological approaches for measuring exposure to PAH and alkylphenols from offshore produced water discharges." Marine Pollution Bulletin **63**(5-12): 141-148.
- Harman, C., K. E. Tollefsen, O. Bøyum, K. Thomas etM. Grung (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.
- Heringa, M. B. etJ. L. M. Hermens (2003). "Measurement of free concentrations using negligible depletion-solid phase microextraction (nd-SPME)." TrAC Trends in Analytical Chemistry **22**(9): 575-587.
- Hernando, M. D., M. J. Bueno etA. R. Fernández-Alba (2005). "Seawater quality control of microcontaminants in fish farm cage systems: Application of passive sampling devices." BOLETÍN . INSTITUTO ESPAÑOL DE OCEANOGRAFÍA **21** 10.

- Hernando, M. D., M. J. Gómez, A. Agüera etA. R. Fernández-Alba (2007). "LC-MS analysis of basic pharmaceuticals (beta-blockers and anti-ulcer agents) in wastewater and surface water." TrAC Trends in Analytical Chemistry **26**(6): 581-594.
- Herve, S., R. Paukku, J. Paasivirta, P. Heinonen etA. Södergren (1991). "Uptake of organochlorines from lake water by hexane-filled dialysis membranes and by mussels." Chemosphere **22**(11): 997-1001.
- Himel, C. M., George W. Bailey etH. Loats (1990). Pesticide sources to soil and principles of spray physics. Athens.
- Huckins, J. N., G. K. Manuweera, J. D. Petty, D. Mackay etJ. A. Lebo (1993). "Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water." Environmental science & technology **27**(12): 2489-2496.
- Huckins, J. N., J. D. Petty, J. A. Lebo, F. V. Almeida, K. Booij, D. A. Alvarez, W. L. Cranor, R. C. Clark etB. B. Mogensen (2002). "Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices." Environmental science & technology **36**(1): 85-91.
- Huckins, J. N., J. D. Petty, C. E. Orazio, J. A. Lebo, R. C. Clark, V. L. Gibson, W. R. Gala etK. R. Echols (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**(21): 3918-3923.
- Huckins, J. N., Petty, J.D., Booij, K., (2006). Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices. New York, NY (USA). Springer Science+Business Media.
- Huckins, J. N., M. W. Tubergen etG. K. Manuweera (1990). "Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential." Chemosphere **20**(5): 533-552.
- Hwang, I.-C., H.-y. Kwak etS.-J. Park (2010). "Determination and prediction of Kow and dimensionless Henry's constant (H) for 6 ether compounds at several temperatures." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **16**(4): 629-633.
- Ibrahim, I., A. Togola etC. Gonzalez (2013a). "Polar organic chemical integrative sampler (POCIS) uptake rates for 17 polar pesticides and degradation products: laboratory calibration." Environmental science and pollution research international **20**(6): 3679-3687.
- Ibrahim, I., A. Togola etC. Gonzalez (2013b). "In-situ calibration of POCIS for the sampling of polar pesticides and metabolites in surface water." Talanta **116**(0): 495-500.
- Jacquet, R., C. Miège, P. Bados, S. Schiavone etM. Coquery (2012). "Evaluating the polar organic chemical integrative sampler for the monitoring of beta-blockers and hormones in wastewater treatment plant effluents and receiving surface waters." Environmental Toxicology and Chemistry **31**(2): 279-288.
- Jones-Lepp, T. L., D. A. Alvarez, J. D. Petty etJ. N. Huckins (2004). "Polar Organic Chemical Integrative Sampling and Liquid Chromatography–Electrospray/Ion-Trap Mass Spectrometry for Assessing Selected Prescription and Illicit Drugs in Treated Sewage Effluents." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **47**(4): 427-439.
- Jurdi, M., S. Ibrahim Korfali, Y. Karahagopian etB. Davies (2002). "Evaluation of Water Quality of the Qaraaoun Reservoir, Lebanon: Suitability for Multipurpose Usage." Environmental Monitoring and Assessment **77**(1): 11-30.
- Jurdi, M., S. Ibrahim Korfali, Y. Karahagopian etB. E. Davies (2001). "A prototype study for the management of surface water resources, Lebanon." Water Policy **3**(1): 41-46.
- Kaserzon, S. L., D. W. Hawker, K. Kennedy, M. Bartkow, S. Carter, K. Booij etJ. F. Mueller (2014). "Characterisation and comparison of the uptake of ionizable and polar pesticides, pharmaceuticals and personal care products by POCIS and Chemcatchers." Environmental Science: Processes & Impacts **16**(11): 2517-2526.
- Kennedy, R. J., S. J. Kirk etK. R. Gardiner (2001). "Probiotics in IBD." Gut **49**(6): 873.

- Kinab, E. etM. Elkhoury (2012). "Renewable energy use in Lebanon: Barriers and solutions." Renewable and Sustainable Energy Reviews **16**(7): 4422-4431.
- Kingston, J. K., R. Greenwood, G. A. Mills, G. M. Morrison etL. B. Persson (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 : JEM **2**(5): 487-495.
- Knight, H., A. J. Trewavas etM. R. Knight (1997). "Calcium signalling in Arabidopsis thaliana responding to drought and salinity." The Plant Journal **12**(5): 1067-1078.
- Kohoutek, J., B. Maršálek etL. Bláha (2010). "Evaluation of the novel passive sampler for cyanobacterial toxins microcystins under various conditions including field sampling." Analytical and Bioanalytical Chemistry **397**(2): 823-828.
- Korfali, S. etB. Davies (2003). "A Comparison of Metals in Sediments and Water in the River Nahr-Ibrahim, Lebanon: 1996 and 1999." Environmental Geochemistry and Health **25**(1): 41-50.
- Kot-Wasik, A., B. Zabiegała, M. Urbanowicz, E. Dominiak, A. Wasik etJ. Namieśnik (2007). "Advances in passive sampling in environmental studies." Analytica Chimica Acta **602**(2): 141-163.
- Kot, A., B. Zabiegała etJ. Namieśnik (2000). "Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water." TrAC Trends in Analytical Chemistry **19**(7): 446-459.
- Kouzayha, A. (2011). Developpement des methodes analytiques pour la detection et la quantification de traces des HAP et de pesticides dans l'eau. Application a l'evaluation de la qualite des eaux libanaises. Chimie Analytique et Environnement. Bordeaux, Universite de Bordeaux1. **Docteur**.
- Kouzayha, A., A. Al Ashi, R. Al Akoum, M. Al Iskandarani, H. Budzinski etF. Jaber (2013). "Occurrence of Pesticide Residues in Lebanon's Water Resources." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **91**(5): 503-509.
- Kutcher, H. R., A. M. Johnston, K. L. Bailey etS. S. Malhi (2011). "Managing crop losses from plant diseases with foliar fungicides, rotation and tillage on a Black Chernozem in Saskatchewan, Canada." Field Crops Research **124**(2): 205-212.
- Larson, S. J., P. D. Capel, D. A. Goolsby, S. D. Zaugg etM. W. Sandstrom (1995). "Relations between pesticide use and riverine flux in the Mississippi River basin." Chemosphere **31**(5): 3305-3321.
- Leonard, A. W., R. V. Hyne etF. Pablo (2002). "Trimethylpentane-containing passive samplers for predicting time-integrated concentrations of pesticides in water: Laboratory and field studies." Environmental Toxicology and Chemistry **21**(12): 2591-2599.
- Leonard, R. A. (1990). Movement of Pesticides into Surface Waters. Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling. H. H. Cheng, Soil Science Society of America: 303-349.
- Leroux, P. (2003). "Modes d'action des produits phytosanitaires sur les organismes pathogènes des plantes." Comptes Rendus Biologies **326**(1): 9-21.
- Leroux, P. etM. Gredt (1995). "Étude in vitro de la résistance de Botrytis cinerea aux fongicides anilinoypyrimidines." Agronomie **15**(6): 367-370.
- Li, H., P. A. Helm etC. D. Metcalfe (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**(4): 751-762.
- Li, H., P. A. Helm, G. Paterson etC. D. Metcalfe (2011). "The effects of dissolved organic matter and pH on sampling rates for polar organic chemical integrative samplers (POCIS)." Chemosphere **83**(3): 271-280.
- Li, H., E. L. M. Vermeirssen, P. A. Helm etC. D. Metcalfe (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.
- Liedtke, A., R. Schönenberger, R. I. L. Eggen etM. J. F. Suter (2009). "Internal exposure of whitefish (*Coregonus lavaretus*) to estrogens." Aquatic Toxicology **93**(2-3): 158-165.

- Liess, M., R. Schulz, M. H. D. Liess, B. Rother et R. Kreuzig (1999). "Determination of insecticide contamination in agricultural headwater streams." Water Research **33**(1): 239-247.
- Liliana, J. (2007). Etudes des risques liés à l'utilisation des pesticides organochlorés et impact sur l'environnement et la santé humaine INSTITUT DE GENIE DE L'ENVIRONNEMENT ET ECODEVELOPPEMENT. LYON CLAUDE BERNARD **Doctorat**: 227.
- Lissalde, S., N. Mazzella, V. Fauvelle, F. Delmas, P. Mazellier et B. Legube (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.
- Lissalde, S., N. Mazzella et P. Mazellier (2014). "Polar organic chemical integrative samplers for pesticides monitoring: Impacts of field exposure conditions." Science of The Total Environment **488-489**(0): 188-196.
- Lobpreis, T., B. Vrana, E. Dominiak, K. Dercová, G. A. Mills et R. Greenwood (2008). "Effect of housing geometry on the performance of Chemcatcher™ passive sampler for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water." Environmental Pollution **153**(3): 706-710.
- López-Granados, F., M. Jurado-Expósito, S. Álamo et L. Garcá aTorres (2004). "Leaf nutrient spatial variability and site-specific fertilization maps within olive (*Olea europaea* L.) orchards." European Journal of Agronomy **21**(2): 209-222.
- Lubbe, A., H. Gude, R. Verpoorte et Y. H. Choi (2013). "Seasonal accumulation of major alkaloids in organs of pharmaceutical crop *Narcissus Carlton*." Phytochemistry **88**: 43-53.
- MacKenzie, L., V. Beuzenberg, P. Holland, P. McNabb et A. Selwood (2004). "Solid phase adsorption toxin tracking (SPATT): a new monitoring tool that simulates the biotoxin contamination of filter feeding bivalves." Toxicon **44**(8): 901-918.
- MacLeod, S. L., E. L. McClure et C. S. Wong (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**(12): 2517-2529.
- Maeno, S., I. Miura, K. Masuda et T. Nagata (1990). "Mepanipyrim (Kif-3535), a new pyrimidine fungicide." Proceedings of the ... British Crop Protection Conference-Pests and Diseases. **2**: 415-422.
- Mansur, J. F., J. Figueira-Mansur, A. S. Santos, H. Santos-Junior, I. B. Ramos, M. N. de Medeiros, E. A. Machado, C. R. Kaiser, S. Muthukrishnan, H. Masuda, A. M. H. Vasconcellos, A. C. A. Melo et M. F. Moreira (2010). "The effect of lufenuron, a chitin synthesis inhibitor, on oogenesis of *Rhodnius prolixus*." Pesticide Biochemistry and Physiology **98**(1): 59-67.
- Martin, H., B. M. Patterson, G. B. Davis et P. Grathwohl (2003). "Field Trial of Contaminant Groundwater Monitoring: Comparing Time-Integrating Ceramic Dosimeters and Conventional Water Sampling." Environmental Science & Technology **37**(7): 1360-1364.
- Masner, P., P. Muster et J. Schmid (1994). "Possible methionine biosynthesis inhibition by pyrimidinamine fungicides." Pesticide Science **42**(3): 163-166.
- Matthiessen, P., D. Arnold, A. C. Johnson, T. J. Pepper, T. G. Pottinger et K. G. T. Pulman (2006). "Contamination of headwater streams in the United Kingdom by oestrogenic hormones from livestock farms." Science of The Total Environment **367**(2-3): 616-630.
- Mayer, P., J. Tolls, J. L. Hermens et D. Mackay (2003). "Peer reviewed: equilibrium sampling devices." Environmental Science & Technology **37**(9): 184A-191A.
- Mazzella, N., J.-F. Dubernet et F. Delmas (2007). "Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments." Journal of Chromatography A **1154**(1-2): 42-51.
- Mazzella, N., S. Lissalde, S. Moreira, F. Delmas, P. Mazellier et J. N. Huckins (2010). "Evaluation of the Use of Performance Reference Compounds in an Oasis-HLB Adsorbent Based Passive Sampler for Improving Water Concentration Estimates of Polar Herbicides in Freshwater." Environmental Science & Technology **44**(5): 1713-1719.

- Miège, C., 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 etC. Tixier (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.
- Miller, G. T. (2002). Living in the Environment (12th Ed.), Belmont: Wadsworth.
- Milling, R. J. etC. J. Richardson (1995). "Mode of action of the anilino-pyrimidine fungicide pyrimethanil. 2. Effects on enzyme secretion in *Botrytis cinerea*." Pesticide Science **45**(1): 43-48.
- Miura, I., T. Kamakura, S. Maeno, S. Hayashi etI. Yamaguchi (1994). "Inhibition of Enzyme Secretion in Plant Pathogens by Mepanipyrim, a Novel Fungicide." Pesticide Biochemistry and Physiology **48**(3): 222-228.
- MoA (1998). "Decision 94/1 du 20 Mai 1998 établissant l'interdiction de l'importation d'une liste de 110 pesticides au LIBAN."
- MoA (2001). "Decision 261/1 du 26 septembre 2001 établissant l'interdiction de l'importation de 3 pesticides".
- MoA (2004). Les filières fruits et légumes frais au Liban : structures, fonctionnement et perspectives par Jean-Claude Montigaud.
- MoA (2010). Haro sur les pesticides au Liban.
- MoE (2001). "Lebanon State of the Environment Report (Ministry of Environment/LEDO)."
- MoE (2014). Lebanon Environmental Assessment of the Syrian Conflict & Priority Interventions. Beirut- Lebanon.
- Morin, N., J. Camilleri, C. Cren-Olivé, M. Coquery etC. Miège (2013). "Determination of uptake kinetics and sampling rates for 56 organic micropollutants using "pharmaceutical" POCIS." Talanta **109**(0): 61-73.
- Morin, N., C. Miège, M. Coquery etI. Randon (2012). "Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments." TrAC Trends in Analytical Chemistry **36**(0): 144-175.
- Moudallal, S. (1997). Les ressources hydrauliques au Liban 1re éd. 62 p. Beyrouth, Liban.
- Namiesnik, J. etP. Szefer (2009). Analytical Measurements in Aquatic Environments, IWA.
- Namieśnik, J., B. Zabiegała, A. Kot-Wasik, M. Partyka etA. Wasik (2005). "Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review." Analytical and Bioanalytical Chemistry **381**(2): 279-301.
- Negretti, H. etJ. Zambria (1864). A treatise on meteorological instruments: explanatory of their scientific principles, method of construction and practical utility, 1864.
- Nyoni, H., L. Chimuka, B. Vrana etE. Cukrowska (2011). "Membrane assisted passive sampler for triazine compounds in water bodies—Characterization of environmental conditions and field performance." Analytica Chimica Acta **694**(1–2): 75-82.
- Oakeshott, J. G., A. L. Devonshire, C. Claudianos, T. D. Sutherland, I. Horne, P. M. Campbell, D. L. Ollis etR. J. Russell (2005). "Comparing the organophosphorus and carbamate insecticide resistance mutations in cholin- and carboxyl-esterases." Chemico-Biological Interactions **157–158**(0): 269-275.
- Paschke, A., B. Vrana, P. Popp, L. Wennrich, H. Paschke etG. Schüürmann (2007). Chapter 10 Membrane-enclosed sorptive coating for the monitoring of organic compounds in water. Comprehensive Analytical Chemistry. G. M. R. Greenwood etB. Vrana, Elsevier. **Volume 48**: 231-249.
- Persson, L. B., G. M. Morrison, J.-U. Friemann, J. Kingston, G. Mills etR. Greenwood (2001). "Diffusional behaviour of metals in a passive sampling system for monitoring aquatic pollution." Journal of Environmental Monitoring **3**(6): 639-645.
- Petty, J. D., J. N. Huckins, D. A. Alvarez, W. G. Brumbaugh, W. L. Cranor, R. W. Gale, A. C. Rastall, T. L. Jones-Lepp, T. J. Leiker, C. E. Rostad etE. T. Furlong (2004). "A holistic passive integrative

- sampling approach for assessing the presence and potential impacts of waterborne environmental contaminants." Chemosphere **54**(6): 695-705.
- Petty, J. D., C. E. Orazio, J. N. Huckins, R. W. Gale, J. A. Lebo, J. C. Meadows, K. R. Echols et W. L. Cranor (2000). "Considerations involved with the use of semipermeable membrane devices for monitoring environmental contaminants." Journal of Chromatography A **879**(1): 83-95.
- Pimentel, D. et L. Levitan (1986). "Pesticide pollution of water, soil, air, and biota." Bioscience **36**: 86-91.
- Pirsaheb, M., N. Fattahi et M. Shamsipur (2013). "Determination of organophosphorous pesticides in summer crops using ultrasound-assisted solvent extraction followed by dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop." Food Control **34**(2): 378-385.
- Pirsaheb, T., Zyaeldin Bonyadi, Kiomars Sharafi and Touba Khosravi (2013). "Evaluation of Pesticide Residues 2,4-D, Atrazine and Alachlor Concentration in Drinking Water Well of Mahidasht District-Kermanshah, Iran, 2010-2011." World Applied Sciences Journal **23**(11): 8.
- Plant, J. A., J. Bone, K. V. Ragnarsdottir et N. Voulvoulis (2011). "Pollutants, human health and the environment – A risk-based approach." Applied Geochemistry **26, Supplement(0)**: S238-S240.
- Plantegenest, M., C. Le May et F. Fabre (2007). "Landscape epidemiology of plant diseases." Journal of The Royal Society Interface **4**(16): 963-972.
- Rantalainen, A.-L., W. J. Cretney et M. G. Ikonou (2000). "Uptake rates of semipermeable membrane devices (SPMDs) for PCDDs, PCDFs and PCBs in water and sediment." Chemosphere **40**(2): 147-158.
- Rao, S. M., J. R. Binder, P. A. Bandettini, T. A. Hammeke, F. Z. Yetkin, A. Jesmanowicz, L. M. Lisk, G. L. Morris, W. M. Mueller, L. D. Estkowski, E. C. Wong, V. M. Haughton et J. S. Hyde (1993). "Functional magnetic resonance imaging of complex human movements." Neurology **43**(11): 2311.
- Rasmussen, J. J., R. J. Monberg, A. Baattrup-Pedersen, N. Cedergreen, P. Wiberg-Larsen, B. Strobel et B. Kronvang (2012). "Effects of a triazole fungicide and a pyrethroid insecticide on the decomposition of leaves in the presence or absence of macroinvertebrate shredders." Aquatic Toxicology **118-119**(0): 54-61.
- Richardson, J. F., J. H. Harker et J. R. Backhurst (2002). CHAPTER 12 - Absorption of Gases. Chemical Engineering (Fifth Edition). J. F. Richardson, J. H. Harker et J. R. Backhurst. Oxford, Butterworth-Heinemann: 656-720.
- Rubio, L., M. C. Ortiz et L. A. Sarabia (2014). "Identification and quantification of carbamate pesticides in dried lime tree flowers by means of excitation-emission molecular fluorescence and parallel factor analysis when quenching effect exists." Analytica Chimica Acta **820**(0): 9-22.
- Rujiralai, T., I. D. Bull, N. Llewellyn et R. P. Evershed (2011). "In situ polar organic chemical integrative sampling (POCIS) of steroidal estrogens in sewage treatment works discharge and river water." Journal of Environmental Monitoring **13**(5): 1427-1434.
- Saad, Z., V. Kazpard, K. Slim et P. Nabhan (2003). "Influence des effets naturels et anthropiques sur la qualité des eaux de la rivière Nahr Ibrahim Liban." Journal européen d'hydrologie **34**(1): 85-99.
- Sabaliunas, D., S. F. Webb, A. Hauk, M. Jacob et W. S. Eckhoff (2003). "Environmental fate of Triclosan in the River Aire Basin, UK." Water Research **37**(13): 3145-3154.
- Sabik, H., R. Jeannot et B. Rondeau (2000). "Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters." Journal of Chromatography A **885**(1-2): 217-236.
- Saillenfait, A.-M., D. Ndiaye et J.-P. Sabaté (2015). "Pyrethroids: Exposure and health effects – An update." International Journal of Hygiene and Environmental Health **218**(3): 281-292.
- Sanagi, M. M., H. H. Abbas, W. A. W. Ibrahim et H. Y. Aboul-Enien (2012). "Dispersive liquid-liquid microextraction method based on solidification of floating organic droplet for the

- determination of triazine herbicides in water and sugarcane samples." Food Chemistry **133**(2): 557-562.
- Sankararamkrishnan, N., A. Kumar Sharma et R. Sanghi (2005). "Organochlorine and organophosphorous pesticide residues in ground water and surface waters of Kanpur, Uttar Pradesh, India." Environment International **31**(1): 113-120.
- Santos Delgado, M. J., S. Rubio Barroso, G. T. Fernandez-Tostado et L. M. Polo-Diez (2001). "Stability studies of carbamate pesticides and analysis by gas chromatography with flame ionization and nitrogen-phosphorus detection." J Chromatogr A **921**(2): 287-296.
- Sayen (2012). Transfert des produits phytosanitaires : du sol à l'eau, Techniques de l'Ingénieur.
- Schäfer, R. B., A. Paschke et M. Liess (2008). "Aquatic passive sampling of a short-term thiacloprid pulse with the Chemcatcher: Impact of biofouling and use of a diffusion-limiting membrane on the sampling rate." Journal of Chromatography A **1203**(1): 1-6.
- Schiavon, M., C. Perrin-Ganier et J. Portal (1995). "La pollution de l'eau par les produits phytosanitaires : état et origine." Agronomie **15**(3-4): 157-170.
- Schomburg, C. J., D. E. Glotfelty et J. N. Seiber (1991). "Pesticide occurrence and distribution in fog collected near Monterey, California." Environmental Science & Technology **25**(1): 155-160.
- Shaban, A. (2011). "Analyzing Climatic and Hydrologic Trends in Lebanon." Journal of Environmental Science and Engineering **5**: 483-492.
- Sharma, D., A. Nagpal, Y. B. Pakade et J. K. Katnoria (2010). "Analytical methods for estimation of organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables: a review." Talanta **82**(4): 1077-1089.
- Sharma, A. N., Yogesh B. Pakade, Jatinder Kaur Katnoria (2010). "Analytical methods for estimation of organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables: A review." Talanta **82**(4): 13.
- Shaw, M. et J. F. Mueller (2009). "Time Integrative Passive Sampling: How Well Do Chemcatchers Integrate Fluctuating Pollutant Concentrations?" Environmental Science & Technology **43**(5): 1443-1448.
- Shaw, M., A. Negri, K. Fabricius et J. F. Mueller (2009). "Predicting water toxicity: Pairing passive sampling with bioassays on the Great Barrier Reef." Aquatic Toxicology **95**(2): 108-116.
- Singh, D. K. (2012). Toxicology: Agriculture and Environment: Pesticide Chemistry and Toxicology, Bentham Science.
- Smith, C. N., R. F. Carsel et R. S. Parrish (1987). "Estimating sample requirements for field evaluations of pesticide leaching." Environmental Toxicology and Chemistry **6**(5): 343-357.
- Smith, M. J. et G. Bucher (2012). "Tools to study the degradation and loss of the N-phenyl carbamate chlorpropham — A comprehensive review." Environment International **49**(0): 38-50.
- Soedergren, A. (1987). "Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms." Environmental Science & Technology **21**(9): 855-859.
- Stuer-Lauridsen, F. (2005). "Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment." Environmental Pollution **136**(3): 503-524.
- Sun, X., Q. Zhou, Y. Wang et W. Ren (2013). "Influence of hydro-geomorphology, land-use and riparian zone characteristics on herbicide occurrence and distribution in sediments in Songhua River Basin, northeastern China." Geoderma **193-194**(0): 156-164.
- Tapie, N., M.-H. Devier, C. Soulier, N. Creusot, K. Le Menach, S. Ait-Aissa, B. Vrana et H. Budzinski (2011). "Passive samplers for chemical substance monitoring and associated toxicity assessment in water." Water Science & Technology **63**(10): 2418-2426.
- Taylor, A. W. et W. F. Spencer (1990). Volatilization and Vapor Transport Processes. Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling. H. H. Cheng, Soil Science Society of America: 213-269.
- Thomatou, A. A., I. Zacharias, D. Hela et I. Konstantinou (2011). "Passive sampling of selected pesticides in aquatic environment using polar organic chemical integrative samplers." Environmental science and pollution research international **18**(7): 1222-1233.

- Togola, A. et H. Budzinski (2007). "Development of Polar Organic Integrative Samplers for Analysis of Pharmaceuticals in Aquatic Systems." Analytical Chemistry **79**(17): 6734-6741.
- Travisi, C. M., P. Nijkamp, M. Vighi et P. Giacomelli (2004). Managing Pesticide Risks for Non-Target Ecosystems with Pesticide Risk Indicators: a Multicriteria Approach
- Travisi, C. M., P. Nijkamp, M. Vighi et P. Giacomelli (2006). "Managing pesticide risks for non-target ecosystems with pesticide risk indicators: a multi-criteria approach." International Journal of Environmental Technology and Management **6**(1): 141-162.
- UE (1978). "Directive 79/117/CEE du Conseil, du 21 décembre 1978, concernant l'interdiction de mise sur le marché et d'utilisation des produits phytopharmaceutiques contenant certaines substances actives".
- UE (1989). "Règlement (CEE) n° 4064/89 du Conseil, du 21 décembre 1989, relatif au contrôle des opérations de concentration entre entreprises".
- UE (1991). Directive 91/414/CEE du conseil du 15 juillet 1991 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques.
- UE (1998). "COUNCIL DIRECTIVE 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption."
- UE (2000). Directive 2000/60/CE du Parlement Européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.
- UE (2001). "Décision n° 2455/2001/CE du Parlement européen et du Conseil du 20 novembre 2001 établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE".
- UE (2005). "REGULATION (EC) NO 396/2005 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 23 February 2005 on maximum residue levels of pesticides in or on food and feed of plant and animal origin and amending Council Directive 91/414/EEC."
- UE (2008). "DÉCISION DE LA COMMISSION du 5 décembre 2008 concernant la non-inscription de certaines substances actives à l'annexe I de la directive 91/414/CEE du Conseil et le retrait des autorisations de produits phytopharmaceutiques contenant ces substances."
- UE (2009). "DIRECTIVE 2009/128/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 21 octobre 2009 instaurant un cadre d'action communautaire pour parvenir à une utilisation des pesticides compatible avec le développement durable."
- UE (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.
- UE (2011). "Règlement d'exécution (UE) no 942/2011 de la Commission du 22 septembre 2011 concernant la non-approbation de la substance active flufenoxuron, conformément au règlement (CE) no 1107/2009 du Parlement européen et du Conseil concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques, et modifiant la décision 2008/934/CE de la Commission."
- UE (2014). "UE Pesticides database."
- UIPP (2012). "Archives: Campagnes 2011-2012/ Reperes monde et Europe."
- UNEP (2001). Lebanon State of the Environment Report (SOER). National SOEs & Outlooks - Lebanon.
- Vallejo, A., A. Prieto, M. Moeder, A. Usobiaga, O. Zuloaga, N. Etxebarria et A. Paschke (2013). "Calibration and field test of the Polar Organic Chemical Integrative Samplers for the determination of 15 endocrine disrupting compounds in wastewater and river water with special focus on performance reference compounds (PRC)." Water Research **47**(8): 2851-2862.
- van Stee, L. L. P., P. E. G. Leonards, W. M. G. M. van Loon, A. Jan Hendriks, J. L. Maas, J. Struijs et U. A. T. Brinkman (2002). "Use of semi-permeable membrane devices and solid-phase extraction for the wide-range screening of microcontaminants in surface water by GC-AED/MS." Water Research **36**(18): 4455-4470.
- Verbruggen, E. M. J., W. H. J. Vaes, T. F. Parkerton et J. L. M. Hermens (1999). "Polyacrylate-Coated SPME Fibers as a Tool To Simulate Body Residues and Target Concentrations of Complex

- Organic Mixtures for Estimation of Baseline Toxicity." Environmental Science & Technology **34**(2): 324-331.
- Vermeirssen, E. L. M., N. Bramaz, J. Hollender, H. Singer et B. I. Escher (2009). "Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides – evaluation of three Chemcatcher™ configurations." Water Research **43**(4): 903-914.
- Vermeirssen, E. L. M., C. Dietschweiler, B. I. Escher, J. van der Voet et J. Hollender (2012). "Transfer Kinetics of Polar Organic Compounds over Polyethersulfone Membranes in the Passive Samplers Pocis and Chemcatcher." Environmental Science & Technology **46**(12): 6759-6766.
- Vrana, B., I. J. Allan, R. Greenwood, G. A. Mills, E. Dominiak, K. Svensson, J. Knutsson et G. Morrison (2005a). "Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water." TrAC Trends in Analytical Chemistry **24**(10): 845-868.
- Vrana, B., G. Mills, R. Greenwood, J. Knutsson, K. Svensson et G. Morrison (2005). "Performance optimisation of a passive sampler for monitoring hydrophobic organic pollutants in water." Journal of Environmental Monitoring **7**(6): 612-620.
- Vrana, B., G. Mills, R. Greenwood, J. Knutsson, K. Svensson et G. Morrison (2005b). "Performance optimisation of a passive sampler for monitoring hydrophobic organic pollutants in water." Journal of environmental monitoring **7**(6): 612-620.
- Vrana, B., G. A. Mills, E. Dominiak et R. Greenwood (2006). "Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water." Environmental Pollution **142**(2): 333-343.
- Vrana, B., G. A. Mills, M. Kotterman, P. Leonards, K. Booij et R. Greenwood (2007). "Modelling and field application of the Chemcatcher passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water." Environmental Pollution **145**(3): 895-904.
- Vrana, B., P. Popp, A. Paschke et G. Schüürmann (2001). "Membrane-Enclosed Sorptive Coating. An Integrative Passive Sampler for Monitoring Organic Contaminants in Water." Analytical Chemistry **73**(21): 5191-5200.
- Vroblecky, D. A. et T. R. Campbell (2001). "Equilibration times, compound selectivity, and stability of diffusion samplers for collection of ground-water VOC concentrations." Advances in Environmental Research **5**(1): 1-12.
- Vroblecky, D. A. et W. T. Hyde (1997). "Diffusion Samplers as an Inexpensive Approach to Monitoring VOCs in Ground Water." Ground Water Monitoring & Remediation **17**(3): 177-184.
- WHO (1986). International Programme on Chemical Safety. Environmental Health report for carbamate pesticides (criteria 64), Geneva. World Health Organization (ISBN 92 4 154264 0).
- Wu, J., H. Wei et J. Xue (2012). "Degradation of Imidacloprid in Chrysanthemi Flos and Soil." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **88**(5): 776-780.
- Xue, R., T.-F. Kang, L.-P. Lu et S.-Y. Cheng (2012). "Immobilization of acetylcholinesterase via biocompatible interface of silk fibroin for detection of organophosphate and carbamate pesticides." Applied Surface Science **258**(16): 6040-6045.
- Youssef, L., G. Younes, A. Kouzayha et F. Jaber (2015). "Occurrence and levels of pesticides in South Lebanon water." Chemical Speciation & Bioavailability: 1-9.
- Yusà, V., A. Pastor et M. d. I. Guardia (2005). "Microwave-assisted extraction of OCPs, PCBs and PAHs concentrated by semi-permeable membrane devices (SPMDs)." Analytica Chimica Acta **540**(2): 355-366.
- Zambonin, C. G., A. Cilenti et F. Palmisano (2002). "Solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry for the rapid screening of triazole residues in wine and strawberries." Journal of Chromatography A **967**(2): 255-260.
- Zhang, C., R. Hu, G. Shi, Y. Jin, M. G. Robson et X. Huang (2015). "Overuse or underuse? An observation of pesticide use in China." Science of The Total Environment **538**: 1-6.
- Zhang, Z., A. Hibberd et J. L. Zhou (2008). "Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: Comparison between spot and passive sampling." analytica chimica acta (607): 37–44.

- Zimmerman, L. R., E. M. Thurman et K. C. Bastian (2000). "Detection of persistent organic pollutants in the Mississippi Delta using semipermeable membrane devices." Science of The Total Environment **248**(2–3): 169-179.
- Zrostlíková J., J. Hajšlová, J. Poustka et P. Begany (2002). "Alternative calibration approaches to compensate the effect of co-extracted matrix components in liquid chromatography–electrospray ionisation tandem mass spectrometry analysis of pesticide residues in plant materials." Journal of Chromatography A **973**(1–2): 13-26.

CHAPITRE III : RESULTATS

Liste des publications

Publication n°1

Estimation des taux d'échantillonnage et des constantes cinétiques de 24 pesticides polaires en utilisant l'échantillonneur intégratif "POCIS"

Publication n°2

Détermination des taux d'échantillonnage de 109 pesticides suite à des calibrations en laboratoire et in-situ

Publication n°3

Etude de l'effet de la position de l'échantillonneur et l'outil d'agitation sur les taux d'échantillonnage de 25 pesticides

Publication n°4

Occurrence des pesticides dans les milieux aquatiques libanaises

Publication n°5

Etude de la contamination en pesticides dans les eaux de surface libanaise en utilisant l'approche de l'échantillonnage actif et passif « POCIS »

I-Publication n°1: Estimation des taux d'échantillonnage et des constantes cinétiques de 24 pesticides polaires en utilisant l'échantillonneur intégratif "POCIS"

Estimation of in-lab sampling rates and uptake kinetics for 24 polar organic micro pollutants by Polar Organic Chemical Integrative Sampler “POCIS”

Al Ashi Aisha^{a,b,c}, Rifai Ahmad^{a,b}, Kouzayha Abir^{a,b}, Abdel Rahman Rabaa^a, Budzinski H  l  ne^c, Jaber Farouk^{a,b}

^a*Lebanese University - Faculty of Sciences I - Laboratory of Analysis of Organic Compounds (509) - Hadath, Beirut, Lebanon.*

^b*National Council for Scientific Research CNRS - Lebanese Atomic Energy Commission LAEC - Laboratory for Analysis of Organic Compound (LAOC)- B. P. 11- 8281- Riad El Solh 1107 2260 Beirut, Lebanon.*

^c*Université Bordeaux 1, CNRS, EPOC-LPTC-UMR 5805 (Laboratory of Physico- and Toxicology), 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France.*

Abstract

Pesticides are between the major contaminants that invade aquatic environments. Pesticides monitoring programs were usually conducted using active sampling method in environmental water sites to evaluate the real state of the aquatic media. Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) was recently used for the monitoring of polar pesticides residues in environmental water. The application requires its prior calibration in order to determine the sampling rate “ R_s ” needed to evaluate the real water concentration of analytes. This paper generates the “ R_s ” values in water for 24 pesticides never been generated previously. The POCIS laboratory-calibration was performed in glass beakers on the basis of static renewal exposure under stirred conditions for 25 days. The accumulation kinetics of these pesticides was evaluated and the R_s values found varied from 0.0186 to 0.316 L day⁻¹ with RSD < 24%. The effect of hydrophobicity on sampling rates (R_s) was also evaluated. Furthermore, we evaluated the applicability of deuterated Atrazine (ATR d5) as Performance Reference Compounds (PRC) to account for between-site variation. High performance liquid chromatography (HPLC) coupled with triple quadrupole tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) was used for the analysis.

Keywords: Polar pesticide; Passive sampler; Sampling rate; Hydrophobicity; LC-MS/MS.

*** Corresponding author**

E-mail address: fjaber@cnrs.edu.lb (Farouk Jaber). Tel.: +96 11 45 08 11; fax: +96 11 45 08 10.

1 - Introduction

Pesticides are the most recurrent source of episodic and chronic pollution problems observed in aquatic systems. Indeed, their "arbitrary" use by farmers enhance their dispersion in the atmosphere, to be scattered by the wind, to fall with the rain directly on water bodies and soils where they are infiltrated into aquatic environments. Pesticides are now the source of diffuse pollution that contaminates all inland waters: rivers, groundwater and coastal areas. The discharge of these contaminants in water makes it unfit for consumption or may degrade some of its properties (Bliefert et Perraud 2001). They would be potentially responsible of long-term carcinogenic diseases.

To evaluate the risk of such compounds, their levels in environmental water should be estimated. Therefore, monitoring water quality seems a crucial step. According to the European Directive, this monitoring requires powerful tools to evaluate the average concentration of these pesticides in water taking into account all environmental variables. The passive sampling, represent recently an alternative approach to monitoring programs that rely on collecting grab samples (active sampling) or aquatic organisms (biological sampling).

In contrast to grab sampling, passive sampling enables the determination of Time Weighted Average (TWA) concentration of contaminants present in the dissolved phase of water over extended sampling periods; it also permits the detection of trace and ultra-trace contaminants of $\mu\text{g L}^{-1}$ or ng L^{-1} due to its pre-concentration ability. Passive sampling is also capable to detect all episodic events that could be happened in the environment during sampling period and offers significant handling, use and economic benefits (Kot et al. 2000; Mazzella et al. 2007; Bueno et al. 2009; Thomatou et al. 2011).

The accumulation through passive samplers is based on a diffusion phenomenon of analytes from the aquatic media to the sorbent phase through the different compartments of the device. Among the passive samplers available, the most widely used for sampling polar organic pesticides is the polar organic chemical integrative sampler (POCIS). It is usually used for sampling hydrophilic pesticides with a partition coefficient octanol-water ($\log k_{ow}$) lower than 4 (Booij et al. 1998; Huckins et al. 1999; Shaw et al. 2009; Charlestra et al. 2012).

This device was characterized by its ability to determine the TWA value for each target compound over the exposition duration. Thus, uptake rate (R_s) for the compounds of interest must be determined either theoretically or by experimental calibrations (Bartelt-Hunt et al. 2011). Sampling rate represents the volume of water depurated per time unit. The calibration experiment consists on the exposition of the POCIS in contaminated water under stirred conditions to evaluate the mass of contaminants accumulated in its sorbent phase used then to determine their sampling rates. This specific compound value depends on the physico-chemical properties of the chemicals (e.g. molecular weight, structure and hydrophobicity), on the calibration experiment conditions (e.g. temperature, pH, salinity, biofouling) and on the device configuration (e.g. type of membrane, sorbent phase) (Mazzella et al. 2007; Vrana et al. 2007; Thomatou et al. 2011).

In literature, almost generated R_s were for herbicides while our target compounds belonged mainly to insecticide and fungicide classes. The aim of the present work was to (1) study the uptake kinetics of 24 pesticides by POCIS sampler, in order to determine their sampling rates based on static laboratory calibration under stirred conditions, (2) to evaluate the correlation between the sampling rates and the $\log k_{ow}$ factor, (3) to study the behavior of ATR d5 proposed as PRC compound in the sorbent phase prior to exposure.

2-Materials and methods

2.1- Theory and Modelling

POCIS consists of a solid-phase sorbent or a mixture of sorbents enclosed between two hydrophilic Microporous Polyether Sulfone (PES) membranes (Alvarez et al. 2007; Li et al. 2011). To prevent sorbent loss, these two membranes were compressed with metallic rings

using thumb screws. The uptake of contaminants through POCIS from water to the receiving phase is based on diffusion phenomenon. The configuration of POCIS containing Oasis HLB sorbent is used for sampling a wide range polarity of contaminants (Vrana et al. 2007; Gunold et al. 2008). The accumulation of chemicals generally followed first order kinetic followed by a curvilinear and equilibrium partitioning stage (Huckins et al. 1993; Alvarez et al. 2007). During the integrative phase of uptake, residues are accumulated linearly relative to time (Vrana et al. 2005b) and the relationship between the analyte's accumulated mass in the sampler receiving phase and its concentration in the surrounding water is given by the following Eq.1 (Booij K. 2007); For each compound:

$$C_{\text{POCIS}} = C_w \cdot K_u \cdot t \quad (1)$$

C_{POCIS} (ng g^{-1}) is the accumulated concentration of pesticides in POCIS during the exposure time t , C_w (ng L^{-1}) is the Time-Weighted Average (TWA) concentration of the analyte in the water phase, and k_u ($\text{L g}^{-1} \text{d}^{-1}$) is the accumulation rate constant between the two phases ($C_{\text{POCIS}}/C_{\text{water}}$) per day. During calibration experiments, the samplers are exposed for a defined time to a constant analyte concentration in the water. The mass of accumulated compounds evaluated in each POCIS depend on the new mass of sorbent contained in the POCIS (m_{phase}), hence the sampling rate R_s can be derived by Eq.2 (Booij K. 2007):

$$R_s = k_u * m_{\text{phase}} \quad (2)$$

Eq.1 is considered valid from the time that steady-state flux into the sampler has been established to the time that sampler concentrations reach about half their equilibrium concentrations ($t_{1/2}$) (Booij K. 2007). $t_{1/2}$ is defined by Eq.3 (Booij K. 2007):

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_e \quad (3)$$

Where k_e is the overall exchange rate constant or elimination rate constant (day^{-1}), calculated when the accumulated substances released from the receiving phase.

Since the uptake rates into the receiving phase varies with the physico-chemical properties of the target analytes and with the experimental and environmental conditions (e.g. temperature, biofouling, turbulence...), a drawback seems then necessary to correct these in-lab R_s . This correction is made using Performance Reference Compounds "PRC" which are currently difficult to identify for POCIS (Booij et al. 2006; Alvarez et al. 2007; Mazzella et al. 2007; Gunold et al. 2008; Harman et al. 2008; Lissalde et al. 2011). PRC has moderate to high fugacity from the sorbent, they are analytically non-interfering chemicals (e.g., deuterium or ^{13}C labeled compounds and native compounds not found in the environmental system) that are added to a passive sampler phase prior to exposure (Huckins et al. 2002; Lissalde et al. 2011). In case of isotropic exchange, PRCs provide important information about the role of environmental conditions on the loss and uptake rates of analyte (Huckins et al. 2002). Under these conditions of isotropic exchange, the elimination rate constant from the sorbent " k_e " of a PRC can be determined with the first order kinetic relation-ship (Huckins et al. 2002):

$$k_e \text{ PRC} = \ln \left(\frac{C_{\text{PRC}_0}}{C_{\text{PRC}_t}} \right) / t \quad (4)$$

Where $C_{\text{PRC}(t)}$ is the residual concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$) of PRC in the receiving phase after an exposure time (t) and C_{PRC_0} is the concentration of PRC spiked into the receiving phase before the exposure.

2.2- Materials, chemicals and POCIS samplers

All pesticides included in this study (purity>90%) were purchased from Dr.Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany), Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany), Fluka (Germany), Supelco (Germany) and Chemservice (westchester PA). Triphenylphosphate compound (TPP) and deuterated labeled compound, atrazine d5 (purity>98%) were obtained from Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany) and were used as internal and surrogate standard respectively. Working solutions of individual compounds and mixtures were prepared by appropriate dilution of the stock solutions in methanol and stored then in the dark at -4°C. Standard working mixture of pesticides (1 mg L⁻¹) prepared in methanol was used for the experiment.

Methanol and dichloromethane (HPLC grade) were supplied by Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). Acetonitrile (LC/MS grade) was purchased from Sigma-Aldrich (USA). Water chromasolv (LC/MS grade) used for LC-MS/MS analysis was generated from FLUKA (Switzerland). Formic acid (purity>98%) and ammonia solution were obtained from England, BDH laboratories.

The POCIS was built using Oasis HLB bulk sorbent (average particle diameter: 60 µm) and hydrophilic polyethersulfone (PES) SUPOR 100 membranes disc filters (0.1 µm, 90 mm membrane diameter) purchased from Waters (Mildford, MA, USA) and PALL (Saint-Germain-en-Laye, France), respectively. Commercial cartridges packed with OasisTM HLB (divinylbenzene/N-vinylpyrrolidone copolymer, 60 mg, 3 cm³) were purchased from Waters (Mildford, MA, USA). The sampler's stainless steel POCIS were handmade, glass polypropylene Solid-Phase Extraction (SPE) tubes (6 mL) with polytetrafluoroethylene (PTFE) frits (20 µm porosity) were purchased from Supelco (Saint-Quentin Fallavier, France).

2.3- Physico-chemical properties of compounds

The group of pesticides included in this study was selected on the basis of those mostly present in Lebanese aquatic environment. They comprise a group of 24 chemicals belonging to different pesticide categories: insecticides (cadusafos, dicotophos, etrimfos, fenamiphos, heptenophos, methacrifos, methidathion, omethoate, oxamyl, phosphamidon, propoxur and triazophos), fungicides (boscalid, bupirimate, cymoxanil, cyproconazole, fenarimol, fenhexamide, kresoxim-ME, mepanipyrim, myclobutanil, oxadixyl, and pyrimethanil) and herbicide (atrazine). DIA d5 (deuterated deisopropyl atrazine) and Atrazine d5 were selected as PRCs for investigation of the offload behavior. All the investigated compounds in this study are polar except for dicotophos, omethoate and oxamyl which are too polar with log kow<0. They were introduced in this paper in order to test the applicability of POCIS and to evaluate their diffusion kinetic in a device qualified for hydrophilic compounds. The SPE recoveries on POCIS sorbent phase established in our laboratory were all above 70 % except for cymoxanil (64.27%), kresoxim-ME (65%), omethoate (42%) and oxamyl (50.42%). Physiochemical properties of the selected pesticides are shown in Table 1.

2.4- Treatment of the receiving phase

Prior to use, the Oasis HLB sorbent was rinsed three times successively with methanol and then dried under vacuum for one night under hood. When dried, the sorbent phase was then

weighted and fortified with predicted PRC with a concentration equal to 2 µg per g of sorbent. DIA d5 and ATR d5 were the PRCs used in this experiment. After this fortification

step, the sorbent was then covered with few mL of MeOH which has been evaporated at its boiling point using Rotavap instrument (Switzerland). When the organic solvent is totally evaporated and the sorbent returned to its initial appearance, the spiked sorbent became then ready to use. After exposure, each POCIS was opened and the sorbent was recovered from the PES membranes with ultrapure water and transferred into 6 mL empty glass SPE tube with a polyethylene frit and packed under vacuum by using the Visiprep SPE manifold. The sorbent was dried for 30 min under vacuum. Pesticides were extracted with 5 mL of methanol, 5 mL of methanol/dichloromethane (v/v: 50/50) and 5 mL of dichloromethane. The eluate was then evaporated under a gentle stream of nitrogen and reconstituted in 1 mL of acetonitrile and the extract was filtered directly into an analysis vial. All extracts were spiked before the analysis with 20 µL of 1 mg L⁻¹ of TPP prepared in acetonitrile. Sorbent was then dried under vacuum and weighted. All results were corrected by using the real mass of sorbent in each exposed sampler.

2.5- Experimental calibration

The POCIS calibration was conducted in triplicate in 8 simultaneous glass beakers containing 2 L of mineral water (pH= 7.1±0.9 and Conductivity $\sigma=0.029$ S m⁻¹) placed at room temperature 20±2°C for 25 days. The exposition water was fortified with 100 ng L⁻¹ of a mixture of 24 compounds including atrazine. Magnetic stirrer was used to gently mix the water. Beakers were covered with aluminium foil. The water was replaced by freshly fortified water every 24 hours to keep constant water concentration during the whole experiment duration. Along the experiment, two beakers (2 L) of non fortified mineral water containing each 3 POCIS considered as negative control to assess contamination during the experiment and one beaker containing only fortified water considered as positive control in order to correct for sorption, volatilization or degradation during exposure were conducted. POCIS (n=3) were retrieved at days 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 and 25 days. Water samples of 300 mL (n=2) were collected at day 0 and 25 and extracted using SPE workstation. The HLB cartridges were successively pre-conditioned with 3 mL methanol and then 3 mL of water. Prior to extraction, each sample was fortified with 50 µL of ATR d5 (1 mg L⁻¹). The samples were percolated through the cartridges under vacuum. After the percolation step, the sorbent was dried under vacuum and then eluted with 3 mL of methanol, 3 mL of methanol/dichloromethane mixture (50/50:v/v) and 3 mL of dichloromethane. The extraction of water samples showed that recoveries for targeted compounds varied between 67 and 102% with RSD<20% (Table1), so no degradation phenomenon exist however, a partial adsorption on the wall of the glass beaker may be occurred.

2.6- Liquid chromatography mass spectrometry analysis

Chromatographic separation for the analytes was carried out using an HPLC system (Agilent Series 1200) coupled with a 6410 Triple Quad LC/MS system equipped with an Electrospray Ionization Source (ESI) operating in positive and negative mode. Acquisitions were performed in Multiple Reactions Monitoring (MRM) mode. Detection included two ionization transitions for each analyte, one for quantification and other for confirmation. The instrumental limits of quantification were between 1 µg L⁻¹ and 10 µg L⁻¹ for all pesticides studied in this paper. Reverse phase C-18 analytical column of 250 mm x 3.0 mm x 5 µm (ZORBAX SB, Agilent Technologies) was used for these 24 compounds separation in

addition to internal and surrogate standards. Vials were kept at ambient temperature until analysis. Compounds were separated using LC/MS grade water and methanol buffered with

ammonium formate (3 mM) following gradient flow. The flow rate used was kept constant at 0.5 ml min⁻¹. The re-equilibration time was 15 min. The maximum sensitivity of target compounds is obtained through a careful optimization of all MS parameters within Flow

Injection Analysis (FIA) of 1 mg L⁻¹ of standard solution of individual compound in methanol. The parameters optimized were: fragmentor Voltage (V), Collision Energy (CE) and polarity mode which remained positive for all selected compounds. The values of the parameters and the SRM transitions selected are shown in Table 2. Dwell time values per each SRM transition and signal-to-noise (S/N) ratio were also optimized (see Table 2 a,b).

3- Results and discussion

3.1- POCIS calibration results

Uptake curves of the pesticides were constructed by fitting the concentration factor versus-time data. The concentration factor is equal to the concentration of pesticides accumulated in POCIS receiving phase versus their concentration in water. The curves were forced through the origin to count any burst or lag effect. From the trends of these kinetic curves, we distinguished 3 types of accumulations (Fig.1).

Group 1 (a) made up of 14 compounds; their uptake followed a linear pattern throughout the 25-days exposure. Compounds (log *k_{ow}*) are boscalid (2.96), bupirimate (3.68), cadusafos (3.85), cymoxanil (0.67), etrimfos (2.94), fenamiphos (3.3), heptenphos (2.32), kresoxim-ME (3.4), methacrifos (1.53), methidathion (2.57), oxadixyl (0.65), phosphamidon (0.795), propoxur (0.14) and pyrimethanil (2.84).

Group 2 (b, c) made up of 7 compounds presenting a curvilinear accumulation with an equilibrium state reached at the end of the exposure and for which the POCIS can supply TWA concentrations as described in the model from Alvarez 2007 (Alvarez et al. 2007). Group 2(b) is illustrated by 3 compounds presenting linear pattern until the day 10 of exposure as dicrotophos (-0.5), omethoate (-0.74) and oxamyl (-0.44) while the linear phase for group 2(c) illustrated by cyproconazole (3.09), fenarimol (3.69), fenhexamide (3.51) and myclobutanil (2.89) appeared longer, close to 15 days.

Group 3(d) made up of 2 compounds, mepanipyrim (3.28) and triazophos (3.55). As shown in figure 1 (d), the accumulation of these both compounds was interrupted with a lag phase phenomenon in the first 5 days of exposure. According to Ibrahim et al., 2013, the lag phase is the time attributed for the compound to initially pass through the diffusive barriers (water boundary layer, water in membrane pores and the membrane)(Harman et al. 2008; Ibrahim et al. 2013a). Vermeirssen et al., suggested that lag effect is mainly related to compounds' log *k_{ow}* and higher is the log *k_{ow}*, higher is the accumulation in the PES membranes increasing lag phase effect (Vermeirssen et al. 2012). However, in this study most of the compounds with log *k_{ow}* >3 presented linear accumulation with no lag effect. Thus, we suggested that this phenomenon may be due not only to the compound's log *k_{ow}* but also to their molecular weight or to agitation speed in the calibration container. All of these factors need more investigations.

Figure 1 illustrates the different types of kinetic accumulations ($C_f=f(t)$). The slope of each linear trend corresponding to the accumulation rate constant, was used to evaluate the compounds' specific sampling rate (Eq. 2). To keep being in the linear phase, the exposition

duration should be lower than the half-time factor ($t_{1/2}$). The half-time $t_{1/2}$ factor was estimated depending on the elimination rate constant of each compound using equation 3 in section 2.1, which is rarely if ever indicated in the literature. According to Vrana (2005), $t_{1/2}$ corresponds to the time when the uptake of an analyte is linear and integrative until the concentration factor of the sampler reaches half saturation (Vrana et al. 2005b). It is a very delicate criterion for providing the optimal exposure duration of POCIS since, it can change dramatically with a small variation in a kinetic point (Morin et al. 2013).

For compounds showing linear pattern, POCIS can always supply TWA concentrations providing that the device has been exposed higher than $t_{1/2}$ compounds' value. For compounds showing lag effect in their accumulation curves (group3), the k_e and the $t_{1/2}$ values could not be estimated, so other sampler device should be used for sampling as these compounds. The accumulation constants "ku", the correlation coefficients of these linear regressions, the specific compound $t_{1/2}$ and sampling rates values determined for 200 mg of sorbent in $L\ day^{-1}$ were reported in Table 3.

R_s values varied from 0.0186 for omethoate to 0.316 for Oxadixyl with $RSD < 22\%$. Compounds with $3 < \log kow < 4$ as bupirimate (3.68), cadusafos (3.85), fenamiphos (3.3) and kresoxim-ME (3.4) were integratively and linearly accumulated through POCIS during 25-days with high correlation coefficient (Data of accumulation kinetics are shown in supplementary material). However, we also found that some compounds may have too close $\log kow$ but different R_s values as with oxadixyl (0.65) and cymoxanil (0.67) with close $\log kow$ while sampling rates were 5 times higher for oxadixyl than cymoxanil. These results suggested that kow is not an enough powerful descriptor able to predict sampling rates for polar compounds with diverse chemical functional groups (Li et al. 2011; Morin et al. 2013). On the other hand, as shown with Mazella et al., 2007, lowest sampling rates were generated for the most polar compounds in the series (Omethoate), which confirmed the poor efficiency of POCIS device for sampling too polar compounds. Omethoate (group2) present linear accumulation ($R_s = 0.018\ L\ day^{-1}$) followed by a desorption phenomenon at day 10 of the experiment.

The $t_{1/2}$ values found for these 24 pesticides varied from 3 to 150 days. No significant relationship linking the $t_{1/2}$ factor to the compounds molecular masses was found as shown with Morin et al., (2013) (Morin et al. 2013). The comparison between methacrifos and boscalid with molecular weight equal to 240.22 and 343.21 $g\ mol^{-1}$ respectively showed close $t_{1/2}$ values. However, molecular weight was found inversely proportional to the target compound diffusion coefficient affecting therefore the compound's uptake rates. But, in this study no discernible linear relationship between molecular weight and sampling rate was observed. A similar result was reported by MacLeod et al. and Bartlett-Hunt (MacLeod et al. 2007; Bartlett-Hunt et al. 2011).

In all cases, strong relationships ($r^2 > 0.936$) between the mass of pesticides accumulated in POCIS and time (Table 3). Based on the calculated slope for each pesticide uptake, we assumed that POCIS works as an integrative sampler for almost compounds in this series (92% of all compounds).

3.2- Sampling rate and polarities correlation

For neutral compounds investigated in this study, a quadratic correlation between calculated R_s and log k_{ow} has been established. Increasing R_s values were observed with increased log

k_{ow} followed by a decreasing trend when log k_{ow} exceeded 2 (Fig.2). Thomatou et al. (2011) and Shaw et al. (2009) reported a quite similar trend when they studied pesticides with log k_{ow} between 1.78 and 4.0 (Shaw et al. 2009; Thomatou et al. 2011). In addition, this Gaussian-shaped relation was observed with Vrana et al. (2007) for hydrophobic organic compounds such as PAHs and organochlorine pesticides using Chemcatcher passive sampler (Vrana et al. 2007). Mazella et al. (2007) established also a quadratic regression between log k_{ow} and R_s of polar pesticides using POCIS device followed by a plateau for compounds with log k_{ow} higher than 2.5 which is in agreement with our results (3). Whereas other studies have reported linear correlation (Togola et Budzinski 2007) or no clear trend (Arditsoglou et Voutsas 2008).

3.3- Measurement of the dissipation rates (PRC offloads)

The sampling rate specific-compound value is essential to calculate the water average concentration. It is determined in the laboratory in controlled conditions of temperature and agitation. But in-situ, these conditions may be different (current more or less strong depending on the flow of the river). In addition, it is possible to observe biofilm formation on the membrane of POCIS. That is why in most cases, R_s lab cannot be used directly to calculate in-situ average concentration, they must be corrected. To correct these R_s lab, one or more performance reference compounds (PRC) is introduced inside the sorbent phase before in-situ exposure. PRCs are non-interfering compounds and whose desorption during the period of exposure can correct in-situ sampling rate. PRC is lost into the surrounding water during the experiment under isotropic conditions exchange, between the elimination rate of PRC and the accumulation rate of analytes.

But, the main difficulty is to find compounds that can be desorbed significantly during the exposure periods, which is not easy with a solid receiving phase involving adsorption phenomena as Oasis HLB. Recently, DIA d5 has been introduced as PRC for the analysis of herbicides in surface waters (Mazzella et al. 2007). For hydrophilic compounds, the use of PRC is more difficult than hydrophobic ones and the uptake of the target analytes/elimination of their isotopic labelled analogues from the POCIS sorbent do not often take place under isotropic conditions (Harman et al. 2011). In this paper, in addition to the DIA d5, we evaluated the kinetic desorption of ATR d5 in order to evaluate its behavior in HLB phase as PRC compound.

Fig. 3 shows the desorption trend of DIA d5 and ATR d5 with time. A significant elimination trend was observed for DIA d5 while, ATR d5 shows increasing/decreasing signals in the analysis probably due to an analytical interference knowing that ATR d5 was not observed in blanks. The loss of PRC from the receiving phase is 95 % of DIA d5 and 12% of ATR d5. The elimination rate of DIA d5 (0.14319 day^{-1}) was 22 times higher than ATR d5 (0.006 day^{-1}) (Table4). Elimination rates constants were calculated using Eq.4 in section 2.1 (Vrana et al. 2007).

For ATR d5, the elimination was questionable and thus it is not considered as an appropriate PRC (Fig.3). For DIA d5 for a certain constant dissipation of PRC under certain condition, a time range of environmental exposure is acceptable to maintain between 20 and 80% of the

total PRC in the sampler sorbent. In our investigation, the residual amount of DIA d5 was within the acceptable range for exposition duration about 25 days.

3.4- Comparison with POCIS model compound

Atrazine is a compound widely used in POCIS calibration experiments (Mazzella et al. 2007; Bueno et al. 2009). Referring to literature, atrazine was selected as model compound, because of its linear uptake through POCIS (Bueno et al. 2009). Atrazine was included in this study for the purpose of comparison with previous calibration studies; we obtained the same linear trend of atrazine uptake with R_s equal to 0.26 L day^{-1} (Fig.4).

In similar calibration set-up conditions, Bueno et al., in 2009 obtained atrazine R_s value equal to 0.214 L day^{-1} (Bueno et al. 2009). In addition, we found that in different calibration conditions, atrazine showed always too close R_s values. An over view of each experiment condition with corresponding atrazine sampling rate is given in Table 5. In this table we illustrated that R_s values obtained for atrazine were too close between different calibration experiments. These minor differences may be due to variations in laboratory calibration conditions

3.5- Monitoring results

The analytical procedure was applied for the detection of the target contaminants in the aquatic environment in a surrounding agricultural land, located at the mount of Lebanon. The samplers POCIS were deployed in river water during a period of 14–15 days from May 2013 to October 2013 (pH= 6 ± 1 , conductivity= $35 \pm 2 \mu\text{S.cm}^{-1}$). The TWA water concentration of each detected compound was estimated from measured concentrations in POCIS using LC–MS analysis. R_s values were obtained for each compound under the experimental conditions previously detailed.

The most detected compounds in this period were methidathion, mychlobutanil and propoxur. The TWA concentrations of these compounds were estimated since the uptake rates in the sampler POCIS follow a linear trend during 25 days. We found that propoxur was the only compound whose TWA concentration was higher than 10 ng L^{-1} . Some compounds were also detected in the POCIS sorbent phase but the lack of their sampling rates prevents their quantification by POCIS sampling device.

4-Conclusion

Laboratory calibration experiment based on static renewals under stirred conditions was performed for the calibration of POCIS and for sampling rates determination of the selected pesticides. The stability of all target compounds was investigated and the recovery was $> 67\%$ with relative standard deviation (RSD) $< 11\%$.

The calibration revealed linear and integrative uptakes for the target pesticides during 25 days of exposure. A lag phase for the more hydrophobic compounds was observed. Poor correlation between hydrophobicity and sampling rates was observed. However, despite the decreasing in sampling rates with increased log k_{ow} , compounds showed linear uptake through HLB phase confirming that POCIS may be used for a wide range of pollutants. R_s values found varied from 0.0186 to 0.316 L day^{-1} with (RSD) $< 24\%$.

The low Performance Reference Compounds potential was shown for ATR d5 per comparison with DIA d5 according to their trend and to their elimination rate constant.

5-Conflict of interest statement

All authors declare that no financial/commercial conflicts of interest.

Table 1: Physicochemical properties and recoveries of selected pesticides classified with increasing log kow.

Pesticides	Type ¹	Group ^a	Cas number ^a	MW ^a (g mol ⁻¹)	log kow ^a	Water Solubility ^a (mg L ⁻¹)	POCIS recovery (%) (n=3) (RSD)	Water recover y % (n=2) (RSD)
Omethoate	Insecticide	Organophosphate	1113-02-6	213.2	-0.74	10000	42 (8)	78 (6)
Dicrotophos	Insecticide	Organophosphate	141-66-2	237.19	-0.5	1000000	69.29 (5)	67 (10)
Oxamyl	Insecticide	Carbamate	23135-22-0	219.26	-0.44	148100	50.42 (9)	72 (5)
Propoxur	Insecticide	Carbamate	114-26-1	209.24	0.14	1800	93.15 (7)	80 (3)
Oxadixyl	Fungicide	Phenylamide	77732-09-3	278.3	0.65	3400	70 (10)	74 (5)
Cymoxanil	Fungicide	Cyanoacetamide oxime	57966-95-7	198.18	0.67	780	64.27 (8)	82 (6)
Phosphamidon	Insecticide	Organophosphate	13171-21-6	299.69	0.795	1000000	109.62 (12)	82 (8)
Methacrifos	Insecticide	Organothiophosphate	62610-77-9	240.22	1.53	400	74.1 (6)	90 (4)
Heptenophos	Insecticide	Organophosphate	23560-59-0	250.6	2.32	2200	84.76 (4)	91 (6)
Methidathion	Insecticide	Organothiophosphate	950-37-8	302.3	2.57	240	85.64 (15)	80 (6)
Atrazine	Herbicide	Triazine	1912-24-9	215.68	2.7	35	90 (16)	87 (11)
Pyrimethanil	Fungicide	Anilinopyrimidine	53112-28-0	199.11	2.84	121	112.98 (18)	72 (7)
Myclobutanil	Fungicide	Triazole	88671-89-0	288.78	2.89	132	94.73 (19)	82 (6)
Etrimpfos	Insecticide	Organothiophosphate	38260-54-7	292.29	2.94	40	72 (13)	74 (8)
Boscalid	Fungicide	Carboxamide	188425-85-6	343.21	2.96	4.6	88.61 (7)	84 (5)
Cyproconazole	Fungicide	Triazole	94361-06-5	291.78	3.09	93	96.03 (9)	85 (4)
Mepanipyrim	Fungicide	Anilinopyrimidine	110235-47-7	223.27	3.28	2.08	113.46 (13)	72 (7)
Fenamiphos	Insecticide	Organophosphate	22224-92-6	303.36	3.3	345	93.98 (10)	102 (9)
Kresoxim-ME	Fungicide	Strobilurin	143390-89-0	313.35	3.4	2	65 (20)	78 (3)
Fenhexamide	Fungicide	Hydroxyanilide	126833-17-8	302.2	3.51	20	79 (3)	81 (4)
Triazophos	Insecticide	Organophosphate	24017-47-8	313.3	3.55	35	74 (12)	77 (10)
Bupirimate	Fungicide	Pyrimidinol	41483-43-6	316.42	3.68	13.06	106.52 (19)	79 (3)
Fenarimol	Fungicide	Pyrimidine	60168-88-9	331.2	3.69	13.7	108.92 (13)	82 (7)
Cadusafos	Insecticide	Organothiophosphate	95465-99-9	270.39	3.85	245	80 (8)	75 (6)

Molecular weight (Mw), n-Octanol/water partition coefficient kow

¹Source: IUPAC footprint pesticide database

Table2a: SRM transitions and ESI-MS/MS optimized parameters for 24 pesticides.

Pesticides	tr (min)	Prec Ion	Dwell	Frag (V)	Quantification Ion1	Qualification Ion2	CE1 (V)	CE2 (V)
Omethoate	3.429	214.1	10	90	183	125	5	15
Dicrotophos	4.473	238.1	10	60	127	112.1	15	5
Oxamyl	3.621	237	10	60	90	72	5	15
Propoxur	12.744	210	10	60	168.1	111	5	10
Oxadixyl	10.156	279	10	90	219	133	5	20
Cymoxanil	7.909	199	10	50	128	111	2	10
Phosphamidon	10.509	300	10	100	174	127	5	20
Methacrifos	20.461	241	5	60	209	124.9	5	20
Heptenophos	18.909	251	5	80	127	109	5	30
Methidathion	20.313	303	5	60	145	85	5	15
Atrazine	18.426	216	5	150	174	104	10	30
Pyrimethanil	21.88	200.1	5	140	107	80.1	25	20
Myclobutanil	24.624	289.2	5	150	125.1	70.2	20	15
Etrimphos	27.083	293.1	5	110	265.1	125	12	25
Boscalid	23.433	343.1	5	130	307.1	139.8	15	15
Cyproconazole	25.064	292.1	5	120	125.1	70.2	20	20
Mepanipyrim	25.187	224	5	120	106	77	25	35
Fenamiphos	25.485	304.1	5	120	234	217.1	15	20
Kresoxim-ME	26.261	314	5	40	235	222	10	10
Fenhexamide	25.086	302.1	5	90	97	55.1	25	30
Triazophos	23.649	314.1	5	150	286.2	162.2	10	20
Bupirimate	25.529	317	5	150	166	108	20	20
Fenarimol	25.15	331	5	130	268	139	30	40
Cadusafos	26.524	271.1	5	60	159	130.9	7	20

Table2b: SRM transitions and ESI-MS/MS optimized parameters for internal standards compounds.

Étalons	tr (min)	Prec Ion	Dwell	Frag (V)	Prod Ion	CE (V)
DIAd5	5.599	179	10	100	137	14
ATR d5	17.391	221.1	5	100	179.1	20
TPP	25.833	327.1	5	100	215	25

Table 3: Uptake rate constants “ku” of the linear regressions with linearity over 25 days and sampling rates of 24 pesticides classified by increasing log kow.

Pesticides	Log kow	t _{1/2} (day)	Ku (L g ⁻¹ d ⁻¹)	R _s (L day ⁻¹)	r ²	RSD (%) (n=3)
Omethoate ^b	-0.74	4	0.093	0.0186	0.952	22
Dicrotophos ^b	-0.5	4	1.003	0.2	0.982	14
Oxamyl ^b	-0.44	4	0.493	0.098	0.98	16
Propoxur	0.14	6	1.351	0.27	0.989	15
Oxadixyl	0.65	12	1.583	0.316	0.936	15
Cymoxanil	0.67	9	0.356	0.071	0.989	14
Phosphamidon	0.795	5	1.431	0.286	0.971	15
Methacrifos	1.53	5	0.736	0.147	0.982	18
Heptenophos	2.32	6	1.294	0.259	0.987	17
Methidathion	2.57	6	0.896	0.179	0.979	19
Atrazine	2.7	17	1.3	0.26	0.993	18
Pyrimethanil	2.84	8	0.861	0.172	0.977	19
Myclobutanil ^a	2.89	9	1.179	0.23	0.974	17
Etrimfos	2.94	8	0.54	0.108121	0.982	24
Boscalid	2.96	6	0.665	0.133	0.963	20
Cyproconazole ^a	3.09	5	1.307	0.261	0.97	18
Mepanipyrim	3.28	Lag	lag	lag	lag	Lag
Fenamiphos	3.3	10	0.801	0.16	0.991	17
Kresoxim-ME	3.4	8	0.549	0.1099	0.982	23
Fenhexamid ^a	3.51	5	1.258	0.251	0.975	17
Triazophos	3.55	Lag	lag	lag	lag	Lag
Bupirimate	3.68	6	0.654	0.13	0.963	19
Fenarimol ^a	3.69	8	1.105	0.221	0.953	17
Cadusafos	3.85	5	0.952	0.19	0.988	19

Lag: lag effect appearance; ^a Linear accumulation for 15days only; ^b Linear accumulation for 10 days only**Table 4: Summary of PRC exchange kinetic parameters ke obtained from the 25-day calibration. Evaluation of elimination rates ke and the loss percentages of the two PRCs.**

PRCs	ke(day ⁻¹)	% of PRC loss	t _{1/2} (day)
DIAd5	0.14319	95	5
ATR d5	0.00657	12	106

Table 5: Comparison of some experimental calibration conditions from 1999 until 2012.

Conditions of each experiment	Container	Concentration	Conditions	T (°C)	Duration	Repeatability	R _s (L day ⁻¹)
Our study 2012	Glass beakers containing 2L mineral water	0.1 µg L ⁻¹	Water was replaced daily with freshly spiked water, and was stirred continuously by using magnetic stirrers.	20	25 days	Triplicate	0.263
(Alvarez 1999)	Glass beakers containing 1L drinking water	5 µg L ⁻¹	Water was replaced daily with freshly spiked water and was stirred continuously by using magnetic stirrers.	27	56 days	Triplicate	0.24
(Mazzella et al. 2007)	Tank of 80L tap water	1-2 µg L ⁻¹	Tap water (pH ≈7.3) turbulent conditions using a peristaltic pump.	17	21 days	Duplicate	0.239
(Alvarez et al. 2007)	Aquarium 8L	10 µg L ⁻¹	Water was replaced daily with freshly spiked water, and was stirred continuously by using magnetic stirrers.	---	5 days	---	0.24
(Bueno et al. 2009)	Glass beakers containing 2 L spiked seawater	0.5 µg L ⁻¹	Seawater was replaced daily with freshly spiked water, and was stirred continuously by using magnetic stirrers.	21	period of 1,3 and 7 days	Duplicate	0.214
(Lissalde et al. 2011)	Tank of 80L freshwater	1 mg L ⁻¹	Tap water (pH ≈7.3) turbulent conditions using a peristaltic pump.	17	24 days	Triplicate	0.228

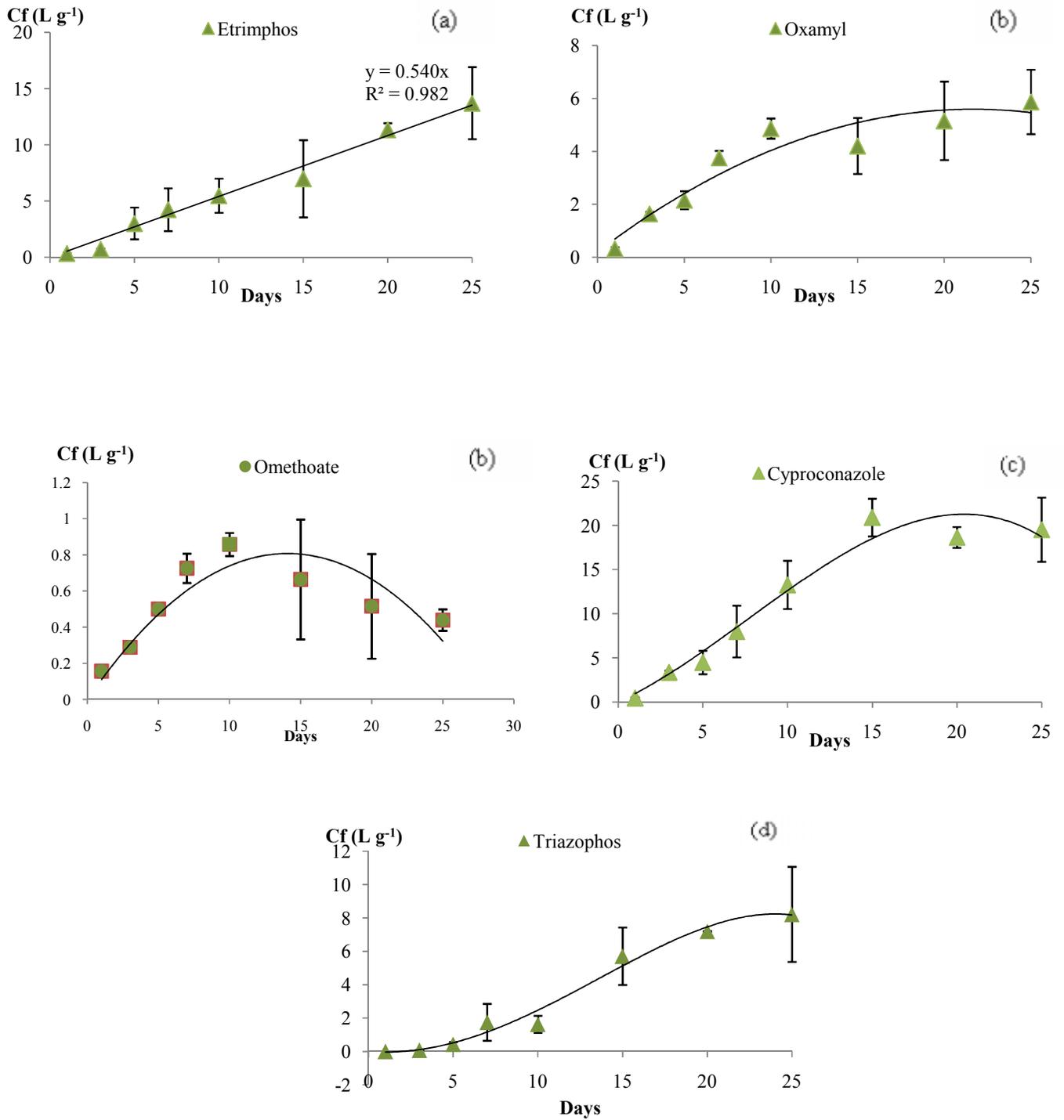


Figure1: The 3 types of pesticide accumulation in the POCIS receiving phase illustrated by (a) etrimphos (group 1), (b) omethoate and oxamyl (group 2), (c) cyproconazole (group 2), (d) triazophos (group 3).

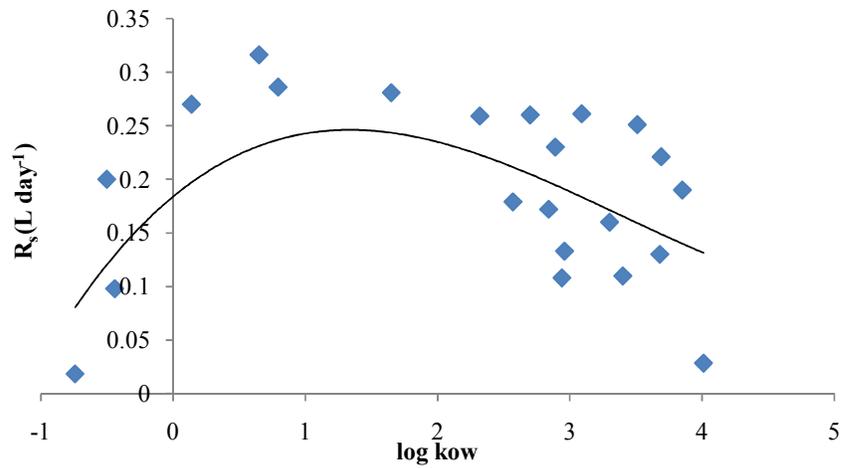


Figure2: Correlation between sampling rates “ R_s ($L day^{-1}$)”, and hydrophobicity “ $log Kow$ ”, for the target pesticides

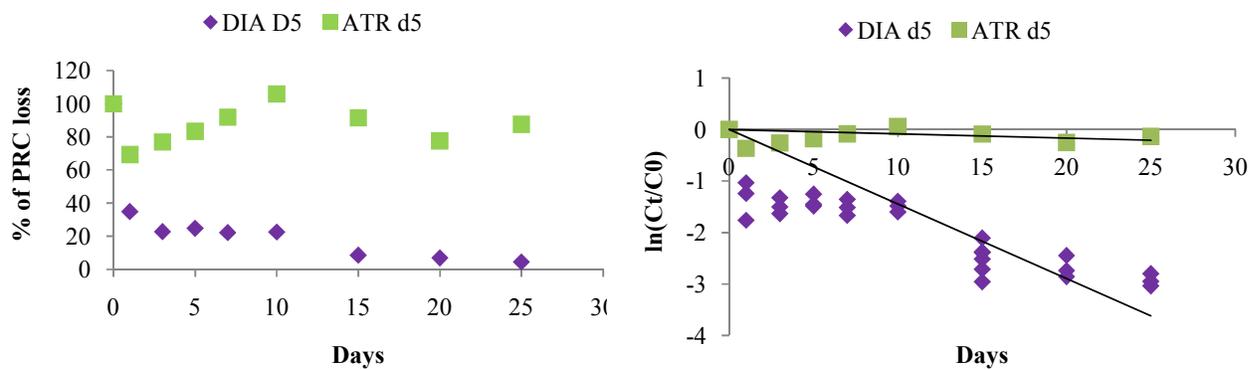


Figure3: Percentage of desorption of selected performance reference compounds during the experiments over 25 days. C_t : mass in the sorbent after t days. C_0 : mass in the sorbent at the beginning ($t=0$, amount in blanks)

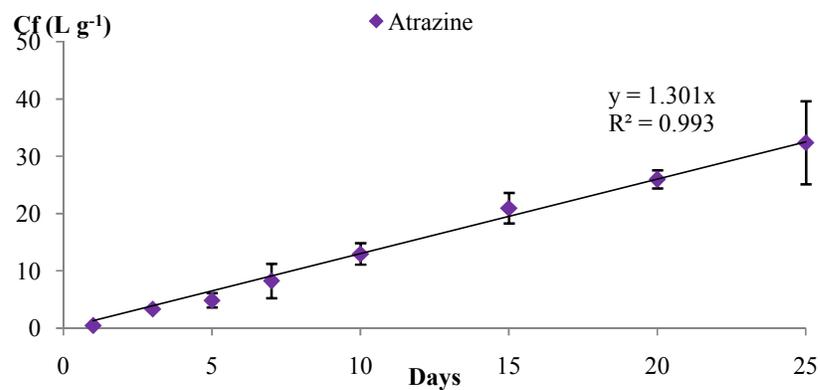


Figure4: Linear pattern of atrazine compound in the sampler POCIS over a period of 25 days

6-References

- [1] C. Bliefert, R. Perraud, *Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets*, De Boeck, Paris 2001.
- [2] A. Kot, B. Zabiegała, J. Namieśnik, Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water, *TrAC*. 2000, 19 (7), 446. [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-9936\(99\)00223-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-9936(99)00223-X).
- [3] N. Mazzella, J.-F. Dubernet, F. Delmas, Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments, *J. Chromatogr. A*. 2007, 1154 (1–2), 42. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2007.03.087>.
- [4] M. J. Martínez Bueno, M. D. Hernando, A. Agüera, A. R. Fernández-Alba, Application of passive sampling devices for screening of micro-pollutants in marine aquaculture using LC–MS/MS, *Talanta*. 2009, 77 (4), 1518. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2008.09.047>.
- [5] A. A. Thomatou, I. Zacharias, D. Hela, I. Konstantinou, Passive sampling of selected pesticides in aquatic environment using polar organic chemical integrative samplers, *Environ. Sci. Pollut. R.* 2011, 18 (7), 1222. 10.1007/s11356-010-0436-6.
- [6] J. N. Huckins, J. D. Petty, C. E. Orazio, J. A. Lebo, R. C. Clark, V. L. Gibson, W. R. Gala et al., Determination of Uptake Kinetics (Sampling Rates) by Lipid-Containing Semipermeable Membrane Devices (SPMDs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water, *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33 (21), 3918. 10.1021/es990440u.
- [7] K. Booij, H. M. Sleiderink, F. Smedes, Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards, *Environ. Toxicol. Chem.* 1998, 17 (7), 1236. 10.1002/etc.5620170707.
- [8] M. Shaw, A. Negri, K. Fabricius, J. F. Mueller, Predicting water toxicity: Pairing passive sampling with bioassays on the Great Barrier Reef, *Aquat. Toxicol.* 2009, 95 (2), 108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2009.08.007>.
- [9] L. Charlestra, A. Amirbahman, D. L. Courtemanch, D. A. Alvarez, H. Patterson, Estimating pesticide sampling rates by the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in the presence of natural organic matter and varying hydrodynamic conditions, *Environ. Pollut.* 2012, 169 (0), 98. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2012.05.001>.
- [10] S. L. Bartelt-Hunt, D. D. Snow, T. Damon-Powell, D. L. Brown, G. Prasai, M. Schwarz, A. S. Kolok, Quantitative evaluation of laboratory uptake rates for pesticides, pharmaceuticals, and steroid hormones using POCIS, *Environ. Toxicol. Chem.* 2011, 30 (6), 1412. 10.1002/etc.514.

- [11] B. Vrana, G. A. Mills, M. Kotterman, P. Leonards, K. Booij, R. Greenwood, Modelling and field application of the Chemcatcher passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water, *Environ. Pollut.* 2007, 145 (3), 895. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2006.04.030>.
- [12] D. A. Alvarez, J. N. Huckins, J. D. Petty, T. Jones-Lepp, F. Stuer-Lauridsen, D. T. Getting, J. P. Goddard et al., in *Comprehensive Analytical Chemistry* (Eds.: G. M. R. Greenwood, B. Vrana) Elsevier, Spain 2007, 171.
- [13] H. Li, P. A. Helm, G. Paterson, C. D. Metcalfe, The effects of dissolved organic matter and pH on sampling rates for polar organic chemical integrative samplers (POCIS), *Chemosphere*. 2011, 83 (3), 271. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.12.071>.
- [14] R. Gunold, R. B. Schäfer, A. Paschke, G. Schüürmann, M. Liess, Calibration of the Chemcatcher® passive sampler for monitoring selected polar and semi-polar pesticides in surface water, *Environ. Pollut.* 2008, 155 (1), 52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2007.10.037>.
- [15] J. N. Huckins, G. K. Manuweera, J. D. Petty, D. Mackay, J. A. Lebo, Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water, *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27 (12), 2489. 10.1021/es00048a028.
- [16] B. Vrana, G. Mills, R. Greenwood, J. Knutsson, K. Svensson, G. Morrison, Performance optimisation of a passive sampler for monitoring hydrophobic organic pollutants in water, *J. Environ. Monit.* 2005, 7 (6), 612. 10.1039/b419070j.
- [17] K. Booij, B. Vrana, J.N. Huckins, in *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring* (Eds.: R. Greenwood, G. Mills, B. Vrana), Wilson & Wilsons, Elsevier 2007, 141.
- [18] S. Lissalde, N. Mazzella, V. Fauvelle, F. Delmas, P. Mazellier, B. Legube, Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches, *J. Chromatogr. A*. 2011, 1218 (11), 1492. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2011.01.040>.
- [19] C. Harman, K. E. Tollefsen, O. Bøyum, K. Thomas, M. Grung, Uptake rates of alkylphenols, PAHs and carbazoles in semipermeable membrane devices (SPMDs) and polar organic chemical integrative samplers (POCIS), *Chemosphere*. 2008, 72 (10), 1510. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.091>.
- [20] K. Booij, R. van Bommel, A. Mets, R. Dekker, Little effect of excessive biofouling on the uptake of organic contaminants by semipermeable membrane devices, *Chemosphere*. 2006, 65 (11), 2485. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.033>.

- [21] J. N. Huckins, J. D. Petty, J. A. Lebo, F. V. Almeida, K. Booij, D. A. Alvarez, W. L. Cranor et al., Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices, *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36 (1), 85. [10.1021/es010991w](https://doi.org/10.1021/es010991w).
- [22] I. Ibrahim, A. Togola, C. Gonzalez, Polar organic chemical integrative sampler (POCIS) uptake rates for 17 polar pesticides and degradation products: laboratory calibration, *Environ. Sci. Pollut. R.* 2013, 20 (6), 3679. [10.1007/s11356-012-1284-3](https://doi.org/10.1007/s11356-012-1284-3).
- [23] E. L. M. Vermeirssen, C. Dietschweiler, B. I. Escher, J. van der Voet, J. Hollender, Transfer Kinetics of Polar Organic Compounds over Polyethersulfone Membranes in the Passive Samplers Pocis and Chemcatcher, *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46 (12), 6759. [10.1021/es3007854](https://doi.org/10.1021/es3007854).
- [24] N. Morin, J. Camilleri, C. Cren-Olivé, M. Coquery, C. Miège, Determination of uptake kinetics and sampling rates for 56 organic micropollutants using “pharmaceutical” POCIS, *Talanta.* 2013, 109 (0), 61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.01.058>.
- [25] S. L. MacLeod, E. L. McClure, C. S. Wong, Laboratory calibration and field deployment of the Polar organic chemical integrative sampler for pharmaceuticals and personal care products in wastewater and surface water, *Environ. Toxicol. Chem.* 2007, 26 (12), 2517. [10.1897/07-238.1](https://doi.org/10.1897/07-238.1).
- [26] A. Togola, H. Budzinski, Development of Polar Organic Integrative Samplers for Analysis of Pharmaceuticals in Aquatic Systems, *Anal. Chem.* 2007, 79 (17), 6734. [10.1021/ac070559i](https://doi.org/10.1021/ac070559i).
- [27] A. Arditoglou, D. Voutsas, Passive sampling of selected endocrine disrupting compounds using polar organic chemical integrative samplers, *Environ. Pollut.* 2008, 156 (2), 316. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2008.02.007>.
- [28] C. Harman, S. Brooks, R. C. Sundt, S. Meier, M. Grung, Field comparison of passive sampling and biological approaches for measuring exposure to PAH and alkylphenols from offshore produced water discharges, *Mar. Pollut. Bull.* 2011, 63 (5–12), 141. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.12.023>.
- [29] D. Alvarez, University of Missouri-Columbia 1999.

Objectifs visés et résultats obtenus de la publication n°1

Les pesticides sont la source la plus récurrente des problèmes de pollutions épisodiques et chroniques observées dans les systèmes aquatiques. En effet, leur utilisation "arbitraire" par les agriculteurs a augmenté leur dispersion dans l'atmosphère pour terminer en fin de compte dans les milieux aquatiques. Le rejet continu de ces contaminants dans l'eau la rend impropre à la consommation humaine et est potentiellement responsable de maladies à long terme. Pour évaluer le risque de tels composés, leurs concentrations moyennes dans l'eau environnementale devraient être estimées.

Des programmes de surveillance des pesticides dans les milieux aquatiques ont été généralement effectués en utilisant l'échantillonnage actif. Cependant, malgré la simplicité et la praticité de l'échantillonnage actif, le non représentativité, la vision instantanée du milieu qu'elle peut fournir et les coûts élevés qu'elle dépense, constituent un frein pour son utilisation seule en tant que technique de routine. Plus récemment, la technique d'échantillonnage passive introduite en 1987 apparaît comme alternative simple à mettre en œuvre, peu coûteuse du fait de l'échantillonnage continu de l'eau, en outre de son intérêt en tant qu'outil de concentration du milieu permettant la détection des contaminants même à l'état d'ultra-traces. Le « Polar Organic Chemical Integrative Samplers » ou POCIS est l'un des échantillonneurs passifs conçu pour le suivi des composés polaires ayant un $\log k_{ow} < 4$. Une fois appliqué, le POCIS permet la détermination de « Time Weighted Average (TWA) » concentrations de contaminants en question. Cependant, malgré l'intérêt que porte ce type d'échantillonneur, du fait de sa capacité à déterminer une concentration moyenne des contaminants dans le milieu, son utilisation in-situ impose toujours une étape préalable de calibration au laboratoire. C'est un outil qui a été récemment appliqué dans le monde de la surveillance aquatique et le nombre de composés étudiés par ce type d'échantillonneur reste jusqu'à présent limité. L'objectif de cette publication est d'élargir la gamme des pesticides étudiés par les POCIS.

Des expérimentations de calibration conduites au laboratoire pour évaluer la capacité de la version « pharmaceutique » du POCIS (POCIS-PES 0,1 μm) à échantillonner 24 pesticides polaires ont montré que le POCIS fonctionne comme étant un échantillonneur intégratif pour la presque totalité des composés étudiés. La majorité des composés (60%) sont linéairement accumulés dans la phase réceptrice du POCIS avec un coefficient de concentration suffisamment élevé alors que 29% de ces pesticides polaires présentent une allure cinétique curvilinéaire suggérant que les POCIS ont été parfois exposés dans le milieu pour une durée dépassant le $t_{1/2}$ pour certains composés. Les taux d'échantillonnage « R_s » de ces molécules varient de 0,0186 à 0,316 $\text{L}\cdot\text{jour}^{-1}$ ($\text{RSD} < 22\%$). D'autre part, de faibles quantités de mepanipyrim et de triazophos sont accumulées dans l'outil, et leurs cinétiques d'accumulation se trouvent affectées par une phase de latence en début de l'exposition (5 jours). Ce même effet a été aussi observé pour les composés dont les $\log k_{ow}$ et les masses moléculaires sont les plus élevés dans la série de pesticides étudiée. Cette phase de latence correspond au temps nécessaire pour que l'accumulation dans la phase réceptrice de l'échantillonneur soit linéaire. Elle peut être attribuée soit à la nature et à la porosité de la membrane de l'outil, soit à la couche limite aqueuse qui est à la surface de la membrane dont l'épaisseur est contrôlée par la vitesse d'agitation dans le milieu de calibration. En effet, les membranes des POCIS sont des membranes en polyéthersulfone de 0,1 μm de diamètre de pores, leur caractère hydrophile n'exerce aucune résistance au transfert de masse des composés hydrophiles de l'eau vers la phase réceptrice des POCIS mais l'agitation provoquée

par les barreaux aimantés aboutissant probablement à la formation d'une couche limite d'eau à la surface de l'échantillonneur piégeant ainsi ces molécules hydrophiles, peut être à l'origine d'une résistance au transfert de masse qui se traduit par la phase de latence. Les taux d'échantillonnage de ces deux molécules ne peuvent être alors déterminés.

D'autre part, le fait que des composés ayant de log k_{ow} très proches mais des valeurs R_s très variables comme l'oxadixyl (log k_{ow} = 0,65) et le cymoxanil (log k_{ow} = 0,67), ceci suggère que le coefficient de partition k_{ow} n'est pas le seul facteur capable de prédire les taux d'échantillonnage pour les composés polaires avec des groupes chimiques fonctionnels divers. En outre, les pesticides les plus polaires de la série (ométhoate) présentent le plus bas taux d'échantillonnage confirmant la faible efficacité du dispositif POCIS pour l'échantillonnage des composés trop polaires.

Afin de confirmer les résultats obtenus dans cette publication, le composé atrazine a été introduit dans cette étude afin de suivre sa cinétique d'accumulation et son taux d'échantillonnage. Par comparaison avec les résultats de la littérature, l'atrazine est donc considéré comme étant un composé modèle de part sa linéarité d'accumulation et son taux d'échantillonnage presque constant dans toutes les calibrations conduites dans différentes conditions. Et finalement, le fait que le taux d'échantillonnage d'un même composé est variable avec les conditions du milieu, l'approche des composés références de performances « PRC » a été introduite afin de corriger l'effet des facteurs environnementaux et d'élaborer des valeurs R_s plus réelles et plus correctes. Dans cette étude, en outre de la DIA-d5 dont l'application en tant que PRC a été déjà démontrée, l'atrazine-d5 a été aussi testé mais il a montré sa faible potentialité en tant que PRC.

Après avoir réussi à déterminer les taux d'échantillonnage de ces 24 pesticides polaires, les POCIS ont été exposés dans le milieu environnemental pour débiter le programme de suivi des pesticides dans les milieux aquatiques libanais. Les TWA concentrations ont été estimées seuls pour la méthidathion, le myclobutanil et le propoxur (inférieures à 10 ng.L⁻¹). Certains composés ont également été détectés dans la phase réceptrice du POCIS mais le manque de leurs taux d'échantillonnage rend difficile l'estimation de leur TWA concentrations.

II-Publication n°2 : Détermination des taux d'échantillonnage de 109 pesticides suite à des calibrations en laboratoire et in-situ

Uptake rates for 109 pesticides from laboratory and *in-situ* calibrations

Al Ashi Aisha^{a,b,c}, Dévier Marie-Hélène^c, Tapie Nathalie^c, Jaber Farouk^{a,b}, Budzinski Hélène^c

^aLebanese University - Faculty of Sciences I - Laboratory of Analysis of Organic Compounds (509) - Hadath, Beirut, Lebanon.

^bNational Council for Scientific Research CNRS - Lebanese Atomic Energy Commission LAEC - Laboratory for Analysis of Organic Compound (LAOC)- B. P. 11- 8281- Riad El Solh 1107 2260 Beirut, Lebanon.

^c Univ. Bordeaux - CNRS, EPOC (UMR 5805), LPTC Team, 351 cours de la Libération, F-33400 Talence, France

Abstract

Actually, the Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) is the passive sampler widely used for sampling micropollutants from aquatic environments. This device permits the determination of sampling rates (R_s) used then for the evaluation of the Time Weighted Average concentrations (TWA_c) in water for each compound of interest. Therefore, the aim of this paper was to evaluate the R_s for 109 pesticides that may exist in the aquatic environment, affecting water quality. The 109 pesticides were analyzed by Liquid Chromatography coupled to Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS) and Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) and the recoveries of all studied compounds from POCIS were found higher than 50%. In this paper, the evaluation of pesticides' R_s was done by conducting different calibration systems: Stirred Batch Experiment (SBE) and continuous Flow-Through System (FTS). 72% of investigated pesticides were linearly accumulated with R_s values varying from 0.011 to 0.746 L.day⁻¹. However, since these R_s values were generated under laboratory conditions, their use to evaluate the TWA_c of pesticides in environmental water may be inaccurate due to the uncontrolled and variable environmental conditions. In this context, an *in-situ* calibration was conducted and 14 pesticides were detected in water and POCIS samples. *In situ* R_s values were found for 10 pesticides linearly accumulated, going from 0.0624 to 0.371 L.day⁻¹. A comparison between obtained R_s in this study and those generated in literature was done in order to highlight all parameters that may affect compound's accumulation in the POCIS receiving phase. In addition, this comparison was also to evaluate if we can select from all of these calibration systems conducted in different conditions a reliable R_s for each pesticide in order to use POCIS as a quantitative tool for TWA concentration measurements in different aquatic environments.

Keywords: R_s , SBE, FTS, TWA, POCIS.

1- Introduction

Pesticides are a family of pollutants that are the subject of increasing concern due to their wide dispersion in environmental water and the toxic properties of some compounds. Monitoring these organic micropollutants contamination in surface waters has become a challenging issue in all over the world in order to improve, to protect water quality and to assess the impact of these pollutants on aquatic and microbial lives (Coquery et al. 2005; Assoumani et al. 2013). In this regard, traditional monitoring programs have been widely applied, consisting on the collection of active samples monthly in glass bottles however, the

low frequency of grab sampling prevent the assessment of the time variability of the contamination and is then insufficient for the monitoring of the pesticide contamination.

Therefore, passive (or integrative) sampling has been developed and successfully used as an alternative approach to grab sampling for pesticides monitoring in order to obtain at lower cost, more realistic estimates of the average concentrations of wide range of micropollutants in surface water (Namięśnik et al. 2005; Vrana et al. 2005a; Mazzella et al. 2007; Kaserzon et al. 2014). Due to their high capacity for accumulating target pollutants, passive sampling techniques were able to shorten the sampling intervals (continuous sampling ranging from days to months), to detect the fluctuations in pollutant levels missed by traditional monitoring and to quantify pesticides present in ultra-trace levels in water by decreasing the detection limits of analytical methods (Stuer-Lauridsen 2005; Booij et al. 2007; Ibrahim et al. 2013a). Passive samplers can be used as a quantitative tool for determining TWA_c for a given compound and over a precise period (Kot-Wasik et al. 2007); they can monitor a broad range of pesticides, depending on their physico-chemical properties (Assoumani et al. 2013).

Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) is the commonly used passive sampler for the monitoring of pesticides in aquatic environment (Hernando et al. 2007; Mazzella et al. 2007; Bueno et al. 2009; Bartelt-Hunt et al. 2011; Lissalde et al. 2011; Thomatou et al. 2011; Charlestra et al. 2012; Ibrahim et al. 2013a; Belles et al. 2014a; Hernando et al. 2005). It is usually used for sampling hydrophilic pesticides with logarithms of octanol-water partition coefficient ($\log k_{ow}$) lower than 4 (Alvarez 2004; Harman et al. 2012; Morin et al. 2012). Regardless of the type of POCIS used, it consists of a solid sequestration phase enclosed between two PES membranes able to accumulate contaminants by diffusion phenomenon between sorbent particles of the sampler, initially free of the contaminant of interest (Alvarez 2004). The POCIS works then as a kinetic sampler where the rate of mass transfer to the receiving phase is linearly proportional to the difference between the chemical activity of the contaminant in the water phase and that in the receiving phase. In the initial phase of sampler exposure, the rate of desorption of analyte from the receiving phase to water is negligible and the POCIS works in the linear uptake regime.

Therefore, the accumulated amounts of pollutants in the sorbent phase were used to determine the TWA_c of target compounds in environmental water according to equation 1 (Vrana et al. 2005a; Morin et al. 2013).

$$C_w = \frac{C_{POCIS} * M_{POCIS}}{R_s * t} \quad \text{Eq.1}$$

Where C_w is the TWA_c of the target pesticide in water ($\mu\text{g.L}^{-1}$), C_{POCIS} is the concentration of the same pesticide trapped by the receiving phase at time t ($\mu\text{g.g}^{-1}$), M_{POCIS} is the mass of sorbent in the POCIS (g), t is the exposure time (day) and R_s is the sampling rate of the studied pesticide (L.day^{-1}). When R_s is known, the TWA_c of a pollutant in the water phase C_w may be then calculated. For POCIS device operating in the kinetic mode, R_s does not vary with C_w , but is often affected by (1) the physico-chemical properties of the chemicals (e.g. molecular weight, solubility in water, structure and hydrophobicity) and (2) environmental conditions, such as temperature (Vrana et al. 2005a; Greenwood et al. 2007; Dalton et al. 2014), water flow rate/turbulence (Booij et al. 2007; Gunold et al. 2008; Li et al. 2010; Lissalde et al. 2014), dissolved organic carbon (Li et al. 2011; Charlestra et al. 2012), salinity (Togola et Budzinski 2007; Harman et al. 2012; Bayen et al. 2014), pH (Li et al. 2011; Dalton et al. 2014) and biofouling (Lissalde et al. 2011; Bailly et al. 2013).

R_s is defined as the volume of depurated water per time unit ($L \cdot day^{-1}$) and may be estimated through calibration experiments (Vrana et al. 2005a). These calibrations consist on exposing the samplers to water spiked with a known concentration of analytes of interest under controlled conditions in the laboratory (temperature, agitation, water concentration ...). These

experiments can also be designed to establish exposure times during which contaminant accumulation remains in the linear phase of uptake or whether contaminant uptake is concentration-independent (prerequisites for quantitative use). Calibration can, however, also be synonymous with experiments specifically designed to understand processes governing solute–sampler interactions. In addition, since R_s may be affected by the environmental conditions, so the laboratory calibration conditions should be as close as possible from those of the deployment site. However, as the field environment could be variable and also very different from fixed laboratory conditions, which make the use of in-lab R_s inappropriate to determine the environmental water concentrations. In this case, the TWA_c are unsufficiently representative of the real pollution levels in the aquatic medium and the POCIS is considered as semi-quantitative tool (Arditsoglou et Voutsas 2008; Zhang et al. 2008; Harman et al. 2012; Miège et al. 2012; Kaserzon et al. 2014). Therefore, to overcome these limitations, to correct for variations in environmental conditions and to adjust chemical sampling rates obtained in laboratory calibrations for the considered exposure conditions, 2 solutions have been encouraged in several studies, either the *in situ* calibration or the introduction of the Performance Reference Compound (PRC) approach (Huckins et al. 2002; Zhang et al. 2008; Mazzella et al. 2010; Jacquet et al. 2012).

Over the last decade, limited number of POCIS calibration studies has been conducted to derive pesticides' R_s (Morin et al. 2013). Different procedures varying in their level of complexity have been applied to determine R_s of pesticides especially those belonging to the herbicide family. In this context, the aim of this paper is to estimate the R_s values of 109 pesticides belonging mainly to insecticide and fungicide families, through laboratory calibration experiments conducted in different conditions (SBE and FTS). In-situ calibration experiment with the use of PRC compound DIA-d5 was also conducted to overcome laboratory calibration limitations and to generate corrected R_s values for pesticides. A comparison with previous laboratory studies in the literature has been also detailed. Prior to the calibration experiments, the recoveries of all of these 109 pesticides from POCIS were determined. Analytical methods for all of these 109 pesticides using LC-MS/MS and GC-MS were also developed.

2- Materials and methods

2.1- Materials and chemicals

All pesticide analytical standards (purity=90%) included in this study were purchased by Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany), Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany), Fluka (Germany) and Supelco (Germany). Individual stock solutions of pesticides ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) were prepared in methanol and stored in the dark at $-4 \text{ }^\circ\text{C}$. Standard working solution of pesticides ($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) prepared in methanol (MeOH) was used for the experiments. The triphenylphosphate (TPP), polychlorobiphenyl (PCB153) used as internal standards, the deuterated labeled compounds atrazine-d5 (ATR-d5) used as surrogated standard and the deisopropyl atrazine-d5 (DIA-d5) used as PRC (purity=98%) were obtained from Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). Methanol, dichloromethane (DCM) (HPLC grade) and acetonitrile (CAN) (LC/MS grade) were supplied by Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). Water used for LC-MS/MS analysis and experimental processes was generated by a Millipore ultrapure water system with a specific resistance of $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ (Barnstead easy pure II,

Thermoscientific, USA). Ammonium formate (purity=98%) was obtained from England, BDH laboratories.

The POCIS with pharmaceutical configuration was built using Oasis® HLB bulk sorbent (average particle diameter: 60 µm) and polyethersulfone (PES) SUPOR 100 membranes (0.1

µm, 90 mm diameter) purchased from Waters (Mildford, MA, USA) and PALL (Saint-Germain-en-Laye, France), respectively. The fortification of Oasis HLB phase with PRC DIA-d5 was done using a BÜCHI Rotavap instrument (Switzerland). Oasis® HLB cartridges (divinylbenzene/N-vinylpyrrolidone copolymer, 60 mg and 3 cm³) were purchased from Waters (Mildford, MA, USA). Empty glass polypropylene Solid-Phase Extraction (SPE) tubes (6 mL) with polyethylene frits (20 µm porosity) were purchased from Supelco (Saint-Quentin Fallavier, France). An HPLC pump and peristaltic pump were used in the experimental set-up for supplying water and analyte concentration respectively.

2.2- Site selection

The sampling area for the study is located in Mount Lebanon, in the estuary of the Ibrahim River (same type of water used in FTS calibration). This river has been the subject of several previous studies, given the importance of its watershed recognized as an International Heritage Site (BouSaab et al. 2007). Some of these studies have focused on hydrology, geology and geomorphology of the watershed (ElAmil et Oudwane 2000; Abdel-Rahman et Nader 2002); others were interested in the determination of physicochemical parameters and pollution by heavy metals (Korfali et Davies 2003; Saad et al. 2003; El Samrani et al. 2005). This study meanwhile, is to determine the chemical water quality by evaluating the levels of pesticides contamination.

Ibrahim River is characterized primarily by a strong current speed (79.11 m³.s⁻¹) compared to other rivers in Lebanon (Assaker et al. 2012). This is one of the main rivers representing 9% of the total mass of Water Rivers in Lebanon (Fitzpatrick et al. 2001). Its estuary is located in the Mediterranean, 20 km north of the capital Beirut. The average annual rainfall varies between 900 and 1400 mm, and increases with altitude (ElAmil et Oudwane 2000). Two main sources of the river maintain the flow of water throughout the year: the source of Afqa (1200 m) and the source of Rouaïs (1300 m). These source flows are 0.75 m³.s⁻¹ and 0.4 m³.s⁻¹ in summer respectively (Fitzpatrick et al. 2001). Several additional streams enrich the flow of the main river (ElAmil et Oudwane 2000; BouSaab et al. 2007).

2.3- POCIS preparation

Pharmaceutical POCIS contain 200 mg of Oasis® HLB sorbent enclosed between two PES membranes held together by stainless steel rings (hole diameters = 54 mm). Selected performance reference compound was spiked into the sorbent of POCIS prior to exposure at a nominal concentration of 10 µg.g⁻¹. To prepare spiked sorbent, the PRC compound was dissolved into 50 mL of MeOH and sonicated during 15 min. This solution was added to 14 g of sorbent and the solvent was eliminated by rotary evaporation (Belles et al. 2014a). POCIS were assembled with this sorbent and reference cartridges were prepared with 200 mg of the same spiked sorbent in glass SPE tubes with polyethylene frits. These cartridges were stored at -18°C and were eluted when the POCIS were extracted. PRC concentrations in the reference cartridges were checked in the POCIS over the time for each experiment and showed no significant degradation in the receiving phase during the storage. The relative standard deviations over storage time were smaller than 20 % in all cases.

2.4- Laboratory calibration

Two laboratory calibration experiments were conducted to determine R_s values of 109 pesticides using stirred batch experiment (SBE) and continuous flow-through system (FTS). In SBE and FTS systems, POCIS were exposed for 15 days in 100 ng.L^{-1} fortified mineral and river water, respectively. The monitoring of pesticide concentrations in the tank during

the experiments was done by sampling 300 mL of water in duplicate from the outlet of the tank at each time the POCIS were removed. Samplers were then successively removed from the tank in duplicate at set time intervals 1, 3, 5, 7, 10 and 15 days; and analyzed to determine the amount of accumulated chemicals versus exposure duration. Water samples were extracted using Oasis HLB cartridges.

2.4.1- SBE

The first POCIS calibration experiments were conducted under a static renewal exposure. The experiment consisted on the exposition of POCIS in 2 L of water placed in glass beakers. The water beakers were spiked with a stock pesticide mixture of 1 mg.L^{-1} to produce a nominal concentration of 100 ng.L^{-1} of each pesticide. The solution was then stirred at 40 rpm using a magnetic stirrer bar. According to laboratory conditions, the temperature was maintained at $18 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. The pH and the conductivity of the mineral water were 6.7 and $29 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$ respectively. A duplicate POCIS was placed in each of the 6 experimental beakers and removed at day 1, 3, 5, 7, 10 and 15 days respectively. The water beakers were daily refreshed and re-spiked. The exposure concentration has been measured at the start and the end of each batch renewal. In parallel, 4 control treatment beakers containing each, triplicate blank POCIS have been deployed during exposure, where a duplicate of POCIS were removed at each set time, showing no significant contamination by targeted compounds during the experiment.

2.4.2- FTS

Flow-through experiments are designed with the aim of maintaining a constant analyte concentration in water. This is achieved with a continuous supply of fortified water to the exposure tank where 12 POCIS attached to holders are initially deployed under identical hydrodynamic conditions. Water samples were collected at the estuary of Ibrahim River located in the North of Lebanon's country to carry out the experiment. The calibration experiment was conducted in a 40 L stainless steel tank filled with river water initially fortified at 100 ng.L^{-1} of each pesticide. Importantly, all samplers are exposed to the exact same analyte concentration in water in this experimental design. The pH and the conductivity of the river water were 6.3 and $34 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$, respectively. A submersible pump was used for simulating turbulent conditions in water. In order to maintain constant the concentration of pesticides in water, the tank was continuously supplied with natural river water and pesticide mixture at flow rate of 14.4 L.day^{-1} and 14.4 mL.day^{-1} respectively. This flushing rate was able to compensate for analyte losses and removal from solution by the samplers. The water temperature was monitored during the experimental exposure and remained stable with a mean of $18 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Samplers are removed from the exposure tank over time, replaced with fresh ones to keep constant hydrodynamic conditions in the tank and the sorbent is analyzed to assess the uptake of analytes by POCIS. The FTS was operated for 48 h before POCIS exposure to allow for the establishment of a steady-state concentration of pesticides in the tank.

2.5- *In situ* calibration

In situ calibration is a procedure that can be used to measure R_s in the field at the exact location where later monitoring plans will take place and has rarely been carried out for pesticides (Mazzella et al. 2010; Ibrahim et al. 2013b; Dalton et al. 2014).

Water quality monitoring realized in this river revealed the presence of some pesticides at relatively constant levels over along enough period to provide reliable sampling rates. The present field campaign took place at the estuary of Ibrahim River for two weeks (15 May –

30 May 2014). On the day of deployment, the samplers were placed in homemade cages built with a mesh (0.8 cm) that lets water run through without changing the water flow within the cage. On site ($T^\circ = 16 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.3 \pm 1.3$), the 2 cages containing each 6 POCIS were submerged simultaneously at a depth of 1m. In order to maintain this position, each cage was tied with a rope fixed to a metal barrier. On the day of deployment and retrieval, two grab water samples were also collected in cleaned amber glass bottles. In order to study the pesticide-uptake kinetics of the samplers, two POCIS were removed from the water at 1, 3, 5, 7, 10 and 15 days after deployment. A field blank was used as quality control, being transported to the site and exposed to the air each time the immersed samplers were retrieved from water. The retrieved POCIS samplers were rinsed with ultrapure water, wrapped in aluminum foil, placed in a plastic bag and stored under cooled conditions during transport to the laboratory in order to minimize contamination and then frozen at -4°C in the laboratory until analysis or analyzed immediately.

2.6- Extraction of pesticides from water samples and POCIS

2.6.1- Water extraction

The calibration experiments required spot water sampling analysis to calculate uptake rates of target analytes. Spot samples of water were taken, stored and frozen at -4°C prior to extraction or analyzed immediately. Water samples of 300 mL were extracted by Solid Phase Extraction (SPE). Pesticides were extracted from the water using Oasis HLB cartridges (3cc, 60 mg). The HLB cartridges were placed on Visiprep SPE vacuum manifold (Supleco) system and sequentially conditioned with 3 mL MeOH and then 3 mL of ultrapure water. Prior to extraction, water samples were spiked with surrogate standard (50 μL of $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of ATR-d5) and percolated the preconditioned cartridges. The cartridges were dried during 30 min under vacuum and the analytes were eluted with 3 mL of MeOH, 3 mL MeOH/DCM mixture (50:50, v/v) and then 3 mL of DCM, and concentrated to 100 μL using nitrogen flow (N_2) evaporator according to Belles et al. (2014a).

2.6.2- POCIS extraction

Following the exposure, the POCIS were dismantled and Oasis[®] HLB sorbent was transferred into glass SPE tubes with polyethylene frits. The cartridges were disposed on a Visiprep SPE system and the sorbent was rapidly dried to remove water excess. The internal standard ATR-d5 was added into receiving phase for the extraction recoveries (50 μL of $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Afterwards another polyethylene frit was added on the top of the sorbent. The sorbent was dried for 30 min under vacuum, and cartridges were eluted with successively: 5 mL of MeOH, 5 mL of MeOH and DCM mixture (50:50, v/v), and 5 mL of DCM. Sorbent was dried again and weighted in order to measure the exact mass of sorbent. All results were corrected by using the real mass of sorbent in each exposed sampler.

The water and POCIS extracts were then evaporated under a gentle stream of N₂ and dissolved in 100 µL of ACN for pesticides analysis by LC-MS/MS and GC-MS. All sample extracts were spiked before analysis with 20 µL of TPP and PCB153 (1 mg.L⁻¹) as recovery control standards.

The recoveries were optimized with an empty glass SPE cartridge with polyethylene frits and 200 mg of Oasis® HLB sorbent. 20 µL of a standard solution with 0.05 mg.L⁻¹ of each unlabeled compound were loaded on the cartridge and eluted in the same way as described earlier. Analyte recoveries from POCIS and water are presented in Table 1.

2.7- Instrumental analysis

2.7.1- Liquid chromatography–QLIT-mass spectrometry analysis

A sum of 79 pesticides was analyzed by LC-MS/MS system. The method for the analysis of target compounds was developed with a 3200 QLIT MS/MS system (Applied Biosystem, Concord, Ontario, Canada) equipped with an electrospray ionization source (ESI) operating in Multiple Reaction Monitoring (MRM) positive mode. The triple quadrupole/ linear ion trap (QqQ LIT) is a hybrid system in which the final quadrupole can operate as conventional mass filter or as linear ion trap. Chromatographic separation of the analysis was carried out using an HPLC system (Agilent series 110) equipped with a reverse phase C-18 analytical column of 250 mm length x 3.0 mm I.D x 5 µm particle size (ZORBAX SB, Agilent Technologies). Compounds were separated using MeOH (mobile phase A) and LC/MS grade water (mobile phase B), both buffered with ammonium formate (3 mM). The flow rate was used was kept constant at 0.5 mL.min⁻¹ and the linear gradient was set as follows: from 45% A (initial conditions) to 90% A in 35 min, after which the mobile phase composition was maintained at 90% for 11.5 min. Finally, the composition was brought back to 45% until the end of the analysis method. The total analysis duration method was about 56 min.

2.7.2- Gas chromatography–mass spectrometry analysis

A sum of 30 hydrophobic and volatile pesticides was analyzed by GC-MS system. The method for the analysis of the target compounds was developed with a GC (Agilent Technologies 6890N series) equipped with a Programmed Temperature Vaporization injector (PTV), coupled to an MS system (Agilent Technologies 5975) operating in a Single Ion Monitoring (SIM) mode using quantitative and qualitative ions. The PTV permits the injection of 5 µL which provided an enhancement of sensitivity in the S/N ratios. Chromatographic separation of the analysis was carried out through a capillary column (HP-5MS) of 30 m length x 250 µm I.D x 0.25 µm particle size (Agilent J&W GC columns). The Helium (He) was used as carrier gaz with a flow rate kept constant at 1 mL.min⁻¹. The oven temperature gradient of the gas chromatograph was set as follows: from 70 °C (kept constant for 1.57 min) to 160 °C with a ramp about 10 °C.min⁻¹. After 5min, the temperature was set from 160 °C to 240 °C (kept constant for 17.9 min) with a ramp about 3 °C.min⁻¹. The total analysis duration method was about 60.14 min.

Table1: Extraction recoveries (n=3), relative standard deviation (%), from POCIS and water (100 ng.L⁻¹).

Compounds	POCIS (%) (RSD %)	Water (%) (RSD %)	Analysis method	Compounds	POCIS (%) (RSD %)	Water (%) (RSD %)	Analysis method	Compounds	POCIS (%) (RSD %)	Water (%) (RSD %)	Analysis method
Methamidophos	58 (5)	77 (4)	LC (ESI+)	Phosmet	81 (27)	60 (5)	LC (ESI+)	Hexachlorobenzene	86 (12)	60 (14)	GC
Omethoate	78 (7)	80 (6)	LC (ESI+)	Ethoprophos	88 (15)	88 (7)	LC (ESI+)	Chlorpyrifos-methyl	56 (6)	78 (7)	LC (ESI+)
Dicrotophos	52 (10)	60 (11)	LC (ESI+)	Parathion-methyl	79 (12)	79 (13)	GC	Cyprodinil	92 (11)	82 (17)	LC (ESI+)
Oxamyl	73 (18)	89 (3)	LC (ESI+)	Vinclozolin	85 (15)	76 (9)	GC	Phosalone	96 (18)	105 (14)	LC (ESI+)
Thiamethoxam	89 (21)	74 (11)	LC (ESI+)	Alachlor	75 (12)	77 (14)	LC (ESI+)	Fludioxonil	73 (12)	74 (12)	GC
Methomyl	74 (14)	90 (7)	LC (ESI+)	Cyproconazole	80 (13)	73 (25)	LC (ESI+)	Difenoconazole	76 (17)	86 (7)	LC (ESI+)
Propoxur	108 (25)	70 (6)	GC	Iprodione	87 (16)	120 (17)	LC (ESI+)	Quinalphos	81 (12)	50 (15)	LC (ESI+)
Imidacloprid	92 (12)	76 (6)	LC (ESI+)	Methiocarb	63 (4)	89 (3)	LC (ESI+)	Triphloxystrobin	80 (11)	45 (8)	LC (ESI+)
Oxadixyl	89 (14)	59 (4)	GC	Triadimefon	75 (9)	70 (14)	LC (ESI+)	Tolclofos-methyl	77 (18)	48 (3)	LC (ESI+)
Cymoxanil	70 (16)	60 (16)	LC (ESI+)	Triadimenol	97 (13)	43 (7)	LC (ESI+)	Tetradifon	80 (13)	80 (5)	GC
Dimethoate	98 (9)	82 (10)	LC (ESI+)	Mepanipyrim	59 (6)	57 (4)	LC (ESI+)	Indoxacarb	68 (18)	75 (12)	LC (ESI+)
Phosphamidon	79 (13)	83 (8)	GC	Fenamiphos	68 (15)	80 (15)	LC (ESI+)	Chlorpyrifos	95 (10)	87 (8)	LC (ESI+)
Propamocarb	57 (3)	42 (6)	LC (ESI+)	Procymidone	68 (6)	43 (17)	GC	Endosulfan	67 (12)	64 (12)	GC
Thiophanate-methyl	63 (16)	56 (10)	LC (ESI+)	Fenitrothion	78 (7)	76 (22)	LC (ESI+)	Chlorfenapyr	65 (10)	69 (10)	GC
Carbendazim	87 (2)	76 (19)	LC (ESI+)	Kresoxim-ME	110 (17)	90 (12)	LC (ESI+)	Fenthion	72 (12)	78 (7)	LC (ESI+)
Methacrifos	89 (12)	76 (9)	GC	Fenhexamid	111 (18)	60 (4)	LC (ESI+)	Buprofezin	85 (11)	77 (26)	LC (ESI+)
Metalaxyl	81 (18)	90 (7)	LC (ESI+)	Triazophos	84 (20)	80 (12)	LC (ESI+)	Ethion	73 (7)	55 (5)	LC (ESI+)
Metribuzin	89 (17)	80 (20)	LC (ESI+)	Bupirimate	89 (11)	76 (7)	GC	Flufenoxuron	57 (11)	89 (31)	LC (ESI+)
Pirimicarb	84 (16)	49 (4)	LC (ESI+)	Diazinon	77 (9)	107 (18)	LC (ESI+)	Lufenuron	73 (11)	80 (8)	LC (ESI+)
Profenofos	74 (8)	84 (12)	LC (ESI+)	Fenarimol	72 (12)	85 (14)	LC (ESI+)	Pendimethalin	80 (13)	85 (13)	GC
Carbofuran	97 (4)	87 (5)	LC (ESI+)	Phenthoate	98 (15)	51 (8)	LC (ESI+)	Trifluralin	78 (8)	88 (8)	GC
Dichlorvos	57 (13)	53 (15)	LC (ESI+)	Dieldrin	81 (10)	80 (10)	GC	Cypermethrin	49 (6)	68 (28)	LC (ESI+)
Mecarbam	55 (3)	94 (12)	LC (ESI+)	Tebuconazole	83 (29)	102 (6)	LC (ESI+)	Bromopropylate	87 (9)	65 (9)	GC
Simazine	83 (11)	56 (9)	LC (ESI+)	Penconazole	87 (9)	53 (7)	LC (ESI+)	Heptaexopoxide	72 (12)	89 (10)	GC
Heptenophos	73 (17)	75 (13)	LC (ESI+)	Propiconazole	75 (19)	65 (17)	LC (ESI+)	Propyzamide	97 (24)	52 (6)	LC (ESI+)
Carbaryl	98 (2)	86 (13)	LC (ESI+)	Fipronil	79 (22)	51 (7)	GC	Etioazole	62 (18)	61 (21)	LC (ESI+)

Chapitre III : Résultats

Azoxystrobin	90 (5)	88 (12)	LC (ESI+)	Chlorpropham	70 (10)	85 (13)	GC	Methoxychlor	71 (13)	67 (15)	GC
Imazalil	73 (4)	80 (5)	LC (ESI+)	Chlorfenvinphos	114 (7)	85 (22)	LC (ESI+)	Fenpropathrin	63 (19)	80 (4)	LC (ESI+)
Methidathion	96 (13)	85 (13)	GC	Hexachlorocyclohexane	80 (13)	84 (15)	GC	Bromophos-ethyl	65 (32)	74 (11)	LC (ESI+)
Dimethomorph	75 (8)	93 (6)	LC (ESI+)	Parathion	75 (12)	38 (10)	LC (ESI+)	Pyridaben	58 (4)	89 (12)	LC (ESI+)
Atrazine	98 (11)	76 (14)	LC (ESI+)	Cadusafos	83 (13)	98 (15)	GC	Aldrin	55 (12)	66 (12)	GC
Malathion	71 (15)	95 (9)	LC (ESI+)	Coumaphos	91 (3)	83 (14)	LC (ESI+)	Bifenthrin	76 (20)	82 (18)	GC
Pyrimethanil	68 (7)	49 (10)	LC (ESI+)	Flusilazole	77 (9)	61 (13)	LC (ESI+)	Lambda-cyhalothrin	68 (20)	70 (12)	GC
Myclobutanil	98 (18)	76 (8)	GC	Diflubenzuron	97 (4)	91 (9)	LC (ESI+)	DDT-p,p'	65 (12)	75 (21)	GC
Etrinfos	78 (20)	80 (6)	LC (ESI+)	Clodinafop-propargyl	70 (6)	73 (15)	LC (ESI+)	Carbosulfan	101 (11)	50 (16)	LC (ESI+)
Azinphos-methyl	102 (12)	96 (20)	LC (ESI+)	Hexaconazole	89 (12)	51 (5)	LC (ESI+)				
Boscalid	98 (15)	92 (15)	GC	Pirimiphos-methyl	80 (14)	68 (6)	LC (ESI+)				

2.8- Statistical analysis

The fact Hierarchical Agglomerative Clustering (HAC) is used as data analysis tool requiring a measure of similarity between groups of compounds which have been classified due to laboratory calibration results. The dendrogram obtained through this test provided a useful summary of the data. The xlstat software was used to build the tree of obtained data.

3- Results and discussion

3.1- Sampling rates determination

Despite their banned use in Europe and in Lebanon (directives 91/414/EEC and 1107/2009/EC), a wide range of non polar pesticides are detected in Lebanese aquatic media, hence the interest of their monitoring in order to limit their adverse effects on living organisms and on the environment and to evaluate if their existence in aquatic media is due to recent application or to their persistence properties (UE 1991; UE 2009; Baroudi et al. 2012; Kouzayha et al. 2013; El-Osmani et al. 2014; Youssef et al. 2015). Therefore, 32 abundant non polar pesticides are added to the 77 polar pesticides studied in this paper.

In this regard, laboratory calibration experiment under SBE is conducted to determine for each studied pesticide its specific R_s . The R_s values generated in both calibration experiments for the 109 pesticides investigated in this paper are reported in Table 2. POCIS analysis show linear accumulation for all the 77 studied polar compounds except for 12 pesticides where their uptake after 15 days exposure are found indicating lag effect in their kinetic accumulation preventing then the determination of their R_s values (Table 2). Referring to previous studies, this lag effect appears when the compounds had been more retained by the PES membrane than the receiving phase (Arditsoglou et Voutsas 2008; Li et al. 2011; Lissalde et al. 2011). The lag effect corresponds then to the time that compounds require to achieve the sorbent phase, so the role of the membrane in the accumulation of polar compounds could not be ignored.

On the other hand, unpredicted linear accumulation for 50 % of the non polar investigated compounds is obtained (Table 2). According to Vrana et al. (2005b), POCIS is a well-known passive sampler for hydrophilic micropollutants and is unsuitable for monitoring pesticides with $\log K_{ow} > 4$. However, the obtained results confirmed that $\log K_{ow}$ is not the only factor governing pesticides' accumulation through POCIS receiving phase.

3.2- Sampling rates comparison between SBE and FTS system

In SBE system, sampling rates were generated under controlled conditions widely different from environmental conditions. Where the need to confirm and to validate the obtained results by conducting another system with calibration conditions closer to environmental conditions such as turbulence, water and pesticide renewal...as in FTS system. Indeed, a number of compounds having similar physico-chemical properties (polarity and solubility in water) behave differently in the POCIS receiving phase, where the need for more investigations. In FTS calibration, among the 109 compounds studied in SBE, only 67 compounds were investigated belonging to different chemical families with variable physico-chemical properties, in order to minimize as much as possible the assumption of any kind of competition between studied compounds to the POCIS receiving phase. Also, many pesticides are investigated in FTS calibration in order to confirm their accumulation trend obtained in SBE calibration (lag effect - desorption) such as methamidophos due to its desorption kinetics under turbulent conditions in SBE.

The comparison between results obtained in SBE and FTS for the commonly studied compounds show that significant statistical differences are found between these two calibration systems according to t-test ($p < 0.05$). In fact, the R_s values found for dicrotophos, propoxur, oxadixyl, dimethoate, phosphamidon, carbendazim, metalaxyl, metribuzin, pirimicarb, carbofuran, heptenophos, atrazine, myclobutanil, alachlor, dieldrin and propyconazole were almost similar between both systems. While for, imidacloprid, cymoxanil, propamocarb, methacrifos, simazine, carbaryl, imazalil, methidathion, malathion, pyrimethanil, azinphos-methyl, ethoprophos, parathion-methyl, procymidone, diazinon, penconazole, chlorpropham, chlorfenvinphos, cadusafos, hexachlorobenzene, phosalone, chlorpyrifos, fenthion, buprofezin, ethion, fenpropathrin, bromophos-ethyl and carbosulfan, the R_s values in FTS were from 1.5 to 10.42 fold higher in FTS than in SBE (Fig.1). These differences in R_s values may be due to calibration conditions such as agitation, natural organic matter (NOM), hydrodynamics,...

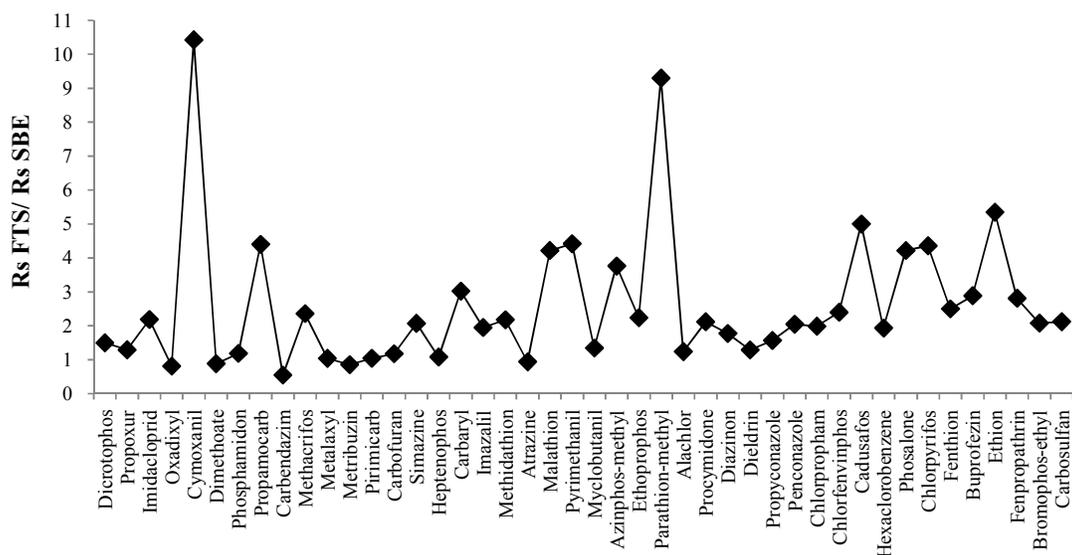


Figure1: Sampling rates ratio between FTS and SBE calibrations

Concerning the effect of NOM, it was expected that pesticides with $\log K_{ow} > 4$ would associate with the NOM in the river water, limiting then the extent of their uptake by the POCIS membrane surface, resulting in decrease in the magnitude of their respective R_s in the SBE using river water compared to the FTS using tap water. However, results obtained showed that R_s obtained in FTS were almost higher than those obtained in SBE, so we could not conclusively establish a dependence of R_s on compound $\log K_{ow}$ with the POCIS used in our present study, and no difference in the R_s for solutions with and without the NOM was observed. The lack of relationship between R_s and hydrophobicity of the pesticides is in agreement with the findings of Charlestra et al., (2012) for the R_s of pesticides by POCIS and with [Togola and Budzinski \(2007\)](#) for the R_s of acidic pharmaceuticals by POCIS.

The agitation factor may affect the uptake of compounds in POCIS receiving phase since in the SBE system the agitation done by the bar magnets was around 35 rpm while in FTS system the agitation was around 50 rpm using the peristaltic pumps. Theoretically, mixing increases pesticide mass transfer, and thus R_s , by reducing the thickness of the diffusion boundary layer. Hence a significant increase of R_s in well-mixed systems indicates that the uptake rate of the selected pesticides by the POCIS is controlled by diffusion across the aqueous boundary layer in the conditions of this study.

In this paper, studies at laboratory scale showed that hydrodynamics significantly affect from 1.2-10.4 fold the analytes uptake by POCIS, between SBE and FTS calibrations ($R_{s,FTS} > R_{s,SBE}$). An effect of hydrodynamic variation (quiescent and stirred batch experiments) on R_s was also observed in several earlier studies (Huckins et al. 2002; Gunold et al. 2008; Vermeirssen et al. 2009; Charlestra et al. 2012).

On the other hand, despite the statistical differences in results between SBE and FTS, many pesticides behave similarly to fluctuations in calibration conditions and present R_s values of the same order of magnitude between both calibration systems. To demonstrate the homogeneity of these compounds and to validate obtained results, it was then necessary to apply an agglomerative hierarchical clustering (AHC) on the laboratory results in order to classify all the studied pesticides by similarity in term of kinetic accumulation curves and R_s values (Table 2). The closest substances are those whose behavior is most similar when the laboratory calibration conditions are modified (Fig. 2). The similarity test group the results of 44 compounds linearly accumulated among the 69 commonly investigated compounds in FTS and SBE calibrations.

The obtained dendrogram shows that these 44 compounds are classified into 3 groups. The 1st group is the most homogeneous, since its dendrogram is flatter. These results obtained by the AHC classification confirmed the previous results since group 1 assemble all compounds who's R_s are almost similar between both calibration systems. Indeed, as shown in Figure 2, the classification of these compounds is regarding their similarity whose seem partially independent of their hydrophilic/hydrophobic character since the same group may assemble compounds with different log_{kw} such as carbosulfan (7.42) and methacrifos (1.53) of the third group. This hypothesis confirmed the lack of relationship between R_s and hydrophobicity of the pesticides.

Groups 1 and 2 assemble the hydrophilic pesticides whose accumulation is theoretically affected by the water boundary layer (hydrodynamic effect). However, group 1 compounds show $R_{s,FTS}$ almost equal to $R_{s,SBE}$, while group 2 compounds are more affected by this water boundary layer since $R_{s,FTS}$ are from 2 to 4 fold higher than those found in SBE (Fig.1). This is explained by the strong agitation effect due to the use of peristaltic pumps in FTS compared to bar magnets used in SBE, reducing subsequently the thickness of this static boundary layer promoting then the accumulation of these hydrophilic compounds through POCIS receiving phase. For group 1 compounds, no statistical differences are found according to t-test ($p > 0.05$) and highest homogeneity between R_s values is obtained from both laboratory calibration experiments.

Group 3 join compounds with variable polarity going from log_{kw} 0.84 to 7.42. For hydrophilic compounds in this group, their accumulation as compounds in group 2 seems affected by the water boundary layer since $R_{s,FTS} / R_{s,SBE} > 2$ (Fig.1). For hydrophobic compounds, whose log_{kw} between 4 and 7.42, their accumulation are probably controlled by the diffusion phenomenon through the membrane. Theoretically, the accumulation of hydrophobic compounds is controlled by the existing membrane promoting then lag effect appearance in their kinetic accumulations. However, hydrophobic compounds in group 3 are linearly accumulated with no lag effect in POCIS receiving phase minimizing then the effect of the membrane in their accumulation. Otherwise, the low homogeneity and the low sampling rates generated for group 3 compounds confirm that the study of these hydrophobic pesticides will be more adapted by using other passive samplers. This is well demonstrated by the random accumulation of 50 % of hydrophobic compounds in this work. As well as hydrophobic pesticides, the study of highly polar compounds such as methamidophos, omethoate, dicrotophos, oxamyl and thiamethoxam need also, other type of passive sampler (Fauvelle et al. 2014).

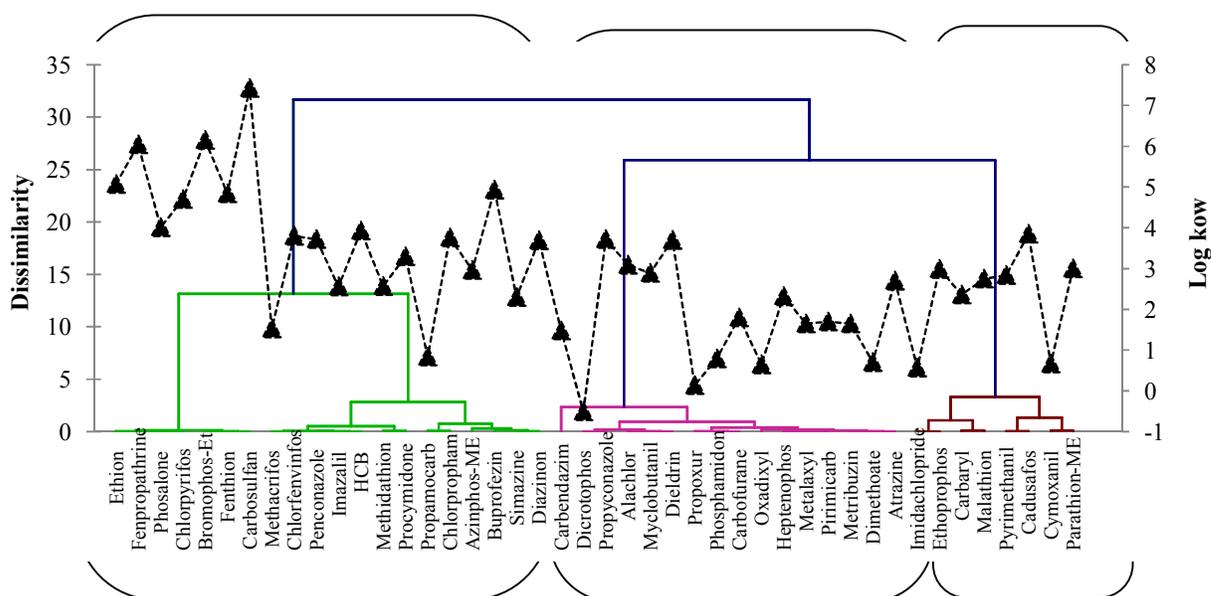


Figure 2: Agglomerative Hierarchical Clustering (AHC) dendrogram classifying 44 linearly accumulated compounds by similarity

3.3- In-situ calibration results

The use of generated laboratory R_s values in the determination of the TWA concentrations may not be sufficiently representative of the real pollution levels in the aquatic medium since the field environment could be variable and also very different from fixed laboratory conditions such as water velocity, temperature, pH, salinity, NOM,... (Mazzella et al. 2007; Arditoglou et Voutsas 2008; Zhang et al. 2008; Lissalde et al. 2011; Miège et al. 2012). Therefore, to improve water TWA concentration estimates, it was necessary to correct the laboratory-sampling rates (Lab R_s) for considering the exposure conditions by determining in-situ sampling rates (in-situ R_s), that are representative of the uncontrolled and variable field conditions (Vrana et al. 2006; Booij et al. 2007; Mazzella et al. 2007; Kaserzon et al. 2014). Thus, the in-situ calibration is the technique that will provide the best possible approximation of TWA concentrations from POCIS deployments.

An in-situ calibration experiment was conducted; water and POCIS samples were analyzed during 15 days of exposure. Overall, 14 compounds were detected in the water samples including neocotinoides (thiamethoxam, imidachlopride), carbamates (propoxur, carbendazim, carbaryl, carbofurane, pirimicarb), pyrethroids (fenprothrin), organophosphorus compounds (chlorpyrifos, diazinon, dimethoate, methidathion, phosalone) and a phenylamide (metalaxyl). All of compounds are detected at low levels ($< 14 \text{ ng.L}^{-1}$) in water samples. Ten compounds had a reasonably stable concentration in water (C_w) with a coefficient of variation below 30% during 15 days. However, considerable variation was observed for chlorpyrifos (39%), fenprothrin (45%) and methidathion (76%) over the period of exposure (Table 3). The in-situ R_s values for all of these 14 pesticides are reported in table 3.

Table2: Sampling rates under stirred batch experiments (SBE) and flow-through system (FTS) determined for 109 pesticides classified by increasing log kow using polar organic chemical integrative sampler (POCIS), expressed as liters per day (L.day⁻¹). Linearity, correlation coefficient (R²; n= 3), ratio (between R_sFTS and R_sSBE) and t_{1/2} are also determined.

Pesticides	Log kow	Solubility in water at 20°C (mg.L ⁻¹)	Banned in Lebanon/ Europe (regulation/decision)	R _s SBE (L.day ⁻¹)	R _s FTS (L.day ⁻¹)	Linearity SBE	Linearity FTS	R ² SBE	R ² FTS	Ratio R _s FTS/R _s SBE	t _{1/2}
Methamidophos	-0.79	200000		Desorption	Random	-	-	-	-	-	-
Omethoate	-0.74	10000	B. (777/2006)	0.0186	Cte. Acc.	y=0.093x	-	0.99	-	-	4
Dicrotophos	-0.5	1000000	B. (777/2006)	0.2	0.3	y=1x	y=1.5x	0.99	0.98	1.5	6
Oxamyl	-0.44	148100		0.098	CL	y=0.49x	-	0.99	-	-	5
Thiamethoxam	-0.13	4100		0.22	CL	y=1.1x	-	0.99	-	-	15
Methomyl	0.09	55000		0.096	Cte. Acc.	y=0.48x	-	0.98	-	-	4
Propoxur	0.14	1800		0.27	0.35	y=1.35x	y=1.75x	0.97	0.97	1.29	4
Imidacloprid	0.57	610		0.25	0.547	y=1.25x	y=2.735x	0.93	0.92	2.19	10
Oxadixyl	0.65	3400		0.316	0.257	y=1.58x	y=1.285x	0.97	0.89	0.81	7
Cymoxanil	0.67	780		0.071	0.74	y=0.355x	y=3.7x	0.99	0.75	10.42	9
Dimethoate*	0.704	39800		0.26	0.23	y=1.3x	y=1.15x	0.98	0.89	0.88	12
Phosphamidon	0.795	1000000	B. (777/2006)	0.286	0.34	y=1.43x	y=1.7x	0.97	0.97	1.19	10
Propamocarb	0.84	900000		0.05	0.22	y=0.25x	y=1.1x	0.94	0.90	4.4	13
Thiophanate-methyl	1.45	20		Lag	**	-	-	-	-	-	15
Carbendazim	1.48	8		0.41	0.226	y=2.05x	y=1.13x	0.99	0.85	0.55	25
Methacrifos	1.53	400		0.147	0.347	y=0.735x	y=1.735x	0.95	0.95	2.36	9
Metalaxyl*	1.65	7100		0.276	0.288	y=1.38x	y=1.44x	0.98	0.93	1.04	12
Metribuzin	1.65	1165		0.28	0.24	y=1.4x	y=1.2x	0.99	0.91	0.86	12
Pirimicarb	1.7	3100		0.276	0.289	y=1.38x	y=1.445x	0.98	0.9	1.05	12
Profenofos	1.7	28		Lag	**	-	-	-	-	-	-
Carbofuran	1.8	322	B. (1376/07)	0.28	0.33	y=1.4x	y=1.65x	0.98	0.91	1.18	17
Dichlorvos	1.9	18000	B. (1376/07)	Lag	0.288	-	y=1.44x	-	0.98	-	13
Mecarbam	2.29	1000		Lag	0.26	-	y=1.3x	-	0.98	-	5
Simazine	2.3	5	S.R. (775/2004)	0.1337	0.277	y=0.6685x	y=1.385x	0.96	0.89	2.07	13
Heptenophos	2.32	2200		0.259	0.28	y=1.295x	y=1.4x	0.96	0.94	1.08	10
Carbaryl	2.36	9.1	B. (1376/07)	0.1693	0.512	y=0.8465x	y=2.56x	0.95	0.97	3.02	13

Azoxystrobin	2.5	6.7		0.115	**	y=0.575x	-	0.89	-	-	12
Imazalil	2.56	184		0.164	0.32	y=0.82x	y=1.6x	0.97	0.98	1.95	13
Methidathion	2.57	240	B. (777/2006)	0.179	0.39	y=0.895x	y=1.95x	0.95	0.99	2.18	9
Dimethomorph	2.68	28.95		0.196	**	y=0.98x	-	0.99	-	-	12
Atrazine	2.7	35	S.R. as plant protection product. Ban on other uses (775/2004)	0.26	0.245	y=1.3x	y=1.225x	0.98	0.95	0.94	15
Malathion	2.75	148	B. as plant protection product (1376/07)	0.128	0.54	y=0.64x	y=2.7x	0.97	0.97	4.22	13
Pyrimethanil*	2.84	121		0.172	0.76	y=0.86x	y=3.8x	0.92	0.94	4.42	5
Myclobutanil	2.89	132		0.23	0.31	y=1.15x	y=1.55x	0.97	0.99	1.35	10
Etrifos	2.94	40		0.108121	**	y=0.54x	-	0.98	-	-	12
Azinphos-methyl	2.96	28	B. as plant protection product (1376/07)	0.097	0.365	y=0.485x	y=1.825x	0.93	0.97	3.76	13
Boscalid	2.96	4.6		0.133	**	y=0.665x	-	0.96	-	-	5
Phosmet	2.96	15.2		No acc.	**	-	-	-	-	-	-
Ethoprophos	2.99	1300		0.25	0.56	y=1.25x	y=2.8x	0.98	0.99	2.24	10
Parathion-methyl	3	55	B. (777/2006)	0.071	0.66	y=0.355x	y=3.3x	0.93	0.97	9.29	13
Vinclozolin	3.02	3.4		0.32	**	y=1.6x	-	0.98	-	-	5
Alachlor*	3.09	240	B. (304/2003)	0.258	0.32	y=1.29x	y=1.6x	0.97	0.98	1.24	>15
Cyproconazole	3.09	93		0.261	**	y=1.305x	-	0.99	-	-	9
Iprodion	3.1	12.2		Lag	**	-	-	-	-	-	-
Methiocarb	3.18	27		0.123	**	y=0.615x	-	0.94	-	-	>15
Triadimefon	3.18	70		0.23	**	y=1.15x	-	0.93	-	-	8
Triadimenol	3.18	72		0.26	**	y=1.3x	-	0.99	-	-	10
Mepanipyrim	3.28	2.08		Lag	**	-	-	-	-	-	-
Fenamiphos	3.3	345		0.16	**	y=0.8x	-	0.96	-	-	9
Procymidone*	3.3	2.46		0.21	0.445	y=1.05x	y=2.225x	0.89	0.99	2.12	5
Fenitrothion	3.32	19	B. as plant protection product (1376/07)	0.053	Random	y=0.265x	-	0.96	-	-	12
Kresoxim-methyl *	3.4	2		0.1099	Random	y=0.5495x	-	0.98	-	-	12
Fenhexamid	3.51	24		0.251	**	y=1.255x	-	0.98	-	-	10
Triazophos	3.55	35	B. (777/2006)	Lag	0.21	-	y=1.05x	-	0.99	-	11
Bupirimate	3.68	13.06		0.13	**	y=0.65x	-	0.85	-	-	9

Diazinon*	3.69	60	B. as plant protection product (1376/07)	0.135	0.24	y=0.675x	y=1.2x	0.88	0.81	1.78	12
Fenarimol	3.69	13.7		0.221	**	y=1.105x	-	0.97	-	-	10
Phenthoate	3.69	11		Lag	**	-	-	-	-	-	-
Dieldrin*	3.7	0.14	B. and export ban (850/2004)	0.24	0.31	y=1.2x	y=1.55x	0.78	0.99	1.29	5
Tebuconazole	3.7	36		0.198	**	y=0.99x	-	0.97	-	-	11
Penconazole*	3.72	73		0.166	0.34	y=0.83x	y=1.7x	0.96	0.99	2.05	12
Propyconazole	3.72	150		0.204	0.32	y=1.02x	y=1.6x	0.93	0.99	1.57	>15
Fipronil	3.75	3.78		0.13	**	y=0.65x	-	0.89	-	-	5
Chlorpropham*	3.76	110		0.08	0.159	y=0.4x	y=0.795x	0.83	0.98	-	5
Chlorfenvinphos	3.8	145	B. (777/2006)	0.148	0.355	y=0.74x	y=1.775x	0.88	0.99	2.39	12
Parathion	3.83	12.4	B. (777/2006)	Lag	Lag	-	-	-	-	-	-
Cadusafos*	3.85	245	B. (1376/07)	0.19	0.746	y=0.95x	y=3.73x	0.98	0.98	3.93	10
Coumaphos	3.86			0.026	**	y=0.13x	-	0.91	-	-	12
Flusilazole	3.87	41.9		0.159	**	y=0.795x	-	0.94	-	-	11
Diflubenzuron	3.89	0.08		Lag	**	-	-	-	-	-	-
Clodinafop-propargyl	3.9	4		0.016	**	y=0.08x	-	0.84	-	-	13
Hexaconazole	3.9	18		0.22	**	y=1.1x	-	0.98	-	-	10
Pirimiphos-methyl	3.9	11		0.064	**	y=0.32x	-	0.83	-	-	13
Hexachlorobenzene*	3.93	0.0047	B. and export ban (850/2004)	0.16	0.31	y=0.8x	y=1.55x	0.92	0.99	1.94	5
Chlorpyrifos-methyl	4	2.74		Lag	**	-	-	-	-	-	-
Cyprodinil	4	13		0.079	**	y=0.395x	-	0.98	-	-	12
Phosalone	4.01	1.4	B. (1376/07)	0.0237	0.1	y=0.1185x	y=0.5x	0.94	0.98	4.22	13
Fludioxonil	4.12	1.8		Random	**	-	-	-	-	-	-
Difenoconazole	4.36	15		0.038	**	y=0.19x	-	0.94	-	-	13
Quinalphos	4.44	17.8		Lag	**	-	-	-	-	-	-
Triphloxystrobin	4.5	0.61		Lag	**	-	-	-	-	-	-
Tolclophos-methyl	4.56	0.708		Lag	**	-	-	-	-	-	-
Tetradifon*	4.61	0.078		Random	Random	-	-	-	-	-	-
Indoxacarb	4.65	0.2		0.021	**	y=0.105x	-	0.83	-	-	12
Chlorpyrifos*	4.7	1.05		0.0218	0.095	y=0.109x	y=0.475x	0.87	0.98	4.35	13
Endosulfan*	4.75	0.32	B. as plant protection product (777/2006)	Random	Random	-	-	-	-	-	-

Chlorfenapyr	4.83	0.112	S.R. (304/2003)	Random	Random	-	-	-	-	-	-
Fenthion	4.84	4.2	S.R. (775/2004)	0.024	0.06	y=0.12x	y=0.3x	0.96	0.93	2.5	13
Buprofezin	4.93	0.46		0.09	0.26	y=0.45x	y=1.3x	0.93	0.96	2.88	14
Ethion	5.07	2	B. (777/2006)	0.023	0.123	y=0.115x	y=0.615x	0.95	0.98	5.34	12
Flufenoxuron	5.11	0.0043		0.011	**	y=0.055x	-	0.91	-	-	13
Lufenuron	5.12	0.046		0.012	**	y=0.06x	-	0.94	-	-	5
Pendimethalin*	5.2	0.33		Random	Random	-	-	-	-	-	-
Trifluralin*	5.27	0.221		Random	Random	-	-	-	-	-	-
Cypermethrin	5.3	0.009		Lag	**	-	-	-	-	-	-
Bromopropylate	5.4	0.1		Random	**	-	-	-	-	-	-
Heptaexoepoxide*	5.44	0.056	B.	Random	Random	-	-	-	-	-	-
Propyzamide	5.5	0.93		0.183	**	y=0.915x	-	0.97	-	-	13
Etoxazole	5.52	0.07		0.025	**	y=0.125x	-	0.95	-	-	13
Methoxychlore*	5.83	0.1		Random	Random	-	-	-	-	-	-
Fenpropathrin*	6.04	0.33	B. (775/2004)	0.032	0.09	y=0.16x	y=0.45x	0.76	0.78	2.81	10
Bromophos-ethyl*	6.15	0.44		0.0144	0.03	y=0.072x	y=0.15x	0.89	0.95	2.08	13
Pyridaben	6.37	0.022		0.019	**	y=0.095x	-	0.85	-	-	12
Aldrin*	6.5	0.027	B. and export ban (850/2004)	Random	Random	-	-	-	-	-	-
Bifenthrin*	6.6	0.001		Lag	Random	-	-	-	-	-	-
Lambda-cyhalothrin*	6.8	0.004	B.	Random	Random	-	-	-	-	-	-
DDT-p,p'*	6.91	0.006	B. and export ban (850/2004)	Random	Random	-	-	-	-	-	-
Carbosulfan	7.42	0.11	B. (1376/07)	0.033	0.072	y=0.165x	y=0.36x	0.75	0.79	2.12	10
Hexacyclohexane*			B. (79/117/EEC)	Random	Random	-	-	-	-	-	-

B.: Banned; Cte. Acc.: Constant accumulation; CL: curvilinear; Random: randomly accumulated in the POCIS receiving phase ; lag : lag effect ; *: exist in the Lebanese aquatic media; **: not targeted in this calibration; -: no existing value.

The analysis of POCIS showed the presence of these 14 compounds previously detected in the water samples. POCIS analysis show linear accumulation for 10 compounds over the experimental 15 days period while the accumulation of methamidophos, phosalone, chlorpyrifos and fenpropathrin showed random and constant accumulation. The concentration factor of each compound was fitted with a simple linear regression model with zero intercept. Linear regression correlation coefficients were in the range of 0.734-0.949. The two non polar compounds chlorpyrifos ($\log K_{ow} = 4.7$) and fenpropathrin ($\log K_{ow} = 6.04$) were accumulated with constant and random accumulation respectively, for which reason it was not possible to determine their in-situ R_s values. However, different phenomena could explain these results. Since these compounds are considered as hydrophobic with a high sorption potential onto organic matter, limiting then their accumulation by the sampler membrane surface (pore size 100 nm). Another phenomenon that may also limit the accumulation of these hydrophobic pesticides by POCIS is the diffusion membrane resistance since compounds with higher $\log kow$ values tended to be more retained by the PES membrane (Ibrahim et al. 2013b). The random and constant accumulation of methidathion ($\log K_{ow} = 2.57$) and phosalone ($\log K_{ow} = 4.01$) may be explained by the water boundary layer resistance to the mass transfer.

The comparison between in-situ R_s and lab- R_s showed that the field R_s values were significantly lower by a factor of 1-5 than those of the laboratory experiment for most of compounds except for carbaryl that had a ratio of 0.45. This lower sampling rates observed in the field may be attributed to a lower temperature, a lower flow velocity or an eventual membrane biofouling (Mazzella et al. 2010). The flow velocity of the esturay was relatively low, resulting in near quiescent conditions inside the deployment devices. In addition, a low water temperature in field (10°C) can affect the mass transfer of analytes from water to POCIS through decreasing their uptake kinetics. Few studies concerning the effect of temperature on the uptake of organic contaminants by POCIS has been published in the literature (Togola et Budzinski 2007), showing an increase in the POCIS sampling rates for most of compounds tested between 5 and 21°C . However, water concentration estimates based on POCIS data sampling rates from a laboratory calibrations exposure were systematically lower than the concentrations obtained with in-situ and grab sampling (Table 3).

Indeed, the fact that the field conditions were not much variable during the 15 days exposure promotes the obtaining of a stable water concentration for most of compounds, helping us to generate their in-situ R_s . These values were rarely determined in the literature due to variable field conditions.

Table3: Quantified pesticides in water and POCIS from in-situ calibration and the time weighted average concentrations calculated from R_s generated from SBE, FTS and in-situ calibrations

Compounds	Log kow	Solubility in water at 20 °C (mg.L ⁻¹)	Banned in Lebanon/ Europe (regulation/ directive)	Average concentration (ng.L ⁻¹) (min-max)	Water RSD (%)	In-situ R_s	R ² (n = 3)	TWA SBE (ng.L ⁻¹)	TWA FTS (ng.L ⁻¹)	TWA in-situ (ng.L ⁻¹)	Grab sample (ng.L ⁻¹)
Thiamethoxam	-0.13	4100		1.81 (0.98-1.54)	19	0.16	0.949	0.60	-	0.82	1.75
Propoxur	0.14	1800		3.46 (2.64-4.76)	22	0.18	0.856	2.13	1.64	3.19	3.50
Imidacloprid	0.57	610		0.53 (0.35-0.66)	18	0.17	0.871	0.36	0.16	0.51	0.54
Dimethoate*	0.704	39800		0.84 (0.76-1)	10	0.19	0.88	0.46	0.52	0.63	0.84
Carbendazim	1.48	8		2.04 (1.67-2.61)	16	0.2	0.864	0.61	1.10	1.23	2.00
Metalaxyl*	1.65	7100		0.83 (0.67-0.92)	11	0.13	0.923	0.30	0.28	0.63	0.83
Pirimicarb	1.7	3100		0.36 (0.24-0.48)	30	0.06	0.844	0.05	0.04	0.20	0.36
Carbofuran	1.8	322	B. (1376/07)	0.12 (0.1-0.16)	19	0.24	0.734	0.06	0.05	0.07	0.12
Carbaryl	2.36	9.1	B. (1376/07)	0.41 (0.26-0.53)	21	0.37	0.838	0.93	0.31	0.43	0.41
Methidathion	2.57	240	B. (777/2006)	2 (1.38-5.63)	76	Random	-	0.22	0.10	-	2.00
Diazinon*	3.69	60	B. as plant protection product (1376/07)	3.19 (2.76-4.06)	15	0.15	0.738	2.61	1.47	2.38	3.00
Phosalone	4.01	1.4	B. (1376/07)	14 (10.71-18.36)	19	Cte.Acc.	-	23.74	5.63	-	14.00
Chlorpyrifos*	4.7	1.05		7.71 (4.53-11.25)	39	Cte.Acc.	-	3.40	0.78	-	8.00
Fenpropathrin*	6.04	0.33	B. (775/2004)	4.98 (3-5.23)	45	Random	-	1.31	0.46	-	5.00

*: detected in the Lebanese aquatic environment (kouzayha et al., 2013); B.: Banned; Cte. Acc.: Constant Accumulation; Random: Randomly accumulated in the POCIS receiving phase; -: no existing value

3.2- Comparison of sampling rates with literature

Among the 109 pesticides studied in this paper, only 38 pesticides were investigated in literature from 2005 until 2014. In this section, we presented the previously generated R_s values for 38 pesticides in various calibration systems for the purpose of comparison with R_s values obtained in this study. POCIS sampling rates for these 38 compounds are given in Table 4. A detailed comparison between authors has been described in order to explore all parameters affecting pesticide's sampling rate.

For the commonly investigated pesticides, R_s values are comparable to the present study and the observed differences can be explained by considering the different parameters, such as the experimental set-up for calibration, water-temperature, agitation conditions, POCIS configuration... As described by Morin et al. (2012), there are a lot of studies in which all the needed R_s information (speed of rotation, water temperature, calibration methods...) are not clearly expressed (Morin et al. 2013).

Concentration of exposure

The effect of contaminant concentration applied in the exposure tank during calibration was investigated. In same calibration conditions, Bueno et al. (2009) and Hernando et al. (2007) with concentration of contaminants 10-fold higher with Hernando than Bueno reported that there was no significant effect of the concentration of contaminants on uptake rates. No significant variation in R_s values for commonly selected Atrazine and Simazine simultaneously was observed. This result was also observed with Mazella et al. (2007) and

Lissalde et al. (2011) in same calibration experiment conditions. The concentration factor was 1000-fold higher with Lissalde than Mazella while the R_s values obtained for common compounds (Atrazine and Simazine) were also very close. Di carro et al., (2014) also reported same R_s values for pesticides at two concentration levels (0.2 and 1 $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$). Therefore, all of these results showed that the concentration ranged from 0.1 to 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ had no effect on POCIS uptake rates (Table 4).

FTS experimental design

Indeed, the FTS experimental design used by Mazella et al. (2007), Lissalde et al. (2011), Fauvelle et al., (2012), Ibrahim et al. (2012), Morin et al. (2012), Belles et al., (2014 a,b) and this study (FTS), to assess R_s values were slightly different. But independently of the experimental design (volume of the container, concentration of contaminant) and various environmental conditions (Temperature, flowing rates), the range of sampling rates obtained by these other authors for all common pesticides (alachlor, atrazine, azoxystrobin, carbendazim, carbofuran, chlofenvinphos, dimethoate, methomyl, penconazole, pirimicarb, propiconazole and simazine) did not vary more than 1.8-fold factor in flowing conditions with RSD lower than 30% except for carbendazim (41%) and simazine (45%)(Table 4). No significant effect of the experimental design on uptake rates.

POCIS type

The use of pest-POCIS instead of pharm-POCIS did not seem to affect R_s values (Thomatou et al. 2011). The pest-POCIS (generic configuration) contains 200 mg of triphasic admixture (80:20 110 (w/w) isolate ENV+: Ambersorb 572 dispersed on S-X3 Bio Beads) enclosed between two PES membranes (0.1 μm pore size). The pharmaceutical configuration contains 200 mg of Oasis HLB sorbent between two PES membranes. The variation of R_s for all common compounds including Diazinon, Pyrimethanil and Triadimenol did not exceed 1.5-fold. The similar R_s values obtained for the two types of POCIS suggest similar uptake efficiency of these configurations for individual compounds. This suggestion was reported by Arditsoglou and Vousta (2008) when they obtained very close R_s values for endocrine disrupting compounds using pest and pharm-POCIS (Arditsoglou et Vousta 2008).

Natural organic matter (NOM)

The influence of the natural organic matter has been also investigated. Comparing R_s values obtained with Hernando et al. (2007) using sea water, Bueno et al. (2009) using artificial sea water, Thomatou et al. (2011) using lake water and this study using mineral water in same SBE experimental conditions, we found that R_s values for common compounds (Alachlor, Atrazine, Chlorpyrifos, Diazinon, Malathion, Pyrimethanil, Triadimenol and Simazine) varied in a relatively small range around 1.4-fold factor for all of these compounds. NOM are expected to reduce the uptake of contaminants into POCIS receiving phase. Contaminants are expected to partition into these NOM. However, R_s values for the common studied pesticides in three types of water were similar with no statistical differences ($p > 0.05$). Similar results were also obtained with Charkestra et al., (2012) for propiconazole and with Fauvelle et al., (2012) when comparing R_s obtained in drinking and river water. So, the NOM did not affect sampling rates for these target compounds.

Calibration duration

The calibration duration may affect the uptake of the investigated compounds through POCIS receiving phase. Uptake rate for carbaryl obtained with Bueno et al. (2009), is too low by comparison with other authors (14-fold lower), this may be due to the calibration duration (7days) which would be too short and insufficient for contaminants accumulation.

Temperature of water

Water temperature may also have an effect on R_s values. The influence of temperature on uptake rates is expected to be no more than a 2 fold for T° varying from 5 to 25 °C (Togola et Budzinski 2007; Li et al. 2010). However, over similar temperature range Dalton et al., (2014) reported in their in-situ calibration the major effect of T° in increasing uptake rates and DIA d5 desorption. In fact, since the temperature affects the diffusion process at the membrane-water surface, which increases the mass transfer, R_s values will increase simultaneously. Hence, the major effect of T° in POCIS calibration experiments.

Water velocity

Overall, R_s values obtained between all of these different calibration systems were of the same order of magnitude. However, higher sampling rates were obtained in FTS calibration with peristaltic pumps as agitation tool compared to SBE calibration using magnetic stirrer (Charlestra et al. 2012). The accumulation of pesticides in POCIS receiving phase in FTS is faster and the integrative phase is certainly shorter, generating then higher sampling rates as shown with Charlestra et al., (2012).

The effect of agitation has been highlighted in several previous studies. In 2007, Hernando et al., reported R_s values significantly lower for alachlor (4-fold), atrazine (5-fold), diazinon (3-fold) and simazine (5-fold) in flowing conditions compared to non stirring conditions (Table 4). Same R_s values were obtained for these compounds in FTS calibration done with Hernando et al., (2005) in quiescent conditions. Indeed, most previous studies found increases in R_s from <2 to 13 fold in turbulent conditions comparing static versus stirring conditions. These results showed the major effect of the agitation in increasing uptake rates by reducing the thickness of the water boundary layer around the PES membrane, increasing therefore the uptake of contaminants in POCIS receiving phase (Huckins et al. 2002; Alvarez 2004; MacLeod et al. 2007; Charlestra et al. 2012).

However, for the studies that measure flow rates, results showed that no significant statistical differences ($p > 0.05$) was observed between R_s generated within flow rates ranged from 2 to 21 cm/s ((Lissalde et al. 2011; Fauvelle et al. 2012; Morin et al. 2013; Ibrahim et al. 2013a; Belles et al. 2014b). Indeed, Dalton et al., (2014) also reported that no effect of flow rates on uptake rates since R_s did not increase with increasing steam velocity from 0.6 to 59 cm/s (Dalton et al. 2014). Also, the R_s values obtained for 8 pesticides with Dicarro et al., (2014) showed apparently any correlation with the flow rates considered in their study (from 2 to 15.3 cm/s). These results may be explained by the fact that the aqueous boundary layer may thin to the point that the rate limiting barrier to solute transport becomes the PES membrane and rather than the boundary layer and further increases in turbulence do not increase R_s (Dalton et al. 2014).

Therefore, the effect of water velocity on uptake rates needs further investigation.

4- Conclusion

Integrative passive samplers are the most representative and cost effective systems currently available to monitor pollutants in surface water over long periods of time (Mazzella et al. 2007). To monitor these pollutants and to evaluate the TWA concentration for each, these systems need to be laboratory calibrated. In this study, POCIS was used to evaluate the uptake kinetics of 109 pesticides belonging mainly to insecticide and fungicide families rarely documented in the literature. The POCIS device was calibrated through SBE and FTS exposure systems. Results showed the efficiency of POCIS in sampling hydrophilic

pesticides ($\log k_{ow} < 4$). In addition, some of the investigated hydrophilic pesticides showed lag effect in their kinetic accumulation which reveals the major role of the PES membrane in retaining target compounds before achieving POCIS receiving phase. On the other hand, the linear accumulation of 50% of the non polar pesticides investigated in this study confirmed that $\log k_{ow}$ is not the only factor governing pesticide accumulation in POCIS. The comparison between results obtained in SBE and FTS calibration systems showed significant statistical differences according to t-test ($p < 0.05$) with R_s values higher in FTS than in SBE for almost compounds (from 1.5 to 10.42 fold). Indeed, results obtained in this study were in good agreement with those previously published in the literature for commonly studied compounds. Finally, to confirm and to validate laboratory results, the in-situ calibration results showed that due to the low water turbulence and temperature in the field-exposure period, the R_s values were significantly lower by a factor of 1-5 than those of the laboratory experiment for most of detected compounds. In future experiments, the calibrated samplers will be re-exposed in real surface water to confirm laboratory and field results and to determine realistic TWA concentration values for these target pesticides.

Propiconazole			0.56	0.6				0.45	0.2	0.32
Chlorfenvinfos		0.28			0.28	0.28		0.21	0.15	0.36
Flusilazole								0.42	0.16	
Diflubenzuron	0.004								Lag	
Hexaconazole								0.24	0.22	
Chlorpyrifos-methyl			0.1					Lag	Lag	
Difenoconazole								Lag	0.04	
Tolclophos-methyl								Lag	Lag	
Chlorpyrifos		0.12	0.02						0.02	0.09
Cypermethrin									Lag	
Propyzamide						0.19			0.18	
Bifenthrin								Lag	Lag	Rand.

FTS: Flow through system; SBE: Stirred batch experiment; Rec.flow sys: recirculating flow system; Lag: Lag effect; Cte.: constant accumulation; No acc.: no accumulation; C.L.: curvilinear; Rand.: random accumulation

5- References

- Abdel-Rahman, A.F.M., Nader, F.H., 2002. Characterization of the Lebanese Jurassic–Cretaceous carbonate stratigraphic sequence: a geochemical approach. *Geological Journal* 37, 69-91.
- Alvarez, D., 2004. Development of a passive, in situ integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23, 9.
- Arditsoglou, A., Voutsas, D., 2008. Passive sampling of selected endocrine disrupting compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Pollution* 156, 316-324.
- Assaker, A., Darwish, T., G., F., M., N., 2012. Use of remote sensing and GIS to assess the anthropogenic impact on forest fires in Nahr Ibrahim watershed, Lebanon. *Lebanese Science Journal* 13, 15-28.
- Assoumani, A., Lissalde, S., Margoum, C., Mazzella, N., Coquery, M., 2013. In situ application of stir bar sorptive extraction as a passive sampling technique for the monitoring of agricultural pesticides in surface waters. *Science of The Total Environment* 463–464, 829-835.
- Bailly, E., Levi, Y., Karolak, S., 2013. Calibration and field evaluation of polar organic chemical integrative sampler (POCIS) for monitoring pharmaceuticals in hospital wastewater. *Environmental Pollution* 174, 100-105.
- Baroudi, M., Bakkour, H., Halwani, J., Taha, S., El Osmani, R., Mouneimne, A.H., 2012. Determination of pesticides, nitrates and nitrites level in groundwater of Akkar plain in Northern Lebanon. *Journal of Applied Sciences Research* 8, 4663-4667.
- Bartelt-Hunt, S.L., Snow, D.D., Damon-Powell, T., Brown, D.L., Prasai, G., Schwarz, M., Kolok, A.S., 2011. Quantitative evaluation of laboratory uptake rates for pesticides, pharmaceuticals, and steroid hormones using POCIS. *Environmental Toxicology and Chemistry* 30, 1412-1420.
- Bayen, S., Segovia, E., Loh, L.L., Burger, D.F., Eikaas, H.S., Kelly, B.C., 2014. Application of Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) to monitor emerging contaminants in tropical waters. *Science of The Total Environment* 482–483, 15-22.
- Belles, A., Pardon, P., Budzinski, H., 2014b. Development of an adapted version of polar organic chemical integrative samplers (POCIS-Nylon). *Anal Bioanal Chem* 406, 1099-1110.
- Belles, A., Tapie, N., Pardon, P., Budzinski, H., 2014a. Development of the performance reference compound approach for the calibration of “polar organic chemical integrative sampler” (POCIS). *Anal Bioanal Chem* 406, 1131-1140.
- Booij, K., Vrana, B., Huckins, J.N., 2007. Chapter 7 Theory, modelling and calibration of passive samplers used in water monitoring. In: R. Greenwood, G.M., Vrana, B. (Eds.), *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, pp. 141-169.
- BouSaab, H., Nassif, N., El Samrani, A.G., Daoud, R., Medawar, S., Ouaini, N., 2007. Suivi de la qualité bactériologique des eaux de surface (rivière Nahr Ibrahim, Liban). *Revue des sciences de l'eau* 20, 341-352.
- Bueno, M.J., Hernando, M.D., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., 2009. Application of passive sampling devices for screening of micro-pollutants in marine aquaculture using LC–MS/MS. *Talanta* 77, 1518-1527.
- Charlestra, L., Amirbahman, A., Courtemanch, D.L., Alvarez, D.A., Patterson, H., 2012. Estimating pesticide sampling rates by the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in the presence of natural organic matter and varying hydrodynamic conditions. *Environmental Pollution* 169, 98-104.
- Coquery, M., Morin, A., Bécue, A., Lepot, B., 2005. Priority substances of the European Water Framework Directive: analytical challenges in monitoring water quality. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 24, 117-127.
- Dalton, R.L., Pick, F.R., Boutin, C., Saleem, A., 2014. Atrazine contamination at the watershed scale and environmental factors affecting sampling rates of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS). *Environmental Pollution* 189, 134-142.
- El-Osmani, R., Net, S., Dumoulin, D., Baroudi, M., Bakkour, H., Ouddane, B., 2014. Solid phase extraction of organochlorine pesticides residues in groundwater (Akkar Plain, North Lebanon). *International Journal of Environmental Research* 8, 903-912.

- El Samrani, A.G., Kazpard, V., Ouaini, N., Lartiges, B., Slim, K., Saad, Z., 2005. Trace element carriers in river sediments (Ibrahim River Lebanon): Investigation on natural and anthropogenic inputs. *International journal of Civil and Environmental Engineering* 1, 1-16.
- ElAmil, R., Oudwane, J., 2000. Les ressources en eau et en matières minérales du bassin versant du Nahr Ibrahim. Mémoire de fin d'études en maîtrise de biologie, Faculté des Sciences II, Université Libanaise, Fanar, Liban, p. 42.
- Fauvelle, V., Mazzella, N., Belles, A., Moreira, A., Allan, I., Budzinski, H., 2014. Optimization of the polar organic chemical integrative sampler for the sampling of acidic and polar herbicides. *Anal Bioanal Chem* 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.
- Fitzpatrick, A., FOX, J., LEUNG, K., 2001. Environmental baseline survey of the Nahr Ibrahim, Lebanon. Masters of engineering, Department of civil and environmental engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, Etats-Unis, 114 p.
- Greenwood, R., Mills, G.A., Roig, B., 2007. Introduction to emerging tools and their use in water monitoring. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26, 263-267.
- Gunold, R., Schäfer, R.B., Paschke, A., Schüürmann, G., Liess, M., 2008. Calibration of the Chemcatcher® passive sampler for monitoring selected polar and semi-polar pesticides in surface water. *Environmental Pollution* 155, 52-60.
- Harman, C., Allan, I.J., Vermeirssen, E.L.M., 2012. Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler—a critical review. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31, 2724-2738.
- Hernando, M.D., Bueno, M.J., Fernández-Alba, A.R., 2005. Seawater quality control of microcontaminants in fish farm cage systems: Application of passive sampling devices. *BOLETÍN . INSTITUTO ESPAÑOL DE OCEANOGRAFÍA* 21 10.
- Hernando, M.D., Gómez, M.J., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., 2007. LC-MS analysis of basic pharmaceuticals (beta-blockers and anti-ulcer agents) in wastewater and surface water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26, 581-594.
- Huckins, J.N., Petty, J.D., Lebo, J.A., Almeida, F.V., Booij, K., Alvarez, D.A., Cranor, W.L., Clark, R.C., Mogensen, B.B., 2002. Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environmental science & technology* 36, 85-91.
- Ibrahim, I., Togola, A., Gonzalez, C., 2013a. Polar organic chemical integrative sampler (POCIS) uptake rates for 17 polar pesticides and degradation products: laboratory calibration. *Environmental science and pollution research international* 20, 3679-3687.
- Ibrahim, I., Togola, A., Gonzalez, C., 2013b. In-situ calibration of POCIS for the sampling of polar pesticides and metabolites in surface water. *Talanta* 116, 495-500.
- Jacquet, R., Miège, C., Bados, P., Schiavone, S., Coquery, M., 2012. Evaluating the polar organic chemical integrative sampler for the monitoring of beta-blockers and hormones in wastewater treatment plant effluents and receiving surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31, 279-288.
- Kaserzon, S.L., Hawker, D.W., Kennedy, K., Bartkow, M., Carter, S., Booij, K., Mueller, J.F., 2014. Characterisation and comparison of the uptake of ionizable and polar pesticides, pharmaceuticals and personal care products by POCIS and Chemcatchers. *Environmental Science: Processes & Impacts* 16, 2517-2526.
- Korfali, S., Davies, B., 2003. A Comparison of Metals in Sediments and Water in the River Nahr-Ibrahim, Lebanon: 1996 and 1999. *Environmental Geochemistry and Health* 25, 41-50.
- Kot-Wasik, A., Zabiegała, B., Urbanowicz, M., Dominiak, E., Wasik, A., Namieśnik, J., 2007. Advances in passive sampling in environmental studies. *Analytica Chimica Acta* 602, 141-163.
- Kouzayha, A., Al Ashi, A., Al Akoum, R., Al Iskandarani, M., Budzinski, H., Jaber, F., 2013. Occurrence of Pesticide Residues in Lebanon's Water Resources. *Bull Environ Contam Toxicol* 91, 503-509.

- Li, H., Helm, P.A., Metcalfe, C.D., 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.
- Li, H., Helm, P.A., Paterson, G., Metcalfe, C.D., 2011. The effects of dissolved organic matter and pH on sampling rates for polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere* 83, 271-280.
- 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. *Science of The Total Environment* 488-489, 188-196.
- MacLeod, S.L., McClure, E.L., Wong, C.S., 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., Dubernet, J.-F., Delmas, F., 2007. Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *Journal of Chromatography A* 1154, 42-51.
- Mazzella, N., Lissalde, S., Moreira, S., Delmas, F., Mazellier, P., Huckins, J.N., 2010. Evaluation of the Use of Performance Reference Compounds in an Oasis-HLB Adsorbent Based Passive Sampler for Improving Water Concentration Estimates of Polar Herbicides in Freshwater. *Environmental Science & Technology* 44, 1713-1719.
- 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., 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, 128-143.
- Morin, N., Camilleri, J., Cren-Olivé, C., Coquery, M., Miège, C., 2013. Determination of uptake kinetics and sampling rates for 56 organic micropollutants using "pharmaceutical" POCIS. *Talanta* 109, 61-73.
- 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.
- Namieśnik, J., Zabiegała, B., Kot-Wasik, A., Partyka, M., Wasik, A., 2005. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Anal Bioanal Chem* 381, 279-301.
- Saad, Z., Kazpard, V., Slim, K., Nabhan, P., 2003. Influence des effets naturels et anthropiques sur la qualité des eaux de la rivière Nahr Ibrahim Liban. *Journal européen d'hydrologie* 34, 85-99.
- Stuer-Lauridsen, F., 2005. Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. *Environmental Pollution* 136, 503-524.
- Thomatou, A.A., Zacharias, I., Hela, D., Konstantinou, I., 2011. Passive sampling of selected pesticides in aquatic environment using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental science and pollution research international* 18, 1222-1233.
- Togola, A., Budzinski, H., 2007. Development of Polar Organic Integrative Samplers for Analysis of Pharmaceuticals in Aquatic Systems. *Analytical Chemistry* 79, 6734-6741.
- UE, 1991. Directive 91/414/CEE du conseil du 15 juillet 1991 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques.
- UE, 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.
- Vermeirssen, E.L.M., Bramaz, N., Hollender, J., Singer, H., Escher, B.I., 2009. Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides – evaluation of three Chemcatcher™ configurations. *Water Research* 43, 903-914.

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

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

Youssef, L., Younes, G., Kouzayha, A., Jaber, F., 2015. Occurrence and levels of pesticides in South Lebanon water. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 1-9.

Zhang, Z., Hibberd, A., Zhou, J.L., 2008. Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: Comparison between spot and passive sampling. *analytica chimica acta* 37-44.

Objectifs visés et résultats obtenus de la publication n°2

Les pesticides sont actuellement connus dans le monde entier comme étant les polluants organiques a qui le consommateur ne peut pas s'échapper. Une fois appliqués, ils peuvent être transférés dans la chaîne alimentaire, dans le sol, dans l'air et finalement dans l'eau tel les eaux souterraines, eaux de surface et eaux de boisson provoquant ainsi des risques sanitaires et environnementales pouvant être assez graves.

Cependant ces pesticides constituent un « challenge » analytique pour leur dosage et leur échantillonnage. L'approche de l'échantillonnage passif a été récemment introduite pour améliorer la détection des contaminants et pour intégrer la variabilité de leurs concentrations dans le temps. En outre, l'intérêt majeur de l'utilisation de l'échantillonneur passif est dû à sa capacité de fournir une concentration moyenne de tout polluant présent dans le milieu. Mais afin d'atteindre ces buts là, cet outil requière sa préalable calibration en laboratoire pour l'étude de chaque pesticide d'intérêt à partir de laquelle des taux d'échantillonnage individuelles des pesticides « R_s » se sont élaborés. Ultérieurement, ces valeurs R_s doivent être corrigées avant l'application sur le terrain de cet outil d'échantillonnage. Selon les études bibliographiques, le Polar Organic Chemical Integrative Sampler « POCIS » n'a été calibré que pour 39 pesticides appartenant principalement à la famille des herbicides. Dans ce contexte, l'objectif de cette étude était alors d'élargir la gamme des pesticides étudiée à une somme de 109 pesticides appartenant principalement à la famille des insecticides et de tester l'applicabilité de cet échantillonneur vis-à-vis des composés apolaires puisque le POCIS est conçu pour l'échantillonnage des molécules polaires ayant un $\log k_{ow} < 4$. Les molécules étudiées se divisent entre 77 molécules polaires qui théoriquement doivent être linéairement accumulées par POCIS et 32 molécules apolaires détectées dans les milieux aquatiques libanais malgré leur interdiction au Liban et en Europe et dont leur accumulation dans la phase réceptrice des POCIS n'a jamais été testée.

Des expérimentations de calibration en laboratoire ont été conduites soit en flux statique, soit en flux continu. Les résultats obtenus des calibrations en flux statique ont montré qu'une accumulation linéaire a été obtenue pour la majorité des pesticides polaires au cours de 15 jours d'exposition. Alors que, l'accumulation des 12 autres pesticides polaires a montré une vitesse d'accumulation variable au cours du temps, caractérisée par une phase de latence en début de l'exposition empêchant alors la détermination de leurs valeurs de R_s . Cette phase de latence correspond au temps nécessaire aux composés pour atteindre la phase réceptrice des POCIS. Les composés ont été plus retenus par la membrane PES que la phase réceptrice. Le rôle de la membrane dans l'accumulation de composés polaires ne peut pas être alors ignoré.

D'autre part, 50% des molécules apolaires présentent une accumulation linéaire imprévue malgré la spécificité des POCIS à échantillonner les molécules polaires. Cette linéarité montre que la membrane n'est pas la seule barrière qui intervient dans le processus d'accumulation des composés apolaires. En outre, ces résultats confirment que le $\log k_{ow}$ n'est pas le seul facteur qui régit l'accumulation des pesticides dans la phase réceptrice du POCIS.

Afin de confirmer les résultats obtenus, d'autres calibrations en flux continu ont été conduites. Par comparaison, les résultats ont montré des différences statistiques significatives ($p < 0.05$) ; les R_s sont généralement de 1.05 à 10.4 fois supérieurs en flux continu qu'en flux statique. En effet, ces différences dans les R_s peut être à l'origine des conditions de calibration telle l'agitation. Cependant, une sorte de similitude de point de vue cinétique

d'accumulation entre les molécules étudiées existe suite à la classification hiérarchique ascendante. La faible homogénéité et les faibles taux d'échantillonnage générés pour les composés apolaires confirment que l'étude de ces pesticides hydrophobes sera plus adaptée en utilisant d'autres types d'échantillonneurs passifs. Cela est bien le cas des composés très polaires tels methamidophos, omethoate, dicrotophos, oxamyl et thiamethoxam qui doivent également être échantillonnés par d'autres versions d'échantillonneurs passifs tel ceux contenant un gel de diffusion au lieu d'une phase solide HLB (Belles, 2012).

Mais le fait que cette calibration se fait sous des conditions bien contrôlées au labo, l'usage donc de ces valeurs R_s pour la détermination des concentrations moyennes des polluants dans les milieux aquatiques environnementales n'est pas tout à fait correct suite à la forte différence entre les conditions du laboratoire et ceux environnementale (débit de l'eau, température, turbulence). Dans ce contexte, des calibrations in-situ ont été conduites dans des sites environnementaux afin de trouver des valeurs $R_{s \text{ in-situ}}$. Les résultats ont montré que 14 pesticides ont été détectés in-situ avec des concentrations dans l'eau presque constantes durant les 15 jours d'exposition ($RSD \leq 30\%$). Les R_s élaborés in-situ sont considérablement inférieurs à ceux obtenus en laboratoire (1-5 fois) et ceci est dû aux conditions de température et d'agitation du milieu. La faible température de l'eau affecte le transfert de masse des analytes de l'eau en diminuant leur adsorption. En outre, le fait que les conditions sur le terrain n'étaient pas été variables pendant les 15 jours d'exposition, ce qui facilite la génération des valeurs $R_{s \text{ in-situ}}$. Ces valeurs ont été déterminées rarement dans la littérature en raison des conditions variables sur le terrain.

La comparaison entre les résultats obtenus dans cette étude et ceux dans la littérature ont montré que l'agitation et la température étaient les seuls facteurs qui influent majoritairement sur les taux d'échantillonnage, avec un effet mineur de la durée d'exposition. Beaucoup d'autres facteurs ont également été étudiés telle la concentration en contaminants, la capacité du récipient, les matières organiques dissoutes, la configuration du POCIS sans influence détectée sur les taux d'échantillonnage.

**III-Publication n°3 : Etude de l'effet de la position de l'échantillonneur
et du système d'agitation sur les taux d'échantillonnage de 25 pesticides**

Effect of Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) position and agitation tool in calibration experiment on 25 pesticides' s rates

Al Ashi Aisha^{a,b,c}, Dévier Marie-Hélène^c, Tapie Nathalie^c, Jaber Farouk^{a,b}, Budzinski Hélène^c

^aLebanese University - Faculty of Sciences I - Laboratory of Analysis of Organic Compounds (509) - Hadath, Beirut, Lebanon.

^bNational Council for Scientific Research CNRS - Lebanese Atomic Energy Commission LAEC - Laboratory for Analysis of Organic Compound (LAOC)- B. P. 11- 8281- Riad El Solh 1107 2260 Beirut, Lebanon.

^c Univ. Bordeaux - CNRS, EPOC (UMR 5805), LPTC Team, 351 cours de la Libération, F-33400 Talence, France.

Abstract

POCIS is a successful tool to monitor and to estimate the concentration of pollutants in aquatic media. For this purposes, a prior calibration of POCIS seems required, in order to estimate for each investigated compound its sampling rate “ R_s ” from the accumulated amount of contaminants into the samplers’ receiving phase. This specific-compound value was then used to calculate the concentration of pollutants in water. However, this R_s value varies between different studies for the same compound due to the variety of factors that may affect the compounds’ sampling rate. For that, in this paper we are interested to generate sampling rates for 25 polar pesticides in 5 different combinations of agitation tools and POCIS positions to evaluate the effect of these variables on the uptake rates of these target compounds. Results showed that the position of POCIS in the calibration tank affect sampling rate values ($p > 0.05$). The holder position generated higher R_s values than horizontal and vertical ones. The effect of the sorbent coating solvent with performance reference compound (PRC: DIA-d5) on pesticides’ sampling rates was also investigated. The use of methanol (MeOH) instead of dichloromethane (DCM) had no significant effect on sampling rate values. However, DCM showed a significant impact on PRC dissipation rate, where the interest of its use as sorbent coating solvent.

Keywords: POCIS, Pesticides, Sampling rate, Position, Agitation, Coating solvent

1- Introduction

The polar organic chemical integrative sampler (POCIS) is successfully used for the assessment of large range of polar micropollutants including pesticides whose octanol-water partition coefficient ($\log K_{ow}$) are less than 4 (Vrana et al. 2006; Alvarez et al. 2007). POCIS consists on a sorbent phase (HLB phase) sequestered between two hydrophilic microporous polyethersulfone (PES) membranes. When exposed into aquatic media, micropollutants diffuse through the PES membranes to be accumulated in the sorbent phase. The mass of accumulated compounds will be then used to estimate the concentration of these compounds in aquatic media.

However, the use of POCIS as a quantitative tool requires a prior laboratory calibration within controlled conditions in order to obtain for each target pesticide its R_s value relating the amounts of analytes sorbed into the sampler to the water concentrations. R_s is the sampling rate defined by the volume of water depurated per time unit ($L \cdot day^{-1}$).

The accumulation through POCIS begins with an integrative accumulation which is linear followed by a curvilinear phase and afterwards an equilibrium uptake is

reached (Huckins 2006; Vrana et al. 2007; Booij K. 2007). During the initial linear uptake, the sampling is time-integrative and the R_s values could be then calculated. For this reason, during the laboratory calibration, the collection of POCIS should be each 2 days to avoid missing the linear integrative domain which corresponds to $t_{1/2}$ value. A number of studies has shown that R_s may be affected by many environmental factors such as water flow velocity (Li et al. 2011), water temperature, biofouling (Booij et al. 2006), pH and salinity (Li et al. 2011), etc. In addition to these environmental factors, many others can also significantly affect the uptake of these contaminants depending on the device construction such as type of the membrane used (Alvarez 1999; Zhang et al. 2008), the area of the exposed membrane (Alvarez et al. 2004; Alvarez et al. 2005; Zhang et al. 2008), the sorbent phase (Alvarez 1999; Alvarez et al. 2004; Zhang et al. 2008; Bäuerlein et al. 2011; Li et al. 2011). Moreover, depending on the calibration experiment, the agitation (Hernando et al. 2007), the volume of container (Charlestra et al. 2012), the concentration of contaminants spiked into water (Togola et Budzinski 2007), the exposition duration (Gonzalez et al. 2012) may also play major roles on pesticides uptake in POCIS receiving phase and consequently on R_s values.

For that, the PRC approach has been introduced. The PRC is a performance reference compound spiked into the sorbent phase prior to exposure to count between variables that may affect sampling rates and to correct these sampling rates differences caused mainly by environmental variables. The dissipation of PRC from POCIS sorbent phase is relatively proportional to the uptake rates of pesticides in the sorbent phase. The dissipation rate is used then to correct generated R_s values.

Despite all of these studied factors, there are still many parameters that had been rarely highlighted in the literature and their effect on POCIS uptake rates need more investigations such as position of POCIS in water, the agitation type and the solvent coating the sorbent-PRC. In this context, we were interested in this study to investigate the impact of all of these parameters on the uptake of 25 pesticides belonging to different classes using the pharmaceutical-POCIS configuration (pharm-POCIS) in continuous flow-through system.

2- Material and methods

2.1- Chemicals and materials

All pesticide analytical standards (purity exceeded 97%) included in this study were purchased Cluzeau Info Labo (Sainte Foy la Grande, France) (listed in table 1). The triphenylphosphate (TPP), polychlorobiphenyl (PCB153) used as internal standards, the deuterated labeled compounds atrazine-d5 (ATR-d5) used as surrogated standard and the deisopropyl atrazine-d5 (DIA-d5) used as PRC (purity=98%) were obtained from Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). Methanol, dichloromethane (DCM) (HPLC grade) and acetonitrile (CAN) (LC/MS grade) were supplied by ICS (BelinBeliet, France). Water used for LC-MS/MS analysis and experimental processes was generated by a Millipore ultrapure water system with a specific resistance of $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ (Barnstead easy pure II, Thermoscientific, USA). Ammonium formate (purity=98%) used as the additive of the mobile phase was bought from England, BDH laboratories.

Oasis HLB bulk sorbent (60 μm) and the Oasis HLB SPE cartridges (3cc; 60mg) were purchased from Waters (Guyancourt, France). Hydrophilic polyethersulphone (PES) SUPOR 100 membrane disc filters (0.1 μm , 90 mm membrane diameter) were purchased from VWR (Fontenay-sous-bois, France). Empty glass Solid Phase Extraction (6 mL SPE) tubes and frits (SUPELCO) were purchased from Sigma Aldrich.

2.2- Experimental calibration

2.2.1- Preparation of POCIS with PRC and methanolic pesticide solution

Pharmaceutical POCIS contain 200 mg of Oasis[®] HLB sorbent enclosed between two PES membranes held together by stainless steel rings (hole diameters = 54 mm). Selected performance reference compound (DIA-d5) was spiked into the sorbent prior to POCIS exposure at a nominal concentration of 10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Two coating solvents were tested in this paper: MeOH and DCM. To prepare spiked sorbent, the PRC compound was first dissolved into 50 mL of MeOH and sonicated during 15 min. This MeOH solution was added to 35 g of sorbent and the solvent was eliminated by rotary evaporation at $T=65^\circ$ for 1 hour (Belles et al. 2014a). Another PRC solution was also prepared by dissolving the PRC compound into 50 mL of DCM. After sonication for 15 min, this DCM solution was added to 10 g of sorbent and the solvent was then eliminated by rotary evaporation at $T=50^\circ$ for 1 hour.

150 POCIS were then assembled with DCM coating sorbent and 20 POCIS with MeOH coating sorbent. 3 reference cartridges were prepared with 200 mg of each spiked sorbent in glass SPE tubes with polyethylene frits. These cartridges were stored at -18°C and were eluted when the POCIS were extracted. PRC concentrations in the reference cartridges were checked in the POCIS over the time for each experiment and showed no significant degradation in the receiving phase during the storage. The relative standard deviations over storage time were smaller than 20 %.

2.2.2- Calibration design

The R_s calibration experiments were performed during 15 days using a continuous flow through system (water renewal about 30%) with tap water spiked with the target pesticides at a nominal concentration of 100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$.

Four different exposures with different combinations of POCIS positions (vertical or horizontal) and agitation tools (submersible pump, carousel and overhead stirrer) were tested in the same calibration experiment:

- Aquarium1: horizontal POCIS and Vertical POCIS with submersible pump for agitation in a 300 liter tank;
- Aquarium2: vertical POCIS with Carousel agitator (45 rpm) in a 27 liter tank;
- Aquarium3: holder hanging POCIS with an overhead stirrer (45 rpm) in a 27 liter tank;
- Aquarium 4: vertical POCIS with an overhead stirrer (45 rpm) in a 27 liter tank.

These four exposures were divided in two sets. The first set (A and B) was to determine the R_s of target pesticides in different POCIS positions. The second set (C and D) was to determine these R_s using different agitation tools in the calibration experiment.

- A = Aquarium 1 with POCIS in horizontal and vertical positions
- B = Aquarium 3 and 4 with POCIS in holder and vertical positions respectively
- C = Aquarium 1 and 2 with submersible pump and carousel rotator used for the agitation respectively
- D = Aquarium 2 and 4 with carousel rotator and over head stirrer used for the agitation respectively

The 27 L tanks contained 12 pharm-POCIS while the 300L tank contained 24 pharm-POCIS exposed in a constant concentration flow-through exposure system. The water was pumped into all 27 liter exposure tanks using multi-channel peristaltic pumps with 9 $\text{L}\cdot\text{day}^{-1}$; another peristaltic pump was used for water renewal in the 300 liter tank with 100 $\text{L}\cdot\text{day}^{-1}$. The

methanol mixture solution of target compounds was pumped into each glass exposure tank using syringe-pump in which 4 syringes were placed to maintain constant the concentration of contaminants in water with a flow about 10 mL.day⁻¹. The concentration of pesticides mixture used for spiking the 27 and the 300 liter tanks were 0.09 and 1 ug.mL⁻¹ respectively. Nominal concentration of individual compounds in exposure tanks of approximately 100 ng.L⁻¹ was maintained during the experiment and was monitored every day by taking a 100 mL water sample from each tank for chemical analysis. The individual bottles containing analyte stock solution were kept frozen until use to avoid the risk of analyte degradation during storage. Prior to sampler exposure, the exposure system was operated for 48 h without POCIS to allow for stabilization of analyte concentrations in water. 2 POCIS were retrieved from each tank after 0.5, 1, 3, 6, 9, 12 and 15 days and conserved at T°=-18°C until extraction. Following exposure, the samplers were analyzed to determine the accumulated amounts of test analytes and residual amounts of the PRC DIA-d5.

2.3- Water and POCIS extraction

The calibration experiments required spot water sampling analysis to calculate uptake rates of target analytes. Spot samples of water were taken, stored and frozen at - 18 °C prior to extraction. Water samples of 100 mL were extracted by Solid Phase Extraction (SPE). Pesticides were extracted from the water using Oasis HLB cartridges (3cc, 60 mg). The HLB cartridges were placed on Visiprep SPE vacuum manifold (Supleco) system and sequentially conditioned with 3 mL MeOH and then 3 mL of acidified water (pH 2). Prior to extraction, water samples were acidified (HCl, pH 2) and spiked with surrogate standard (50 µl of 1 mg.L⁻¹ of ATR-d5) before percolation under vacuum. The cartridges were dried during 30 min under vacuum and the analytes were eluted with 3 mL of MeOH and concentrated to 100 µL using nitrogen flow (N₂) evaporator according to Belles et al. (2014a). The evaluation of recovery on water was carried out on solid phase extraction cartridges (3cc, 60mg). Four tap water samples (100 mL) were fortified with 50 µl of pesticide solution (0.2 mg.L⁻¹) and 50 µl of atrazine-d5 (0.2 mg.L⁻¹) for recovery control.

Following the exposure, the POCIS were dismantled and Oasis[®] HLB sorbent was transferred into glass SPE tubes with polyethylene frits. The cartridges were disposed on a Visiprep SPE system and the sorbent was rapidly dried to remove water excess. Before elution, the internal standard ATR-d5 was added into receiving vials for the extraction recoveries (50 µl of 1 mg.L⁻¹). The sorbent was dried for 30 min under vacuum, and cartridges were eluted with successively: 10 mL of MeOH, 10 mL of MeOH and DCM mixture (50:50, v/v), and 10 mL of DCM. Sorbent was dried again and weighted in order to measure the exact mass of sorbent. All results were corrected by using the real mass of sorbent in each exposed sampler. The evaluation of recovery on POCIS was carried out by spiking Triplicates of cartridges containing Oasis HLB sorbent (200 mg) with 50 µl of pesticides solution (2 mg.L⁻¹) and 100 µl of atrazine-d5 (2 mg.L⁻¹). To be able to correct for the presence of analytes in POCIS cartridges, 3 glass cartridges containing frits only were eluted and analyzed. Finally, the extracts were concentrated to 100 µL of MeOH, under nitrogen flow at T°=50°C prior to chromatographic analysis.

All sample extracts were spiked before analysis with 20 µL of TPP (1 mg.L⁻¹) as recovery control standard. The analysis of these extracts was performed by LC-MS/MS instrument using Electro Spray Ionization (ESI) in positive mode. The parameters of these compounds and the water and POCIS recoveries were listed in table 1. In general, all analytes were highly recovered (57-119%) in water and POCIS with a maximum RSD equal to 30%.

Table1: LC-MS/MS parameters, POCIS and water recoveries of 25 selected pesticides.

Compounds	Precursor ion	SRM 1-Prod Ion 2	Dwell (ms)	Fragmentor (V)	CE1-CE2 (V)	Recovery POCIS (RSD%) n=3 (2 mg.L ⁻¹)	Recovery water (RSD%) n=4 (0.2 mg.L ⁻¹)
Alachlor	270	237.9-162	5	80	5-15	96 (16)	92 (14)
Atrazine	216	174-104	5	150	10-30	74 (12)	85 (13)
Atrazine-d5	221.1	179.1					
Bupirimate	317	166-108	5	150	20-20	60 (10)	74 (16)
Carbaryl	202.1	145-127	10	90	10-20	82 (14)	76 (8)
Carbendazim	192	160-132	10	80	20-30	71 (26)	92 (14)
Carbofuran	222.1	165.1-123	10	100	5-20	75 (6)	86 (10)
Chlorfenvinfos	358.9	155-126.9	5	90	10-15	92 (22)	79 (6)
Diazinon	305.1	169-153	5	120	15-20	71 (13)	74 (4)
DIA-d5	179	137					
Dimethoate	230	198.8-171	10	90	5-10	82 (17)	96 (9)
Dimethomorph	388	301-165	5	120	20-30	58 (11)	69 (4)
Fenarimol	331	268-139	5	130	30-40	73 (8)	64 (16)
Flusilazole	316	247-165	5	120	10-30	82 (19)	84 (12)
Hexaconazole	314	159-70	5	120	30-20	78 (16)	76 (7)
Imidacloprid	256.1	209-175	10	90	15-15	82 (14)	86 (14)
Metalaxyl-M	280	220-160	5	90	15-10	72 (13)	61 (22)
Methidathion	303	145-85	5	60	5-15	82 (24)	82 (14)
Methomyl	163	106-88	10	60	5-5	73 (13)	88 (19)
Metribuzin	215	187-84	10	100	10-20	70 (11)	96 (17)
Mevinphos	225	193-127	10	60	3-10	83 (28)	76 (12)
Myclobutanil	289.2	125.1-70.2	5	150	20-15	92 (20)	82 (6)
Oxadixyl	279	219-133	10	90	5-20	71 (18)	57 (5)
Penconazole	284	159-70	5	90	20-15	64 (11)	73 (16)
Pirimicarb	239.2	182.1	10	80	15	83 (21)	77 (6)
Propiconazole	342	159-69	5	100	25-20	84 (15)	81 (27)
Simazine	202	132-124	10	120	20-20	108 (42)	119 (21)
TPP	327.1	215					

Prec Ion: precursor ion; Prod Ion: product ion; CE: collision energy; RSD%: relative standard deviation percentage.

3- Results and discussion

3.1- Sampling rates determination

Uptake curves of the target pesticides were constructed by plotting the concentration factor of each POCIS (CF) which corresponded to ratio between the amount of each pesticide detected in POCIS extract per gram of sorbent (C_{POCIS}) and the corresponding water concentration (C_w) versus the exposure time. The curves were forced through the origin incorporating any possible burst/lag time effects. The sampling rates were calculated using the slope of these regression lines (Eq.1).

$$R_s = \text{slope} * M_s$$

Where R_s is the compound sampling rate (L.day⁻¹) and M_s is the mass of sorbent (g). In this study, the CF of all studied pesticides varied from 1.2 L.g⁻¹ to 64.97 L.g⁻¹. Strong linear relationships were observed with correlation coefficients higher than 0.9 (R^2 values) between the CF of almost pesticides accumulated in POCIS and time

Sampling rates (R_s) calculated in each exposure tank, reported over 15 days for individual pesticides ranged from 0.032 L.day⁻¹ (methidathion) to 0.917 L.day⁻¹ (simazine) (Table 2).

The R_s values were in the decreasing order: aquarium 1>3>2>4. The 25 target pesticides were detected in all treatments except for hexaconazole. This compound was not detected in aquarium 4 despite its high CF in aquarium 1 and 3. Simazine had the highest R_s value in all exposures with the highest CF equal to 64.97 L.g^{-1} in aquarium 4, being the highly recovered by POCIS receiving phase (Table1). Indeed, to count between all variables in all treatments, the desorption of PRC used for this purposes showed that its elimination rate followed the same chronological order as sampling rates, which means that the accumulation of analytes is related to PRC desorption.

In this study, all of the selected pesticides are considered hydrophilic with log k_{ow} varying from 0.09 for methomyl to 3.9 for hexaconazole. The accumulation of 89% of pesticides followed linear uptake over 15 days while 11% were impacted by a lag phase in their accumulation kinetics despite their hydrophilic character. The lag effect affected the earliest period of the accumulation kinetics of the most hydrophobic compounds bupirimate and diazinon with log k_{ow} equal to 3.68 and 3.69, respectively. Lag time is reported as the needed time for the hydrophobic compounds to diffuse through the membrane and reach the receiving medium (Vrana et al. 2006). Before this moment the chemicals are not significantly detected into the device. It was reported that the phenomenon is mainly due to the high mass resistance transfer of these substances across the membrane. The membrane porosity plays then a major role in inducing or limiting lag effect appearance since a membrane with low porosity interrupt the spread of contaminants inducing then lag effect phenomenon and the sampling rates of affected compounds cannot be then generated as the case of bupirimate and diazinon (Belles et al. 2014b). For this purpose the lag phase is proportionally correlated with hydrophobicity and increases with log k_{ow} value (as observed in this study). However, bupirimate was linearly accumulated in aquarium 2 and 4 while diazinon was linearly accumulated in aquarium2 but not detected in aquarium4 (Table2).

Table 2: sampling rates R_s (L.day⁻¹) for selected pesticides in different POCIS positions and agitation tools (100 ng.L⁻¹, 15 days)

Compounds	Aquarium1		Aquarium2		Aquarium3		Aquarium4				
POCIS position	Horizontal	Vertical	Carousel (vertical)	Holder (vertical/slightly angled)	Garland (vertical)						
Agitation tool	Submersible pump	Submersible pump	Rotary Carousel	Overhead stirrer	Overhead stirrer						
Ke DIA-d5 (day ⁻¹)	0.065± 0.003	0.077± 0.006	0.045± 0.004	0.068± 0.008	0.042± 0.003						
	log kow	R_s (L.day ⁻¹)	R^2	R_s (L.day ⁻¹)	R^2	R_s (L.day ⁻¹)	R^2	R_s (L.day ⁻¹)	R^2	R_s (L.day ⁻¹)	R^2
Alachlor	3.09	0.52	0.96	0.45	0.98	0.15	0.99	0.3	0.96	0.08	0.95
Atrazine	2.7	0.44	0.97	0.36	0.95	0.17	0.95	0.24	0.94	0.11	0.94
Bupirimate	3.68	lag	-	lag	-	0.05	0.94	lag	-	0.03	0.96
Carbaryl	2.36	0.05	0.94	0.05	0.93	0.04	0.91	0.05	0.97	0.03	0.96
Carbendazim	1.48	0.62	0.95	0.58	0.96	0.16	0.71	0.43	0.94	no acc.	no acc.
Carbofuran	1.8	0.39	0.96	0.37	0.95	0.21	0.91	0.3	0.92	0.15	0.92
Chlorfenvinfos	3.8	0.19	0.93	0.16	0.92	0.08	0.95	0.17	0.93	0.06	0.97
Diazinon	3.69	lag	-	Lag	-	0.06	0.96	Lag	-	n.d.	-
Dimethoate	0.704	0.43	0.96	0.44	0.94	0.22	0.92	0.27	0.95	0.16	0.75
Dimethomorph	2.68	0.34	0.96	0.25	0.95	0.09	0.96	0.26	0.95	0.05	0.95
Fenarimol	3.69	0.18	0.95	0.16	0.95	0.06	0.91	0.14	0.96	0.04	0.96
Flusilazole	3.87	0.3	0.92	0.23	0.92	0.07	0.95	0.19	0.91	0.06	0.95
Hexaconazole	3.9	0.27	0.96	0.22	0.98	0.09	0.95	0.22	0.95	n.d.	-
Imidachlopride	0.57	0.17	0.94	0.15	0.90	0.09	0.99	0.11	0.91	0.07	0.94
Metalaxyl	1.65	0.86	0.96	0.69	0.98	0.29	0.95	0.42	0.88	0.17	0.86
Methidathion	2.57	0.18	0.95	0.18	0.93	0.06	0.96	0.12	0.93	0.03	0.98
Methomyl	0.09	0.13	0.81	0.11	0.88	0.1	0.92	0.11	0.94	0.09	0.93
Metribuzin	1.65	0.46	0.97	0.51	0.96	0.16	0.96	0.24	0.95	0.12	0.89
Mevinphos	0.127	0.17	0.95	0.15	0.98	0.1	0.95	0.11	0.92	0.06	0.9
Myclobutanil	2.89	0.16	0.97	0.16	0.96	0.06	0.95	0.12	0.94	0.05	0.98
Oxadixyl	0.65	0.29	0.97	0.24	0.96	0.11	0.93	0.17	0.91	0.08	0.91
Penconazole	3.72	0.24	0.95	0.23	0.97	0.07	0.94	0.13	0.95	0.07	0.96
Pirimicarb	1.7	0.38	0.98	0.37	0.98	0.16	0.96	0.29	0.98	0.11	0.92
Propyconazole	3.72	0.4	0.95	0.33	0.95	0.19	0.94	0.31	0.94	0.12	0.96
Simazine	2.3	0.91	0.98	0.92	0.93	0.35	0.94	0.69	0.96	0.33	0.91

Log kow: octanol-water partition coefficient; n.d.: not determined (undetected compound); lag: lag effect appearance; no acc.: no accumulation; ke: elimination rate; R^2 : correlation coefficient; R_s : sampling rate

3.2- Effect of the POCIS position on sampling rates

The first set (A and B) was to investigate the effect of POCIS position on pesticide sampling rates being the only variable between both subsets.

The subset A consists on aquarium 1 (horizontal and vertical position). The comparison between horizontal and vertical position in aquarium 1 using submersible pump as agitation tool did not show statistical difference between both positions ($p > 0.05$). However, Vallejo et al., (2013) while studying the uptake of 15 endocrine disrupting compounds reported that the vertical position presented higher R_s values than horizontal (Vallejo et al. 2013); Sampling rates are almost similar between these both systems (Fig.1) which means that being perpendicular or parallel to water flow had no effect on sampling rates.

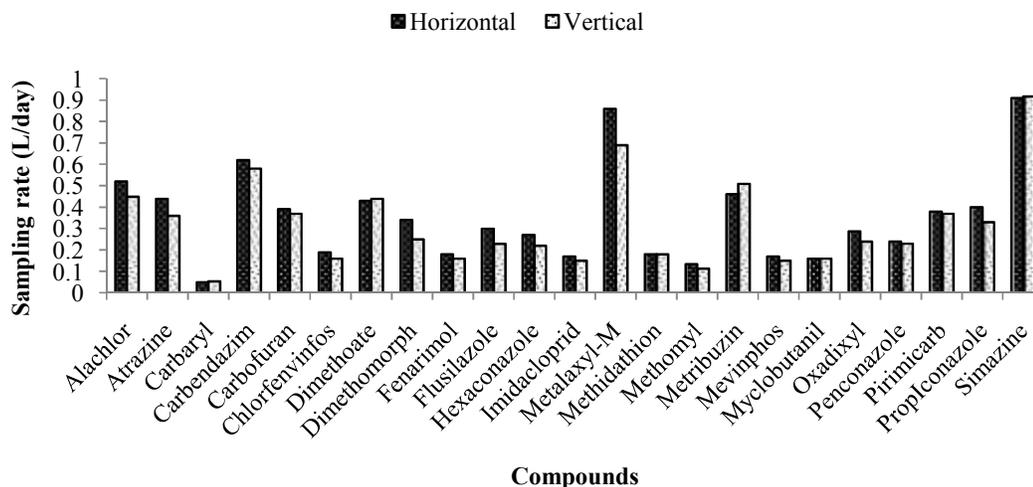


Figure 1: Effects of POCIS position on R_s of the selected pesticides using submersible pump (aquarium 1)

The subset B consisted on aquariums 3 and 4, also to test the effect of other POCIS positions (holder and vertical) on the sampling rates of investigated pesticides. Significant statistical differences in R_s values were found ($p < 0.05$) indicating that the POCIS position may significantly affect the R_s in this flow through system. R_s values were higher when the POCIS was in holder position (Fig.2). The garland (vertical position) showed lowest R_s values, despite being in a perpendicular position to the stirred flow; this fact didn't maximize the adsorption contrary to the holder position. R_s varied from 0.05 to 0.69 $L \cdot day^{-1}$ in Holder and from 0.03 to 0.33 $L \cdot day^{-1}$ in vertical position. The holder was the appropriate position of POCIS in the calibration experiments either in the environmental field.

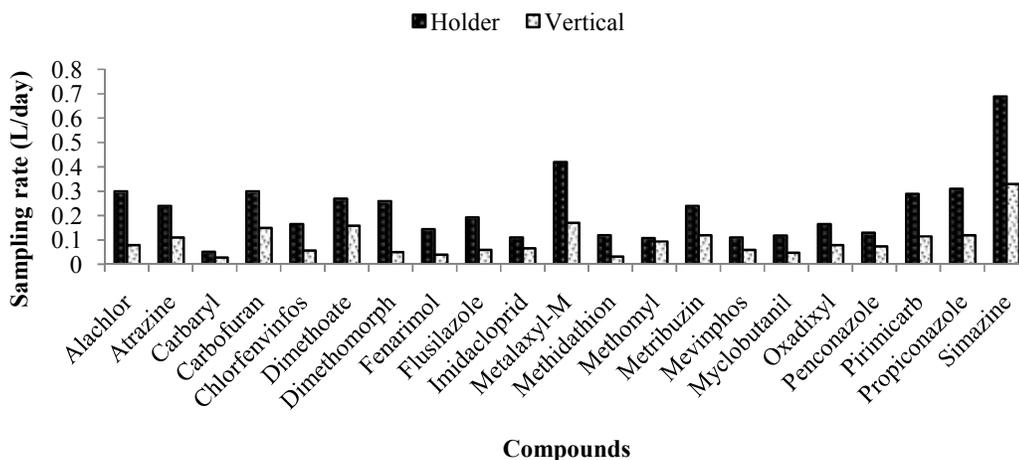


Figure 2: R_s of the selected pesticides generated from POCIS in holder (aquarium 3) and vertical (aquarium 4) positions

3.3- Effect of the agitation tool on sampling rates

A second set (C and D) was identified where the only variable between aquariums is the agitation tool since the POCIS were immersed in the exposure tanks in vertical position.

The subset C consists on aquarium1 (vertical POCIS) and aquarium2 (vertical POCIS) using submersible pump and a carousel rotator, as agitation tools respectively. R_s values generated in aquarium1 are higher than those obtained in aquarium2 in which the agitation is due to the rotation of POCIS in the exposure tank by the rotation of the carousel. The variation was from 1.2 to 5.6 fold for all pesticides under study. From the existent data, R_s values are statistically different ($p < 0.05$) which highlighted the effect of the type of the agitation tool on pesticides' uptake and suggested that mixing water exposure tank is more preferable than mixing POCIS device in the water exposure tank as done in aquarium2 (Fig.3).

The subset D consists on aquarium2 and aquarium4. Since no significant differences between POCIS position in carousel and in garland, the only variable being the agitation tool. The water tanks were mixed with a carousel and an overhead stirrer in aquarium2 and 4 respectively while both designs offered same agitation speed around 45 rpm. The results in figure 3 showed that no significant differences between both agitation tools on sampling rates ($p > 0.05$) and then no effect of the agitation tool design since the agitation speed is constant (Fig. 3).

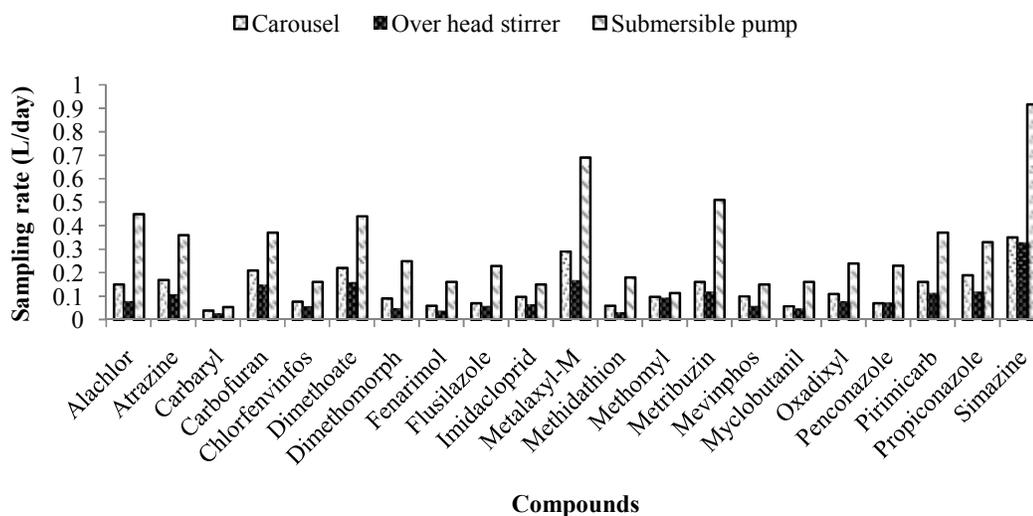


Figure 3: R_s of the selected pesticides generated from POCIS calibrations using different agitation tools: carousel (aquarium 2), Over head stirrer (aquarium 4) and submersible pump (aquarium 1)

3.4- Effect of the solvent used for spiking the sorbent with the PRC (DIA-d5) on sampling rates

The sorbent phase used in these experiments was coated with PRC using DCM and MeOH solvents in order to test the influence of sorbent coating solvents on the accumulation of target compounds. POCIS containing sorbent coated with MeOH were exposed in the exposure tank to be retrieved at day 6 and 12 of exposure. Therefore, CF obtained for POCIS coated with MeOH were estimated from POCIS retrieved at day 6 (t_6) and day 12 (t_{12}) of exposure only. The comparison between both solvents was done by comparing CF obtained in day 6 and 12 for each solvent in each aquarium. The results are therefore less real but give an idea of the influence of the coating solvent used in the accumulation in order to test its effectiveness and its effect on the pesticides sampling rates. In this context, a principal

component analysis (PCA) of these data was applied in order to compare the CF for both types of coating solvents.

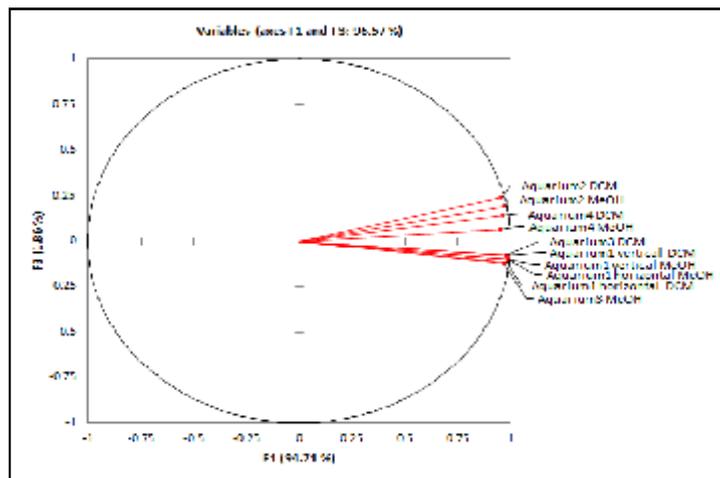


Figure 4: Circle of correlation between variables and CF obtained for the different types of coating solvents

Figure 4 showed that the type of coating solvent has no significant influence on the accumulation. Indeed the correlation circle shows that aquariums 2 and 4 with coating DCM and MeOH are positively correlated. Similarly, the aquarium 1 and 3 are positively correlated for the different coating solvents, different positions and different POCIS agitating tools.

3.5- PRC dissipation

In this study, DIA-d5 was the PRC used (using DCM). During POCIS exposition, the PRC dissipates from the sorbent phase into water phase and the dissipation rate constant k_e (day^{-1}) was then calculated according to equation 1 in case of isotropic exchange kinetics between the sampler and the water phase.

$$k_e = \ln \frac{C_{PRC0}}{C_{PRCt}} / t \quad \text{Eq. (1)}$$

Where, C_{PRC0} is the initial spiked concentration of DIA-d5, C_{PRCt} is the concentration of DIA-d5 at the end of exposure and t is the exposure duration.

Results showed that the elimination rate constants of DIA d5 were higher in aquariums 1 and 3 (0.065 - 0.077) than in aquariums 2 and 4 (0.042 – 0.045) (Table 2). The results also showed a proportional relation existing between the elimination rate of PRC and the uptake rate of pesticides in POCIS sorbent phase since the aquarium 1 and 3 presented also higher R_s than the other aquaria. In addition, the evaluation of the solvent contribution to the DIA-d5 dissipation rate revealed a faster dissipation of the compound when the sorbent preparation is performed using DCM solvent. The dissipation rate average was around 0.061 ± 0.0025 for DCM coating while 0.033 ± 0.0043 for MeOH coating solvent. This result may be due to the protic character of MeOH solvent that may induce the activation of some sites of the sorbent and implies certainly specific activation of some adsorption sites. The influence of sorbent coating solvent on PRC dissipation was also previously investigated with Belles et al., (2014a) and their results revealed also faster dissipation of DIA (deisopropylatrazine) used as PRC using DCM than MeOH suggesting a dependence of the preparation procedure on the dissipation process which is probably due to the solvent property (nonpolar, more important

MW and larger molecule than the other solvents). Consequently, DCM was the appropriate solvent used in addition to its properties such as its low boiling point allowing a fast and easy evaporation procedure avoiding any unwanted degradation (Belles et al. 2014a).

Indeed, since a significant variation of k_e was detected between different calibration conditions, the elimination rate is then affected by the agitation tool and the position of POCIS in exposure tank.

4- Conclusion

This study has shown that many parameters other than environmental ones may affect the uptake rates of contaminants in POCIS receiving phase. The present work has provided important results on the effect of sampler position, agitation tool and sorbent coating solvent on pesticide accumulation in the POCIS sampler; it has proven that exposing sampler parallel or perpendicular to water flow has no impact on pesticide accumulation while the holder position generates higher sampling rate values. The type of the agitation tool used in the calibration shows a significant importance. Moreover, the sorbent coating solvent has no impact on pesticide accumulation while it exerts an impact on the PRC elimination rate. These observations offer new perspectives for discussing the mass transfer of pesticides in POCIS and help to better understand the molecular uptake in the POCIS sampler.

5- References

- Alvarez, D., 1999. Development of an integrative sampling device for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. University of Missouri, Columbia, MO, USA.
- Alvarez, D., Huckins, J.N., Petty, J.D., Jones-Lepp, T., Stuer-Lauridsen, F., Getting, D.T., Goddard, J.P., Gravell, A., 2007. Chapter 8 Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS). In: R. Greenwood, G.M., Vrana, B. (Eds.), *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, pp. 171-197.
- Alvarez, D., Stackelberg, P.E., Petty, J.D., Huckins, J.N., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Meyer, M.T., 2005. Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream. *Chemosphere* 61, 610-622.
- Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P., Manahan, S.E., 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23, 1640-1648.
- Bäuerlein, P.S., Mansell, J.E., ter Laak, T.L., de Voogt, P., 2011. 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., 2014b. Development of an adapted version of polar organic chemical integrative samplers (POCIS-Nylon). *Anal Bioanal Chem* 406, 1099-1110.
- Belles, A., Tapie, N., Pardon, P., Budzinski, H., 2014a. Development of the performance reference compound approach for the calibration of "polar organic chemical integrative sampler" (POCIS). *Anal Bioanal Chem* 406, 1131-1140.
- Booij, K., van Bommel, R., Mets, A., Dekker, R., 2006. Little effect of excessive biofouling on the uptake of organic contaminants by semipermeable membrane devices. *Chemosphere* 65, 2485-2492.
- Booij K., V.B., Huckins J.N., , 2007 *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring* 48, 141-169.
- Charlestra, L., Amirbahman, A., Courtemanch, D.L., Alvarez, D.A., Patterson, H., 2012. Estimating pesticide sampling rates by the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in the presence of natural organic matter and varying hydrodynamic conditions. *Environmental Pollution* 169, 98-104.
- Gonzalez, J.-L., Munaron D., Podeur C., Tapie N., Budzinski H., Maruszczak N., Montero N., M.-J., B., 2012 "Contribution a l'amélioration des techniques d'échantillonnage passif (DGT et POCIS)". *Développement et amélioration techniques*
- Hernando, M.D., Gómez, M.J., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., 2007. LC-MS analysis of basic pharmaceuticals (beta-blockers and anti-ulcer agents) in wastewater and surface water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26, 581-594.
- Huckins, J.N., Petty, J.D., Booij, K., , 2006. *Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices*. Springer Science+Business Media, New York, NY (USA).
- Li, H., Helm, P.A., Paterson, G., Metcalfe, C.D., 2011. The effects of dissolved organic matter and pH on sampling rates for polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere* 83, 271-280.
- Togola, A., Budzinski, H., 2007. Development of Polar Organic Integrative Samplers for Analysis of Pharmaceuticals in Aquatic Systems. *Analytical Chemistry* 79, 6734-6741.
- Vallejo, A., Prieto, A., Moeder, M., Usobiaga, A., Zuloaga, O., Etxebarria, N., Paschke, A., 2013. Calibration and field test of the Polar Organic Chemical Integrative Samplers for the determination of 15 endocrine disrupting compounds in wastewater and river water with special focus on performance reference compounds (PRC). *Water Research* 47, 2851-2862.
- Vrana, B., Mills, G.A., Dominiak, E., Greenwood, R., 2006. Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environmental Pollution* 142, 333-343.

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

Zhang, Z., Hibberd, A., Zhou, J.L., 2008. Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: Comparison between spot and passive sampling. *analytica chimica acta* 37–44.

Objectifs visés et résultats obtenus de la publication n°3

L'obtention de différents taux d'échantillonnage pour un même composé à partir de différents systèmes de calibration rend nécessaire la recherche des facteurs pouvant affecter l'accumulation des pesticides dans la phase réceptrice du POCIS.

Un certain nombre d'études ont montré que les R_s peuvent être affectées par de nombreux facteurs environnementaux tels que la turbulence, vitesse d'écoulement de l'eau, la température de l'eau, l'encrassement biologique, le pH et la salinité, etc. En plus de ces facteurs environnementaux, de nombreux autres peuvent également affecter de manière significative l'adsorption de ces contaminants en fonction de la configuration de l'outil tels que le type de membrane utilisée, la surface de la membrane exposée. En outre, en fonction des conditions de calibration, l'agitation, le volume du récipient, la concentration de contaminants dans l'eau et la durée d'exposition, peuvent également avoir un impact sur l'adsorption des pesticides dans la phase réceptrice du POCIS et par conséquent sur les valeurs de R_s . De nombreux autres paramètres n'ont pas été largement mis en évidence dans la littérature comme la position des POCIS dans l'eau, le type d'agitation et le solvant d'enrobage de la phase réceptrice. Dans ce contexte, l'objectif de cette publication est d'étudier les effets de ces derniers paramètres sur l'adsorption de 25 pesticides appartenant à différentes classes chimiques.

Dans cette étude, tous les pesticides sélectionnés sont considérés hydrophiles avec des log k_{ow} variant de 0,09 à 3,9. L'accumulation de 23 pesticides est linéaire pour une durée de 15 jours, tandis que seuls 2 composés ont été touchés par une phase de latence dans leur cinétique d'accumulation en dépit de leur caractère hydrophile (bupirimate et diazinon). La porosité et la nature de la membrane joue alors un rôle majeur dans l'induction ou de limiter cet effet de latence. En effet, l'apparition de cette phase de latence est proportionnellement corrélée avec l'hydrophobicité des composés (plus le log k_{ow} est élevé plus l'effet de latence aura lieu).

Afin d'optimiser les performances du POCIS, l'effet de certains paramètres a été étudié. L'agitation est un facteur largement documenté dans la littérature et l'effet d'une augmentation de la vitesse d'agitation sur le raccourcissement de la phase linéaire d'accumulation des molécules étudiées a été bien démontré. Plus rapide est l'agitation, plus mince est la couche limite eau-membrane et supérieur est le transfert de masse dans l'adsorbant. Cependant, le changement de l'outil d'agitation n'a jamais été démontré. Les résultats ont montré que l'usage de différents designs des outils d'agitation n'a pas d'effet sur l'accumulation s'ils offrent même taux d'agitation avec le fait que faire agiter l'eau par un outil d'agitation est plus préférable qu'en faisant tourner les POCIS dans le bac de calibration. Parmi les outils d'agitation testés dans cette étude (pompe immergée, carrousel et agitateur mécanique).

L'étude de l'effet de la position du POCIS dans le récipient de calibration a montré que la position perpendiculaire ou parallèle au débit de l'eau n'a aucun effet sur les taux d'échantillonnage des molécules cibles ($p > 0.05$). Alors que les taux d'échantillonnage des POCIS en position Holder (inclinée) se trouvent suffisamment plus élevés que ceux de la position guirlande verticale ($p < 0.05$). La position en Holder est donc trouvée la position la plus appropriée des POCIS dans les futures calibrations ainsi que sur le terrain.

Le dernier paramètre étudié dans cette étude est le solvant d'enrobage de la phase réceptrice avec le PRC. Ce solvant d'enrobage est a été étudié en suggérant qu'il affecte l'adsorption des pesticides dans la phase réceptrice. Cependant les résultats obtenus ont montré que l'usage de MeOH ou du DCM en tant de solvants d'enrobage ne présente aucun effet significatif ($p \gg 0.05$) sur l'accumulation des pesticides dans le POCIS. Par contre, le DCM présente un impact plus important que le MeOH sur la dissipation de la DIA-d5 de la phase réceptrice en générant une constante d'élimination plus élevée. Ce qui est en accord avec ce qui a été publié par Belles et al., (2014a). Ainsi, suite à sa faible température d'évaporation facilitant ainsi son usage le DCM a été le solvant d'enrobage utilisé dans toutes les études ultérieures.

IV-Publication n°4 : Occurrence des pesticides dans les milieux aquatiques libanais

Occurrence of Pesticide Residues in Lebanon's Water Resources

Abir Kouzayha^{a,b,c}, Aisha Al Ashi^{a,b,c}, Rami Al Akoum^a, Mohamad Al Iskandarani^b, Hélène Budzinski^c, Farouk Jaber^{a,b,c}

^aLebanese University - Faculty of Sciences I - Laboratory of Analysis of Organic Compounds (509) - Hadath, Beirut, Lebanon.

^bNational Council for Scientific Research CNRS - Lebanese Atomic Energy Commission LAEC - Laboratory for Analysis of Organic Compound (LAOC)- B. P. 11- 8281- Riad El Solh 1107 2260 Beirut, Lebanon.

^cUniversité Bordeaux 1, CNRS, EPOC-LPTC-UMR 5805 (Laboratory of Physico- and Toxicology-Chemistry), 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France.

Received: 11 December 2012 / Accepted: 24 July 2013
Springer Science+Business Media New York 2013

Abstract

Contamination of water sources by pesticides is one of the most critical environmental problems. The present work is designed to address the occurrence of 67 pesticides in the Lebanese waters. Chemical analysis was performed by a solid-phase extraction followed by a gas chromatography-mass spectrometry using programmed temperature vaporization injection. In drinking water and groundwater samples, organochlorine and organophosphate pesticides were frequently detected with a maximal sum concentration of up to 31.8 ng.L⁻¹. High pesticide eco-toxicological risk was noticed in many surface waters, while this risk was driven mainly by diazinon, chlorpyrifos, fenprothrin and bifenthrin insecticides.

Keywords: Pesticides- Water systems- Contamination- Lebanon

1- Introduction

Pollution of natural waters by chemicals is a major global problem provoked by a massive use of synthetic substances in different application areas such as industry, agriculture and municipal activities. Hence assessing water quality has become a necessity in almost all parts of the world especially in regions with limited water resources but increasing demand (Richardson 2007; Schwarzenbach et al. 2006).

Pesticides are particularly important pollutants among organic compounds as a result of their common use, persistence in the environment and toxicity (Chatterjee et al. 2011; Dongyun et al. 2006). They enter the water systems via multiple pathways, e.g. drainage of agricultural lands, permeation through soil and wastewater. Atmospheric precipitation is an important route of transport resulting in pesticide contamination of water reservoirs remote from agricultural areas (Blanchouda et al. 2007; Huber et al. 2000). The widespread contamination of the aquatic environment by pesticides has become a public concern, since it may have largely unknown long-term effects on aquatic life and on human health (Richardson 2007; Schwarzenbach et al. 2006). Consequently, a number of papers have been published confirming the presence of pesticides in surface water, drinking water, groundwater, rainwater and in water from Polar Regions (Bidleman et al. 1993; Díaz et al. 2009; Golfinoopoulos et al. 2003; Lode et al. 1995; Thacker et al. 2008).

In Lebanon, pollution is one of the key obstacles of the water sector. Urbanization and economic growth resulted in the past decades in a rapid deterioration of water quality due to lack of rigorous and effective environmental regulations. In this context, a few studies indicated varying levels of metal contamination in sediments (Korfali and Davies 2003) and microbiological pollution (Jurdi 1992; Jurdi et al. 2001, 2002) leading to a gradual deterioration of water quality. Some of the toxic compounds found were related to chemical fertilizers as well as pesticide application. However, information on the pesticide contamination of Lebanese drinking-water sources, which would help to advert potential human health risks, is largely lacking. Pesticides most commonly used in Lebanon include organophosphates, pyrethroids, biperidyl derivatives and dithiocarbamates (Geahchan and Abi Zeid Daou 1995).

Although the ministry of agriculture has officially forbidden some pesticides in 1992, these substances are still available by illegal means and used regardless of human health and ecological risks (Trabulsi 1991; Abou Fakhr et al. 1995).

The main objective of this study was to present for the first time a general overview of the occurrence of different pesticides in various water sources in Lebanon. A monitoring plan was designed to evaluate the levels of 67 pesticides, from different chemical classes, in wide spectra of water samples including groundwater, drinking water, surface water and rainwater collected from different regions. The impact of the detected pesticides in surface waters was assessed in terms of ecotoxicological significance following the toxic unit approach (TU).

2- Materials and Methods

Drinking water samples were collected between December 2010 and December 2011 from the major cities in Lebanon including Tripoli, Akkar, Beirut, Jounieh, Bekaa, Chouf, Sayda and Nabatieh. The samples included water provided by regional water authorities and filtered bottled water. Groundwater samples were collected five times during the period between November 2010 and November 2011. Groundwater sampling sites were chosen from across the country: north Lebanon (Denniyeh), East Bekaa (Terbol) and South Lebanon (Abbassieh). Surface water samples were collected between March 2011 and March 2012 from five surface water sampling points located in: Litani River, Orontes River and Qaraoun Lake. Rainwater samples were collected at one monitoring site on the rooftop of the Lebanese Atomic Energy Commission Building in South Beirut, capital of Lebanon. The rainwater was accumulated when the interval between the precipitation event and the next one was less than 3 days, and the volume of rainwater sample from each sampling event was not less than 500 mL. We collected 13 rainwater samples ranged from 500 to 3,000 mL from December 2010 to March 2011. The map in Fig. 1 shows the locations for different types of water samples.

All water samples were collected in duplicates in 2.5 L dark glass bottles. Samples were filtered immediately through a Whatman GF/F filter (0.7 μm porosity) previously heated at 450 °C. Subsequently, filtered samples were stored at 4 °C until analysis. The surrogate standard (PCB52, purity of 99 %, Dr. Ehrenstorfer, Germany) was added to each water sample before extraction at a fixed concentration of 50 ng.L^{-1} . Pesticides were preconcentrated from all water samples by solid phase extraction using Chromabond C18 cartridges (Machery Nagel, Germany) according to the procedure described in our previous paper (Kouzayha et al. 2012). PCB 153 (purity of 97.5 %, Dr. Ehrenstorfer, Germany) was used as an internal standard added at the end of the extraction procedure. The

performance characteristics of the applied method in terms of accuracy and precision were acceptable according to the common laboratory method validation criteria for analysis of pesticide residues at trace levels (European Commission EC 2010). Pesticides recoveries were higher than 60 % and their relative standard deviations were within 30 %.

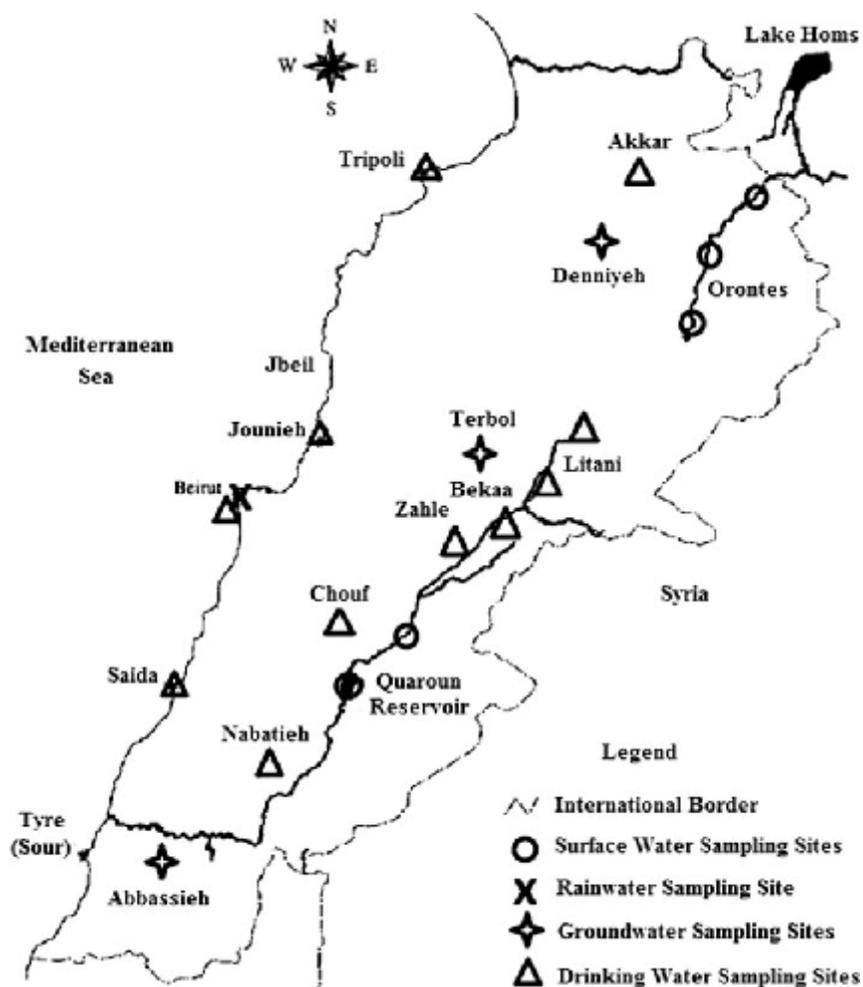
The analysis of pesticides was done using gas chromatography (GC) with mass spectrometry detector (MS). The system consisted of an Agilent 7890A GC/5975C MS equipped with an Agilent 7693A, a multi-mode inlet (MMI) and a capillary column HP-5MS (30 m, 0.25 mm i.d., 0.25 μm , Agilent J & W GC columns). Injector temperature was set at 70 °C and a volume of 5 μL of each sample was injected in programmed temperature vaporization (PTV) mode at injection speed of 35 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Analysis was performed in the selected ion monitoring mode (SIM) based on the use of one target and two or three qualifier ions (Kouzayha et al. 2012). Target and qualifier abundances were determined by injection of individual pesticide standards under the same chromatographic conditions in full-scan mode with the mass/charge ratio ranging from m/z 50 to 550. Pesticides were identified according to the retention times, the target and qualifier ions, and the qualifier to target abundance ratios. Limits of quantification (LOQ) were between 0.1 and 2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$.

The investigated pesticides included 67 compounds from various chemical classes (including organochlorines, organophosphates, carbamates, pyrethroids, triazines, pyrimidines azoles and triazoles) used as insecticides, herbicides and fungicides. The pesticides chosen for this study were selected based on their use, toxicity, transport potential and persistence. The target pesticide quantification was based on peak area ratio of the target ion divided by the internal standard (PCB 153). Surrogate standard (PCB 52) recoveries were calculated to monitor the performance of the analytical process. The analytical quality control included the analysis of duplicate samples and spiked laboratory water sample. Instrumental and procedural blanks were analyzed constantly to check for cross-contamination and analytical interferences, and the blank values were deducted from the results.

The potential ecotoxicological impact of the measured pesticides on aquatic organisms in surface waters was assessed by applying a recently developed index: the Short-term Pesticide Risk Index for the Surface Water System (PRISW-1) proposed by Finizio et al. (2001).

The pesticides concentrations in each sample and their overall toxicity (EC₅₀ and LC₅₀) for three aquatic organisms (algae, Daphnia and fish) were combined by using the Toxic unit (TU) approach. The Toxicological Exposure Ratios (TERs) were evaluated and the PRISW-1 index for each water sample was assessed. The environmental risks caused by the pesticides present in the samples were classified, according to the resulting PRISW-1 values, into negligible (PRISW-1 < 5), low (5 < PRISW-1 < 15), medium (15 < PRISW-1 < 40), high (40 < PRISW-1 < 80), and very high (PRISW-1 > 80). The PRISW-1 calculation method is detailed in Finizio et al. (2001).

Figure 1: Map of Lebanon showing the sampling sites for surface water, groundwater, drinking water, and rainwater



3- Results and Discussion

Of these 67 pesticides that have been investigated, only 28 pesticides were detected in some or all of the samples analyzed. The average and ranges of concentration determined for each individual pesticide in the various water samples, and the methods' LOQ for each compound are given in Table 1.

As it can be seen, the most frequently detected pesticides in groundwater and drinking water samples were diazinon (organophosphate insecticide and acaricide), DDE and DDD (degradation products of DDT organochlorine insecticide), hexachlorobenzene (fungicide), aldrin, dieldrin and tetradifon (organochlorines insecticides and acaricides) quantified at low levels ($<5 \text{ ng.L}^{-1}$ for each compound except for diazinon). The frequently detected organochlorine pesticides are classified as persistent organic pollutants (POPs) and they have been prohibited to be used in Lebanon since 1992. The organochlorines are of particular concern since they have a tendency to bioaccumulate in the organs and may exert many toxic effects on human health (Shar-maa et al. 2009). The maximum individual concentrations observed in drinking water samples were 15.3 ng.L^{-1} for diazinon insecticide, 12.3 ng.L^{-1} for kresoxim-methyl fungicide and 5.7 ng.L^{-1} for procymidone

fungicide. The total pesticides concentration measured in each of the drinking water samples ranged between 1.7 and 31.8 ng.L⁻¹, while it was below 10 ng.L⁻¹ in half of the analyzed samples. These levels are lower than the maximum admissible concentrations for drinking water stated by the European commission for each individual pesticide (100 ng.L⁻¹) and for the sum of pesticides (500 ng.L⁻¹) (EU 1998). For groundwater samples, the highest individual concentration was recorded for Metalaxyl. Monitoring data revealed its presence at variable levels in samples collected from Terbol, Bekaa with a maximum of 14.5 ng.L⁻¹ in November 2010. This compound, mainly used as systemic fungicide, is moderately stable under normal environmental conditions (with a half-life of 400 days) and mobile at the same time. It is used on many food and feed crops, and on non-food, residential and greenhouse crops such as tobacco, ornamental plants, trees, shrubs and vines, and lawns and turf. Metalaxyl tendency to leach from soils was demonstrated with a potential to reach groundwater where it has been detected in five states in the US at levels up to 3 ng.L⁻¹ (US-EPA 1994).

In surface water samples collected from the Litani river and the lake of Quaroun, the maximum individual pesticide concentrations were measured for fenprothrin insecticide (220.1 ng.L⁻¹), chlorpropham herbicide (34.6 ng.L⁻¹) and bifenthrin insecticide (33.7 ng.L⁻¹). In addition, eight insecticides, lindane, endosulfan sulfate, chlorpyrifos, diazinon, methoxychlor, tetradifon, DDE and DDD, two herbicides, alachlor and pendimethalin, one acaricide, bromopropylate and one fungicide, procymidone, were also detected throughout the 12-month monitoring period with an individual concentration of up to 10 ng.L⁻¹. Some of the detected pesticides are included in the US-EPA and the European priority pollutant lists (EU 2001; US-EPA 1995), and the levels found are not far from the acceptable limits for surface waters or the environmental quality standards adopted by the European Commission (EU 2008). The analysis of surface waters shows that pesticide concentrations follow seasonal patterns that results from the timing of agricultural activities and pesticide applications in addition to the runoff conditions.

The major inputs of pesticides occurred in spring and summer seasons after their application and the highest concentrations were recorded in May and June. In Orontes river samples, only diazinon was detected and quantified at a level up to 8.9 ng.L⁻¹. Other pesticides like hexachlorobenzene, methoxychlor, DDE, fenprothrin, bifenthrin, bromopropylate, procymidone and tetradifon were detected but not quantified due to their low levels.

Table 1: Averages and concentration ranges determined for each individual pesticide in the various water samples sources and the method LOQ.

Pesticide	LOQ (ng.L ⁻¹)	Drinking water		Ground water (ng.L ⁻¹)		Surface water (ng.L ⁻¹)				Rain water (ng.L ⁻¹)	
						(Litani River and Quaroun Lake)		(Orontes River)			
		Av	Range	Av	Range	Av	Range	Av	Range	Av	Range
Alachlor (H)	0.7					1.8	nd-5.8				
Aldrin (I)	0.1	0.6	nd-1.1	0.4	nd-0.7						
Bifenthrin (I)	0.1	0.1	nd-0.9			5.2	nd-33.7		< LOQ		
Bromophos-ethyl	0.1	0.3	nd-1.4								
Bromopropylate	0.1					0.6	nd-1.5		< LOQ	0.4	nd-3.3
Cadusafos (I, N)	0.1	0.6	nd-3.6	0.5	nd-1.5						
Chlorpropham (H)	1.0					12.4	nd-34.6				
Chlorpyrifos (I)	2.0					3.2	nd-7.1			4.0	nd-13.8
Cyprodinil (F)	0.1									0.2	nd-1.7
DDD (I)	0.5	0.8	nd-1.2	1.6	0.9-2.2	1	nd-3.4				
DDE (I)	0.5	1.2	nd-3.3	1.1	0.7-1.3	1.1	nd-2.7		< LOQ		
Diazinon (I,A)	1.0	4.2	nd-15.3	2.2	1.7-2.4	7.49	2.8-9.7	4.1	1.2-8.9	15.8	1.8-61.8
Dichlorovos (A)	1									1.9	nd-19.6
Dieldrin (I)	0.5	0.7	nd-1.3	0.6	nd-1.5						
Endosulfan sulfate	0.5					5.3	nd-9.2				
Fenpropathrin (I)	0.5					40.6	nd-220.1		< LOQ	0.65	nd-6.1
Hexachlorobenzene	0.1	1.7	nd-4.5	1.5	1.2-1.6				< LOQ	0.5	nd-2.5
Kresoxim-methyl	0.5	1.7	nd-12.3								
Lindane (I)	0.5					7.8	nd-9.5				
Metalaxyl (F)	1.0			4.8	nd-14.5						
Methoxychlor (I)	0.8					1.8	nd-4.7		< LOQ	3.4	nd-6.4
Pendimethalin (H)	1.0					7.3	nd-9.7				
Procymidone (F)	0.5	1.6	nd-5.7			2.5	nd-6.0		< LOQ	0.7	nd-2.9
Pyrimethanil (F)	0.1									0.5	nd-4.5
Quintozene (F)	0.1	0.5	nd-1.5								
Tecnazene (F)	0.1	0.5	nd-1.7	0.4	0.3-0.7						
Tetradifon (A)	0.1	1.3	nd-4.4	0.2	nd-0.5	6.6	nd-8.6		< LOQ	0.8	nd-8.3
Trifluralin (H)	0.1	0.3	nd-1.5	0.3	0.2-0.4						

A acaricide, F fungicide, H herbicide, I insecticides, N nematocide, nd not detected, < LOQ detected but not quantified

To assess the potential effect of pesticides on aquatic life, both exposure (i.e., concentrations) and harmful effects on aquatic organisms must be jointly considered. Insecticides may be present at low concentrations, but because of their high toxicity they can be more relevant than high concentration of e.g. herbicides. TUs for each sample and standard test organism (algae, Daphnia and fish) were calculated from the concentrations of the pesticides measured in the samples and their toxicity (EC50 or LC50) towards the corresponding organisms. Their average and precision for all surface water samples against three aquatic organisms (algae, Daphnia and fish) are shown in Fig. 2. As it can be seen, the expected toxicity in algae is negligible for all samples as compared to that calculated for Daphnia and fish.

The Short-term Pesticide Risk Index for the Surface Water System (PRISW-1), which considers the pesticides toxicity for three representative non-target aquatic organisms, is

displayed in Fig. 3. There wasn't any sample that fell into the negligible risk category. Low to medium pesticide risk, which would mean a potential moderate alteration of the aquatic biotic communities (Travisi et al. 2004), was found in surface water samples collected from the Orontes River.

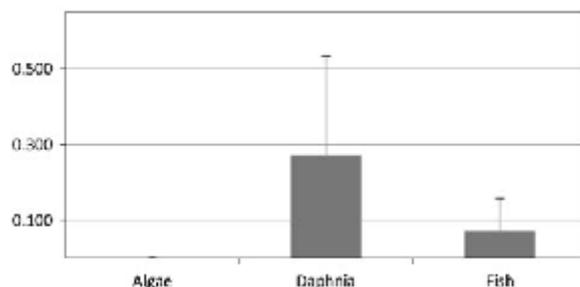


Figure 2: Average and standard deviation of TUs calculated for Fish, Daphnia and algae in surface waters

However, high pesticide risk was noticed in all water samples collected from the Litani River and the lake of Quaroun irrespective of the season. The high risk affects the most sensitive species of fishes and invertebrates potentially reducing the community productivity (Travisi et al. 2004). The percentage of contribution of each pesticide to the overall toxicity of the water sample (sum of the TUs calculated for all pesticides) was evaluated and the major contributors were diazinon insecticide in Orontes river samples, chlorpyrifos, fenpro- pathrin and bifenthrin insecticides in the Litani River and the lake of Quaroun.

Concerning pesticides levels in rainwater samples collected in Beirut between December 2010 and March 2011, diazinon was the most frequently detected pesticide and the frequency of detection was higher than 90 % in this study. The highest concentration of diazinon in rainwater, 61.8 ng.L^{-1} , was found in December 2010. This value was lower than data provided by Suzuki et al. (2003) in Uts- unomiya, eastern Japan, where the maximum concentration of diazinon detected was 324 ng.L^{-1} . The occurrence of diazinon in rainwater at high levels might be related to the amount of insecticides, in particular diazinon, used indoor to control cockroaches, ants, silverfish, fleas and other insects in residential buildings and outdoors on a large scale by the municipality of Beirut. Hexachlorobenzene was the second most frequently detected pesticide (75 %) in rainwater samples. The highest concentration recorded was 2.5 ng.L^{-1} in December 2010. Hexachlorobenzene was also detected in rainwater in different regions around the world at very low concentrations ($0.1\text{--}4.5 \text{ ng.L}^{-1}$) (Chevreuil et al. 1996). Its presence in rainwater could be traced to waste incinerators due to incomplete combustion (ATSDR 1998). Few other pesticides were detected occasionally at variable levels in rainwater samples like dichlorovos (19.6 ng.L^{-1} in January 2011), chlorpyrifos (13.8 ng.L^{-1} in February 2011), methoxychlor, fenpropathrin, cyprodinil, pyrimethanil, bromopropylate, procymidone and tetradifon (levels $< 10 \text{ ng.L}^{-1}$ for each compound). The total pesticides concentrations did not exceed the 100 ng.L^{-1} for all rainwater samples. In comparison with pesticide concentrations measured in rain- water from Norway, Italy, Germany, France, Poland and Switzerland with up to a few ng.L^{-1} , the present study indicated relatively low concentration (Chevreuil et al. 1996; Lode et al. 1995; Millet et al. 1997). Some eventual traces of pesticides which were found could also be a result of atmospheric transport of pollutants over a long distance contaminating rather remote areas such as Antarctica (Bidleman et al. 1993) or the Arctic environment (Chernyak et al. 1996).

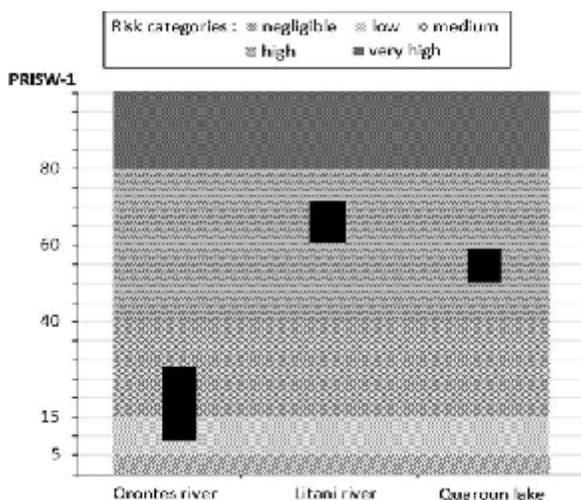


Figure 3: PRISW-1 index values for the analyzed surface water samples

4- Conclusion

Contamination of waters by pesticides is of high concern for water authorities and the public due to the growing evidence of their deleterious effects on human health and aquatic life. In this context, this study reported the occurrence of 28 pesticides, from the most widely used pesticides in Lebanon, at variable levels in water samples from different sources including drinking water, ground water, surface water and rainwater. The data urge for the development of a long-term monitoring plan for the evaluation of the evolution of the pesticides and their concentrations in our aquatic systems and understand their seasonal and spatial trends. Although most of the detected pesticides are present at low concentrations and fulfill the environmental quality standards, they may pose a risk for aquatic ecosystems.

Acknowledgments The authors would like to thank the Lebanese National Council for Scientific Research CNRSL, the Lebanese Atomic Energy Commission LAEC, the Lebanese University UL and Agence Universitaire de la Francophonie AUF for the financial and technical support.

5- References

- Abou Fakhr I, Abou Jaoudeh Y, Asta J (1995) Usage des pesticides au Liban. Ministry of Agriculture Report, Beirut
- ATSDR (1998) Toxicological profile for 1,4-dichlorobenzene (update). US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA
- Bidleman T, Walla MD, Roura R, Carr E, Schmidt S (1993) Organochlorine pesticides in the atmosphere of the Southern Ocean and Antarctica. *Mar Pollut Bull* 26:258–262
- Blanchouda H, Moreau-Guigona E, Farrugiab F, Chevreuila M, Mouchelb JM (2007) Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed. *Sci Total Environ* 375:168–179
- Chatterjee S, Basak P, Chaklader M, Das P, Pereira JA, Chaudhuri S, Law S (2011) Pesticide induced marrow toxicity and effects on marrow cell population and on hematopoietic stroma. *Exp Toxicol Pathol*. Available online 15 October 2011. doi:[10.1016/j.etp.2011.09.002](https://doi.org/10.1016/j.etp.2011.09.002)
- Chernyak SM, Rice CP, McConnell LL (1996) Evidence of currently- used pesticides in air, ice, fog, seawater and surface microlayer in the Bering and Chukchi Seas. *Mar Pollut Bull* 32:410–419
- Chevreuil M, Garmoumac M, Teila MJ, Chesterikoffa A (1996) Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area. *Sci Total Environ* 182:25–37
- Díaz G, Ortiz R, Schettino B, Vega S, Gutiérrez R (2009) Organochlorine pesticides residues in bottled drinking water from Mexico City. *Bull Environ Contam Toxicol* 82:701–704
- Dongyun Y, Xin J, Guifen Y, Zhenhua Z, Yongrong B, Fang W (2006) Quantitative structure–toxicity relationships of organo- phosphorous pesticides to fish (*Cyprinus carpio*). *Chemosphere* 63(5):744–750
- European Commission (EC) (2010) SANCO/825/00 rev. 8.1 Guid- ance document on pesticide residue analytical methods on 16/11/2010 http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resources/guide_doc_825-00_rev7_en.pdf
- European Union (EU) (1998) Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption
- European Union (EU) (2001) Decision 2455/2001/EC establishing a list of priority substances in the field of water policy. *Official Journal of the European Communities*. L 331, 15.12.2001
- European Union EU (2008) Directive 2008/105/EC of European Parliament and Council on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/419/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC, OJ L348, pp 84–97, 24.12.2008
- Finizio A, Calliera M, Vighi M (2001) Rating systems for pesticide risk classification on different ecosystems. *Ecotoxicol Environ Saf* 49:262–274
- Geahchan A, Abi Zeid Daou A (1995) Photosanitary products repertory. APL, Beirut
- Golfinopoulos S, Nikolaou A, Kostopoulou M, Xilourgidis N, Vagi M, Lekkas D (2003) Organochlorine pesticides in the surface waters of Northern Greece. *Chemosphere* 50(4):507–516
- Huber A, Bach M, Frede HG (2000) Pollution of surface waters with pesticides in

- Germany: modeling non-point source inputs. *Agric Ecosyst Environ* 80(3):191–204
- Jurdi M (1992) A national study of the quality of potable water in Lebanon. In: Proceedings of the National Workshop of the Status of Water in Lebanon. United Nations International Children's Emergency Fund (UNICEF), Beirut, Lebanon, pp 145–173 (in Arabic)
- Jurdi M, Korfali SI, Karahagopian Y, Davies B (2001) A prototype study for the management of surface water resources. *Water Policy* 3:41–46
- Jurdi M, Korfali S, Karahagopian Y, Davies B (2002) Evaluation of water quality of the Qaraaoun Reservoir, Lebanon: suitability for multipurpose usage. *Environ Monit Assess* 77:11–30
- Korfali SI, Davies BE (2003) A comparison of metals in sediments and water in the River Nahr-Ibrahim, Lebanon: 1996 and 1999. *Environ Geochem Health* 25(1):41–50
- Kouzayha A, Rabaa AR, Al Iskandarani M, Beh D, Budzinski H, Jaber F (2012) Multi-residue method for determination of 67 pesticides in water samples using solid-phase extraction with centrifugation and gas chromatography–mass spectrometry.
- Lode O, Eklo OM, Holen B, Svensen A, Johnsen AM (1995) Pesticides in precipitation in Norway. *Sci Total Environ* 160(161):421–431
- Millet M, Wortham H, Sanusi A, Mirabel P (1997) Atmospheric contamination by pesticides: determination in the liquid, gaseous and particulate phases. *Environ Sci Pollut Res* 3:172–180
- Richardson SD (2007) Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Anal Chem* 79:4295–4324
- Schwarzenbach RP, Escher BI, Fenner K, Hofstetter TB, Johnson CA, von Gunten U, Wehrli B (2006) The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science* 313:1072–1077
- Sharma CM, Rosselanda BO, Almvik M, Eklob OM (2009) Bioaccumulation of organochlorine pollutants in the fish community in Lake Årungen, Norway. *Environ Pollut* 157(8–9):2452–2458
- Suzuki S, Otani T, Iwasaki S, Ito K, Omura H, Tanaka Y (2003) Monitoring of 15 pesticides in rainwater in Utsunomiya, Eastern Japan, 1999–2000. *J Pestic Sci* 28:1–7
- Thacker N, Bassin J, Deshpande V, Devotta S (2008) Trends of organochlorine pesticides in drinking water supplies. *Environ Monit Assess* 137:295–299
- Trabulsi A (1991) Pollution des aliments et cultures traitées par les pesticides. In: Conference de L'homme et de l'Environnement, Beirut
- Travisi CM, Nijkamp P, Vighi M, Giacomelli P (2004). Managing pesticide risks for non-target ecosystems with pesticide risk indicators: a multicriteria approach. Tinbergen Institute, Amsterdam, TI 2004-009/3
- United States Environmental Protection Agency (US-EPA) (1994) Metalaxyl. Prevention, pesticides and toxic substances (7508 W). EPA-738-F-94-013
- United States Environmental Protection Agency US-EPA (1995) Appendix A to 40 CFR, Part 423–126 Priority Pollutants.
<http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/pollutants.cfm>. Accessed 02 Dec 2012
- Zhao YY, Pei YS (2012) Risk evaluation of groundwater pollution by pesticides in China: a short review. *Procedia Environ Sci* 13:1739–1747

V-Publication n°5 : Etude de la contamination en pesticides dans les eaux de surface libanaise en utilisant l'approche de l'échantillonnage actif et passif « POCIS »

Monitoring of 45 pesticides in Lebanese surface water using polar organic chemical integrative sampler (POCIS)

Al Ashi Aisha^{a,b,c}, Mokh Samia^b, Hneine Wael^a, Dévier Marie-Hélène^c, Budzinski Hélène^c, Jaber Farouk^{*a,b}

^aLebanese University - Faculty of Sciences I - Laboratory of Analysis of Organic Compounds (509) - Hadath, Beirut, Lebanon.

^bNational Council for Scientific Research CNRS - Lebanese Atomic Energy Commission LAEC - Laboratory for Analysis of Organic Compound (LAOC)- B. P. 11- 8281- Riad El Solh 1107 2260 Beirut, Lebanon.

^c Univ. Bordeaux - CNRS, EPOC (UMR 5805), LPTC Team, 351 cours de la Libération, F-33400 Talence, France.

Abstract

The aim of this study is to assess the dissolved concentration of 45 pesticides in the surface waters of the Lebanese Republic using POCIS. All of the sampling sites are located in the major agricultural land areas in Lebanon. POCIS (n=3) were deployed at Ibrahim River, Qaraoun Lake and Hasbani River for a duration of 14 days. The total concentration of pesticides ranged from not detected (nd) to 137.66 ng.L⁻¹. Chlorpyrifos, DDE-pp, diazinon and fenprothrin were the most abundant compounds. Qaraoun Lake and Hasbani River are found most polluted than Ibrahim River, they receive large amount of waste water derived from near agricultural lands and had a low dilution factor. The aqueous average concentration of the target compounds are estimated using sampling rates obtained from literature. Comparison between TWA concentrations using POCIS and spot sampling is presented. Results showed that POCIS TWA concentrations are in agreement with spot sampling concentrations for Ibrahim and Hasbani Rivers. Indeed, the toxicity of the major detected pesticides on three representative aquatic species (*Daphnia magna*, *Scenedesmus quadricauda* and *Oncorhynchus mykiss*) is also reported.

Keywords: Pesticides, POCIS, Water systems, Contamination, aquatic organisms, Lebanon

* Corresponding author

E-mail address: fjaber@cnrs.edu.lb (Farouk Jaber). Tel.: +96 11 45 08 11 ; fax : +96 11 45 08 10.

1- Introduction

Water is one of Lebanon's most precious resources (UNEP 2001). Although known as a water rich country compared to all surrounded countries in the region with total water area equal to 170 km², recent assessments of water availability have shown that Lebanon will soon be facing water deficits (ESCWA 2010). According to the water market middle east Aquastat (FAO 2014), the portion of renewable water resources per person is actually below the limited average recognized universally (1000 m³) and this share will be decreased in the upcoming years to reach 839 m³ in 2015, up from 926 m³ in 2009. This water deficit is due to the limited renewable resources available predicted in 2011 as 4.5 km³, the combined natural conditions and climate changes, the water pollution and the significant increase in consumption in different sectors including residential, touristic, industrial, and agricultural.

In Lebanon, in addition to the lack in water resources, their pollution represents recently one of the world's wide concerns. According to the Lebanese ministry of energy and water, the main reason of natural water pollution is due to the low efficiency of the sewerage networks where the production of treated water doesn't exceed 8% of the total used water (Central Intelligence Agency 2014). This low coverage is responsible of 70% of pollution of the natural water resources (Central Intelligence Agency 2014). On the other hand, the deforestation, the soil erosion, the desertification, the air pollution from vehicular traffic, the burning of industrial wastes, the pollution of coastal waters from raw sewage and oil spills and the arbitrary use of fertilizers and pesticides in agriculture are also water pollution reasons to be considered.

Among all of these sectors, the agricultural sector is actually the largest user of water (61%) comparing to domestic (30%) and industrial sector (9%), hence, the need to study the real impact of this sector on water pollution (FAO 2009).

In Lebanon, agricultural growth has been observed since 1996 until 2011, and this is due to the excessive use of pesticides (5.5 kg/Ha according to ESCWA 2007). Polar pesticides and especially the insecticide class are mainly use in Lebanese agriculture (Ministry of agriculture 2012). However, it is estimated that less than 0.1% of pesticides applied to crops reach their target, the rest invades the environment, contaminates the air, soil to end up in water, where they can affect non targeted organisms (Arias-Estévez et al. 2008). This continuous release of pesticides, in water degrades its quality and many potential ecological and human health impacts have been observed. Therefore, in response to the challenges facing the water sector, monitoring programs are recommended in order to conserve the residual water quality in the Lebanese area.

Traditionally, monitoring programs rely on active sampling method. However, specific passive samplers have been developed as new alternative approach to active sampling (Alvarez et al., 2007). Polar Organic Chemical Integrative Sampler "POCIS" is the passive sampler mainly used for the monitoring of hydrophilic compounds with partition coefficient octanol-water ($\log K_{ow}$) less than 4 in surface and ground waters (Alvarez 2004; Morin et al. 2012; Alvarez 2013). In this study, referring to $\log K_{ow}$ values, 70 % of investigated pesticides are hydrophilic and could be then sampled with POCIS. POCIS provide Time Weighted Average (TWA) concentrations of the dissolved pesticides in water (Huckins 2006; Bueno et al. 2009; Alvarez 2013) and able to concentrate trace hydrophilic contaminants in-situ. The use of passive sampler for monitoring contaminants in aquatic environment is simpler and more practical than the use of aquatic organisms (Kot et al. 2000; Alvarez 2004; Vrana et al. 2005b; Fedorova et al. 2014). However, the use of POCIS in environmental field requires its prior laboratory calibration to determine the specific-compound sampling rate value (R_s), representing the water deperated volume per time unit used then to calculate TWA concentrations (Morin et al. 2012). Though developed to monitor contaminants, the POCIS technique is also relevant from an ecotoxicological perspective, as it may be coupled with toxicity assays (Tapie et al. 2011; Harman et al. 2012; Creusot et al. 2013; Bayen et al. 2014). However, R_s values generated from laboratory calibrations are affected by environmental variables and need to be corrected before their use in determining TWA concentrations. This correction is done by the introduction of the performance reference compound (PRC) approach. It consists on the introduction of PRC into the receiving phase prior to deployment in order to determine its dissipation rate. During exposure, an isotropic exchange is assumed governing the accumulation. Therefore, the accumulation of the compounds of interest in the receiving phase of the sampler is considered related to the PRC dissipation (Booij et al. 1998).

To raise public awareness on the importance of water and its conservation to meet the needs of the country, it is necessary to assess the occurrence of pesticides in surface water. In this context, we are interested to proceed in the monitoring of pesticides in water systems by the use of POCIS beside active sampling method (Kouzayha et al. 2013). The applicability of a commercial POCIS to monitor 45 pesticides in water is discussed. Since the level of pesticides contamination differs significantly between Lebanese geographical areas, three representative sites in three different major Lebanese agricultural regions are studied (2 rivers and 1 lake). Eventually, a comparison between TWA and spot sample concentrations to further assess the performances of POCIS in the field is evaluated. The risk of most detected pesticides on some aquatic organisms is also evaluated.

2- Materials and methods

2.1- Materials and chemicals

All pesticide analytical standards (purity=90%) included in this study were purchased by Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany), Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany), Fluka (Germany) and Supelco (Germany). Individual stock solutions of pesticides (1000 mg.L^{-1}) were prepared in methanol and stored in the dark at $-4 \text{ }^{\circ}\text{C}$. The triphenylphosphate (TPP), polychlorobiphenyl (PCB153) used as internal standards, the deuterated labeled compounds atrazine-d5 (ATR-d5) used as surrogated standard and the deisopropyl atrazine-d5 (DIA-d5) used as PRC (purity=98%) were obtained from Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). Methanol (MeOH), dichloromethane (DCM) (HPLC grade) and acetonitrile (CAN) (LC/MS grade) were supplied by Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). Water used for LC-MS/MS analysis and experimental processes was generated by a Millipore ultrapure water system with a specific resistance of $18.2 \text{ M}\Omega.\text{cm}^{-1}$ (Barnstead easy pure II, Thermo scientific, USA). Ammonium formate (purity=98%) was obtained from England, BDH laboratories. Pesticides properties are reported in Table 1.

The POCIS with pharmaceutical configuration was built using Oasis® HLB bulk sorbent (average particle diameter: $60 \text{ }\mu\text{m}$) and polyethersulfone (PES) SUPOR 100 membranes ($0.1 \text{ }\mu\text{m}$, 90 mm diameter) purchased from Waters (Mildford, MA, USA) and PALL (Saint-Germain-en-Laye, France), respectively. The fortification of Oasis HLB phase with PRC DIA-d5 was done using a BÜCHI Rotavap instrument (Switzerland). Oasis® HLB cartridges (divinylbenzene/N-vinylpyrrolidone copolymer, 60 mg and 3 cm^3) were purchased from Waters (Mildford, MA, USA). Empty glass polypropylene Solid-Phase Extraction (SPE) tubes (6 mL) with polyethylene frits ($20 \text{ }\mu\text{m}$ porosity) were purchased from Supelco (Saint-Quentin Fallavier, France). GF/F glass-fiber filters (0.7 mm pore size) were obtained from Whatman (Maidstone, England).

Table 1: Physico-chemical parameters of 45 selected pesticides in this study

	Class	Chemical class	CAS RN	Log ₁ K _{ow}		Class	Chemical class	CAS RN	Log ₁ K _{ow}
Alachlor	Herbicide	Chloroacetamid	15972-60-8	3.09	Malathion	Insecticide	OP	121-75-5	2.75
Atrazine	Herbicide	Triazine	1912-24-9	2.7	Mecarbam	Insecticide	OP	2595-54-2	2.29
Azoxystrobin	Fungicide	Strobilurine	131860-33-8	2.5	Mepanipyrim	Fungicide	Pyrimidine	110235-47-7	3.28
Boscalid	Fungicide	Carboxamide	188425-85-6	2.96	Metalaxyl	Fungicide	Phenylamide	57837-19-1	1.65
Bromopropylate	Acaricide	Benzilate	18181-80-1	5.4	Methamidophos	Insecticide	OP	10265-92-6	-0.79
Carbaryl	Insecticide	Carbamate	63-25-2	2.36	Methomyl	Insecticide	Carbamate	16752-77-5	0.09
Carbendazim	Fungicide	Carbamate	10605-21-7	1.48	Methoxychlor	Insecticide	OC	72-43-5	5.83
Carbofuran	Insecticide	Carbamate	1563-66-2	1.8	Parathion	Insecticide	OP	56-38-2	3.83
Chlorfenvinfos	Insecticide	OP	470-90-6	3.8	Penconazole	Fungicide	Triazole	66246-88-6	3.72
Chlorpyrifos	Insecticide	OP	2921-88-2	4.7	Phenthoate	Insecticide	OP	3/7/2597	3.69
Clodinafop-propagyl	Herbicide	APP	105512-06-9	3.9	Phosmet	Insecticide	OP	732-11-6	2.96
DDE-pp	Insecticide	OC	50-29-3	6.91	Pirimicarb	Insecticide	Carbamate	23103-98-2	1.7
Diazinon	Insecticide	OP	333-41-5	3.69	Procymidone	Fungicide	Dicarboximide	32809-16-8	3.3
Dimethoate	Insecticide	OP	60-51-5	0.704	Propyzamide	Fungicide	Benzamide	189278-12-4	5.5
Dimethomorph	Fungicide	Morpholine	110488-70-5	2.68	Pyridaben	Insecticide	Pyridazinone	96489-71-3	6.37
Endosulfanβ	Insecticide	OC	115-29-7	4.75	Quinalphos	Insecticide	OP	13593-03-8	4.44
Ethoprofos	Insecticide	OP	13194-48-4	2.99	Simazine	Herbicide	Triazine	122-34-9	2.3
Fenprothrin	Insecticide	Pyrethroides	39515-41-8	6.04	Tebuconazole	Fungicide	Triazole	107534-96-3	3.7
Flusilazole	Fungicide	Triazole	85509-19-9	3.87	Thiamethoxam	Insecticide	Neocotinoid	153719-23-4	-0.13
Heptachlor	Insecticide	OC	76-44-8	5.44	Triadimenol	Fungicide	Triazole	55219-65-3	3.18
Hexachlorobenzene	Fungicide	OC	118-74-1	3.93	Triazophos	Insecticide	OP	24017-47-8	3.55
Hexaconazole	Fungicide	Triazole	79983-71-4	3.9	Trifluralin	Herbicide	Dinitroaniline	1582-09-8	5.27
Imidachlopride	Insecticide	Neocotinoid	138261-41-3	0.57					

OP: Organophosphorous; OC: Organochlorine; APP: Aryloxyphenoxypropionate; DDE-pp: Dichlorodiphenylethane (metabolite of DDT)

2.2- Sampling site description

In this study three sites were considered the most representative of three major agricultural regions in Lebanon (Bekaa, South and Mount Lebanon) (Fig.1). The first sampling area is located in Mount Lebanon, in the estuary of the Ibrahim River. It is one of the main rivers representing 9% of the total mass of Water Rivers in Lebanon (Fitzpatrick et al. 2001). Its estuary is located in the Mediterranean, 20 km north of the capital Beirut. The average annual rainfall varies between 900 and 1400 mm, and increases with altitude (ElAmil et Oudwane 2000). Two main sources of the river maintain the flow of water throughout the year: the source of Afqa (1200 m) and the source of Rouaïs (1300 m). These source flows are $0.75 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and $0.4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ in summer respectively (Fitzpatrick et al. 2001). Several additional streams enrich the flow of the main river (ElAmil et Oudwane 2000; BouSaab et al. 2007). The second sampling area is Qaraoun Lake located in the western Bekaa at 800 meters above sea level and its surface is about 12 km^2 . It is the largest artificial lake in Lebanon established on the dam Qaraoun (Litani) built in 1959. The dam is 110 m long and 61 m high, forming a reservoir that can store up to 220 million m^3 of water which 160 million m^3 are used annually for irrigation and hydropower and 60 million m^3 are stored in the tank for the dry seasons (Jurdi et al. 2001). At present, the use of this water mass is limited to energy production and irrigation of over 8,000 hectares of agricultural land in the Bekaa Valley, and 31 000 hectares of land Farm in the South (and Kinab Elkhoury 2012). Agricultural Runoff is one of the main sources of contamination of the lake because the Bekaa is one of the most agricultural productive regions in Lebanon.

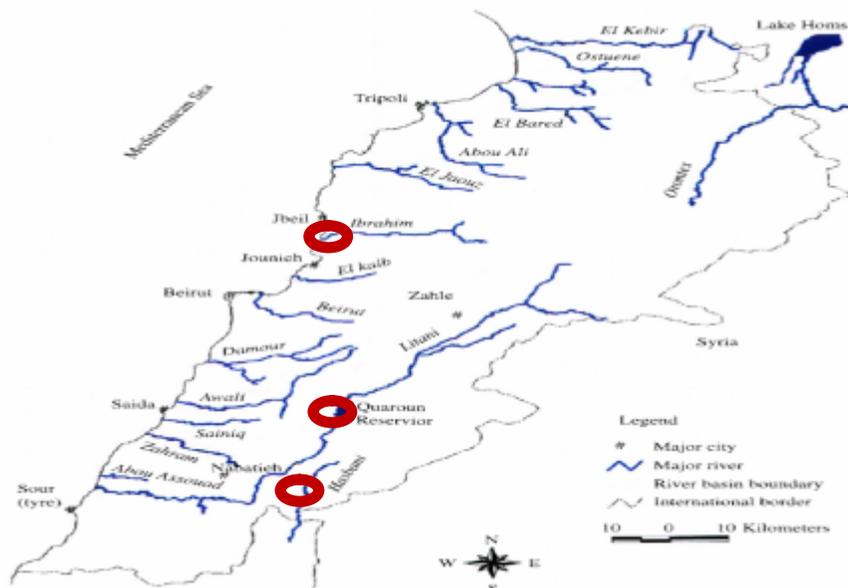


Figure 40: Field study and sampling sites

The third sampling area is at Hasbani River located in the South. It is at 80 m of altitude above the sea, of 65 km in length and a surface area around 600 km². The Hasbani River is a main source of life for Hasbaya city that feeds almost all of its agricultural land. The properties of the different sites of study are illustrated in Table 2.

Table 2: Properties of the three field study sites

Site	River length (km)	Average volume (mm ³ .an ⁻¹)	Average flow (m ³ .s ⁻¹)	Maximum flow (m ³ .s ⁻¹)	Minimum flow (m ³ .s ⁻¹)
Qaraoun	170	167.83	5.38	43.61	0.01
Ibrahim	30	329.16	10.49	79.11	0.25
Hasbani	21	28.66	0.92	14.93	0.02

Source : MOE/UNDP/ECODIT, 2011

2.3- POCIS preparation and extraction procedures

Prior to use, the Oasis HLB sorbent is rinsed three times successively with methanol in an ultrasonic bath and then dried under vacuum for one night under hood. When dried, the sorbent phase is then weighted and fortified with DIA d5 as PRC with a concentration equal to 10 µg per g of sorbent, according to Belles et al. (2014a). After this fortification step, the sorbent is then covered with few mL of MeOH which has been evaporated at its boiling point using Rotavap instrument (Switzerland). When the organic solvent is totally evaporated and the sorbent returned to its initial appearance, the spiked sorbent became then ready to use (Belles et al. 2014a).

For each deployment site, a stainless steel canister housing 3 POCIS (41cm² sampling surface area, 200 mg of Oasis HLB each) is prepared according to established procedures (Alvarez et al. 2014). After field exposure, POCIS and water samples are conserved at -4 °C until extraction step.

2.3.1- Water extraction

Water samples of 500 mL were extracted by Solid Phase Extraction (SPE). Pesticides were extracted from the water using Oasis HLB cartridges (3cc, 60 mg). The HLB cartridges were placed on Visiprep SPE vacuum manifold (Supleco) system and sequentially conditioned with 3 mL MeOH and then 3 mL of ultrapure water. Prior to extraction, water samples were spiked with surrogate standard (50 μL of 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of ATR-d5) and percolated the preconditioned cartridges. The cartridges were dried during 30 min under vacuum and the analytes were eluted with 3 mL of MeOH, 3 mL MeOH/DCM mixture (50:50, v/v) and then 3 mL of DCM.

2.3.2- POCIS extraction

Following the exposure, the POCIS were dismantled and Oasis[®] HLB sorbent was transferred into glass SPE tubes with polyethylene frits. The cartridges were disposed on a Visiprep SPE system and the sorbent was rapidly dried to remove water excess. The internal standard ATR-d5 was added into receiving phase for the extraction recoveries (50 μL of 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Afterwards another polyethylene frit was added on the top of the sorbent. The sorbent was dried for 30 min under vacuum, and cartridges were eluted with successively: 5 mL of MeOH, 5 mL of MeOH and DCM mixture (50:50, v/v), and 5 mL of DCM. Sorbent was dried again and weighted in order to measure the exact mass of sorbent. All results were corrected by using the real mass of sorbent in each exposed sampler. Samples are

The water and POCIS extracts were concentrated to 100 μL using nitrogen flow (N_2) evaporator according to Belles et al. (2014a). 20 ng of the internal standard TPP (1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) was added to the final aliquot before analysis.

2.4- Field application

In this study, POCIS are deployed in triplicate for 14 days in three representative sites, selected in the major agricultural provinces in Lebanon, one on the Ibrahim River (Mount Lebanon), Quaraoun Lake (Bekaa valley) and Hasbani River (South Lebanon) for continuously 12, 6 and 6 months respectively. Each 14 days, three POCIS are deployed in each sampling site and 4 water samples (500 mL) are collected at the deployment and the retrieval period. For each campaign, one POCIS is prepared without being exposed to define the initial amount of PRC (during the exposure, this reference device is kept frozen).

Grab water samples are taken from each site at day 0 and 14, at the time of POCIS deployment and retrieval (n=50 for Ibrahim River, n=26 for each Quaraoun Lake and Hasbani River), and stored in glass bottles kept on ice until arrival at the laboratory.

2.5- Theory and modelling

The calculation of TWA concentrations for each compound is done using the in-situ sampling rate ($R_{s \text{ in-situ}}$) knowing the R_{scalib} value obtained from literature, the elimination rate " k_e " of the PRC in-lab and in-field (Eq.1) (Table 3). R_s are molecule-dependent and are previously determined in microcosms with laboratory experiments (Alvarez 1999; Alvarez et al. 2007; Hernando et al. 2007; Mazzella et al. 2007; Bueno et al. 2009; Bartelt-Hunt et al. 2011; Lissalde et al. 2011; Thomatou et al. 2011; Belles 2012; Charlestra et al. 2012; Morin et al. 2012; Ibrahim et al. 2013a).

In laboratory experiments, the accumulation of analytes through the device sorbent phase should follow linear trend in order to calculate the R_s values. In the present study, POCIS are assumed to be in the linear phase over 14 days. This hypothesis is reported by various studies, a linear regime still occurred after 28 days of exposure for compounds such as atrazine (Bartelt-Hunt et al. 2011; Morin et al. 2013).

$$R_{s \text{ in-situ}} = R_{s \text{ calib}} * (K_{e \text{ DIA d5 in-situ}} / K_{e \text{ DIA d5 calib}}) \quad \text{Eq(1)}$$

Where $k_{e \text{ DIA d5 in-situ}}$ and $k_{e \text{ DIA d5 calib}}$ are the PRC dissipation rate constant in the field and laboratory respectively. $R_{s \text{ in-situ}}$ and $R_{s \text{ calib}}$ are the pollutant sampling rates in the field and in the laboratory respectively. According to this new $R_{s \text{ in-situ}}$ value, so the mean concentration of contaminant in water can be then calculated using the following equation (2):

$$C_w = m_s / (R_{s \text{ in-situ}} * t) \quad \text{Eq(2)}$$

C_w is the water concentration, m_s the adsorbed amount of pollutant, t the exposure period. In this paper, we calculated the $R_{s \text{ in-situ}}$ from $R_{s \text{ calib}}$ obtained by other authors in order to evaluate a rough estimation of the pollutants concentration in water.

2.6- Analysis techniques

In the present study, the limits of quantification (LOQs) are calculated as the lowest concentration of the target chemicals in water that yielded signal-to-noise ratio (S/N) >10.

2.6.1- Liquid chromatography–QLIT- tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) analysis

The analysis method was developed with a 3200 QLIT MS/MS system (Applied Biosystem, Concord, Ontario, Canada) equipped with an electrospray ionization source (ESI) operating in Multiple Reaction Monitoring (MRM) positive mode. The triple quadrupole/ linear ion trap (QqQ LIT) is a hybrid system in which the final quadrupole can operate as conventional mass filter or as linear ion trap. Chromatographic separation of the analysis was carried out using an HPLC system (Agilent series 110) equipped with a reverse phase C-18 analytical column of 250 mm length x 3.0 mm I.D x 5 μm particle size (ZORBAX SB, Agilent Technologies). Compounds were separated using MeOH (mobile phase A) and LC/MS grade water (mobile phase B), both buffered with ammonium formate (3 mM). The flow rate was used was kept constant at 0.5 mL.min⁻¹ and the linear gradient was set as follows: from 45% A (initial conditions) to 90% A in 35 min, after which the mobile phase composition was maintained at 90% for 11.5 min. Finally, the composition was brought back to 45% until the end of the analysis method. The total analysis duration method was about 56 min.

2.6.2- Gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS) analysis

The analysis method was developed with a GC (Agilent Technologies 6890N series) equipped with a Programmed Temperature Vaporization injector (PTV), coupled to an MS system (Agilent Technologies 5975) operating in a Single Ion Monitoring (SIM) mode using quantitative and qualitative ions. The PTV permits the injection of 5 μL which provided an enhancement of sensitivity in the S/N ratios. Chromatographic separation of the analysis was carried out through a capillary column (HP-5MS) of 30 m length x 250 μm I.D x 0.25 μm particle size (Agilent J&W GC columns). The Helium (He) was used as carrier gas with a flow rate kept constant at 1 mL.min⁻¹. The oven temperature gradient of the gas chromatograph was set as follows: from 70 °C (kept constant for 1.57 min) to 160 °C with a ramp about 10 °C.min⁻¹. After 5min, the temperature was set from 160 °C to 240 °C (kept

constant for 17.9 min) with a ramp about $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. The total analysis duration method was about 60.14 min.

3- Results and discussion

3.1- Field exposure

In this study, 45 investigated pesticides are detected by POCIS in the Lebanese surface waters. According to literature, these detected compounds are classified into two groups. The group 1 consists of 26 pesticides previously studied in literature with linear accumulation trend through POCIS receiving phase while the group 2 consists of 19 pesticides never characterized using POCIS. Therefore, the TWA water concentration could not be determined for these 19 pesticides. For group 2 compounds, the POCIS is considered as screening device and the quantification is referring to the mass (ng) of compound accumulated in each g of POCIS receiving phase ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), which could be able to highlight concentration gradients between sites. The compounds for which accumulation in POCIS sorbent phase follow linear trend, the TWA concentrations in water are then estimated. The average TWA concentrations ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) and the range of concentrations at each sampling location for pesticides from group 1 are presented in Table 3 while the concentrations in POCIS ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) of pesticides from group 2 are reported in Table 4.

Referring to group 1, the total calculated concentrations of the detected compounds in all sampling sites ranged from 0.07 to $137.7\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. In Ibrahim River, among the 18 detected compounds, the highest average concentration observed is $23.16\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ for DDE-pp and $34.89\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ for diazinon ($>15\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$). Indeed, 7 compounds are detected with concentrations below their LOQ such as atrazine, azoxystrobin, chlofenvinfos, dimethomorph, methomyl, penconazole and simazine. In Qaraoun Lake, among the 22 detected compounds, chlorpyrifos, diazinon and propyzamide are highly detected at concentrations of 27.9, 42.71 and $22.23\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ respectively. In Hasbani River, among the 19 detected compounds, the highest average concentration observed is $19.02\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ for chlorpyrifos, $15.43\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ for DDE-pp and $50.73\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ for diazinon. azoxystrobin, carbofuran and metalaxyl were detected at concentration below their LOQ values. The highest individual concentration in the three sites for chlorpyrifos, DDE-pp and diazinon, exceeding the maximum admissible level stated by the European Commission for drinking water for each individual pesticide ($100\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) is observed in summer season (European Union (EU) 1998).

Referring to group 2, the concentrations of detected pesticides in sorbent phase ranged from not $<\text{LOQ}$ to $142672\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (endosulfan β in Hasbani River Site). In Ibrahim River, among the 8 detected compounds, the highest average concentrations were observed for fenpropathrin and mecarbam ($>100\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). In Quaraoun Lake and Hasbani River, the highest concentrations are for β -endosulfan and fenpropathrin ($>1000\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). The concentrations of all of these detected pesticides in POCIS proved to be extremely reproducible with an average relative standard deviation (RSD) below 20 %.

The most abundant pesticides in all of these surface waters are insecticides (chlorpyrifos, DDE-pp, diazinon, endosulfan-beta, fenpropathrin and mecarbam) except propyzamide (fungicide). In Lebanon, insecticides and fungicides represent the most imported pesticides, followed by herbicides with an insecticide importation amount about 42.49 millions dollars in 2012 according to FAO (FAO 2012). Diazinon and fenpropathrin are insecticides detected in the three water sites; they are mainly used on wheat cultures which represent the highly produced culture in Lebanon in 2011. Indeed, they are widely used in lebanese agriculture in

the different cultural steps (Pirsaheb et al. 2013). However, fenpropathrin and diazinon highly detected in aquatic environments are classified as priority and banned substances as plant protection product, respectively (European Union (EU) 1991).

Table 2: Average TWA concentrations and range of concentration determined for each individual pesticide with POCIS in different surface water sites using R_s values obtained from literature and their method LOQs

Group 1	LOQ (ng.L ⁻¹)	Ibrahim River		Qaraoun Lake		Hasbani River		Rs lab values	References
		TWA concentrations (ng.L ⁻¹) (n=72) Average	Range	TWA concentrations (ng.L ⁻¹) (n=36) Average	Range	TWA concentrations (ng.L ⁻¹) (n=36) Average	Range		
Alachlor	0.7					0.75	nd-4.47	0.205	Lissalde <i>et al.</i> , 2011
Atrazine	0.28		<LOQ	0.96	0.28-1.62	0.80	0.47-1.12	0.228	Lissalde <i>et al.</i> , 2011
Azoxystrobin	1		<LOQ		<LOQ		<LOQ	0.179	Lissalde <i>et al.</i> , 2011
Carbaryl	1.22	1.69	0.17-13.26	2.61	nd-12.73	1.29	nd-2.50	0.243	Lissalde <i>et al.</i> , 2011
Carbendazim	0.24	2.58	0.26-13.63	8.72	1.81-21.23	4.73	0.93-23.07	0.213	Lissalde <i>et al.</i> , 2011; Morin <i>et al.</i> , 2013
Carbofurane	1	1.13	nd-1.58		<LOQ		<LOQ	0.282	Lissalde <i>et al.</i> , 2011
Chlorfenvinfos	0.23		<LOQ					0.28	Lissalde <i>et al.</i> , 2011
Chlorpyrifos	2	3.55	nd-24.64	27.90	2.08-124.69	19.02	nd-20.34	0.125	Lissalde <i>et al.</i> , 2011
DDE-pp	0.5	23.16	nd-137.66	1.73	nd-8.63	15.43	nd-31.79	0.03	Alvarez <i>et al.</i> , 2007
Diazinon	1	34.89	nd-97.13	42.71	1.38-110.83	50.73	1.36-50.73	0.186	Alvarez, 1999
Dimethoate	0.05	2.72	nd-14.32	2.18	0.16-4.54	9.65	0.3-54.46	0.21	Lissalde <i>et al.</i> , 2011
Dimethomorph	1.58		<LOQ					0.17	Lissalde <i>et al.</i> , 2011
Ethoprofos	0.19					1.92	nd-11.36	0.22	Belles, 2012
Hexaconazole	1.28			0.39	nd-0.94	0.42	nd-2	0.21	Belles, 2012
Imidacloprid	1.12	1.65	nd-5.95	1.69	nd-2.19	6.59	nd-32	0.05	Belles, 2012
Malathion	0.39			3.94	nd-19.69			0.005	Alvarez <i>et al.</i> , 2007
Metalaxyl	0.82	0.91	nd-2.37	2.51	0.81-6.11		<LOQ	1.32	Ibrahim <i>et al.</i> , 2013a
Methomyl	1.11		<LOQ	1.05	nd-4.95	3.56	nd-20.34	0.087	Lissalde <i>et al.</i> , 2011
Penconazole	0.17		<LOQ	0.24	nd-0.42	1.62	nd-8.38	0.20	Belles, 2012
Phosmet	1.32			2.31	nd-11.57	4.47	nd-26.84	0.93	Charlestra <i>et al.</i> , 2012
Pirimicarb	0.03	0.50	nd-3.27	0.17	0.05-0.51	0.07	nd-0.15	0.18	Lissalde <i>et al.</i> , 2011
Propyzamide	0.16			22.23	6.15-51.37			0.28	Alvarez <i>et al.</i> , 2007
Simazine	0.32		<LOQ	1.65	nd-7.11			0.11	Belles, 2012
Tebuconazole	1.14				<LOQ	1.17	nd-7	0.30	Belles, 2012
Thiamethoxam	1.05	0.42	nd-1.38		<LOQ			0.10	Belles, 2012
Triadimenol	2.11			4.62	nd-9.44			0.43	Belles, 2012

On the other hand, many persistent pesticides are detected in Lebanese surface water as DDE-pp with TWA exceeding 15 ng.L⁻¹ in Ibrahim and Hasbani Rivers, whereas Lebanon no longer imports persistent pesticides. Therefore, the contamination of Lebanese soils and water with persistent chemicals and residues is the result of many years of unrestricted application of dangerous pesticides as DDE-pp (organochlorine pesticide, metabolite of DDT) (Cairns et Sherma 1992; Kouzayha et al. 2013). However, the sharp decrease of pesticide imports observed from 1998 to 2012 can be attributed to the Ministry of Agriculture (MoA) ban Decree 94/1 dated 20/05/1998 which prohibits the importation of a list of pesticides that includes DDT, Heptachlor and Hexachlorobenzene.

POCIS is a robust tool for qualitative and semi-quantitative testing (Fedorova et al. 2014). The chemical profile from the Ibrahim River is relatively similar to those observed at Qaraoun and Hasbani. The lowest concentrations are observed at the estuary site (Ibrahim River). This site has the highest dilution factor and flow velocity. The lowest dilution factor contributes to the highest concentrations observed in Qaraoun Lake and Hasbani River.

Indeed, the PRC (DIA d5) k_e ($L \cdot day^{-1}$) are very close between these different sites all over the exposition duration (RSD < 30% in each site): 0.091 in Ibrahim River, 0.096 in Hasbani River and 0.11 in Qaraoun Lake.

Table3: Average concentrations and ranges of concentrations ($ng \cdot g^{-1}$) of pesticides in POCIS.

Group2	Log kow	Ibrahim River		Quaraoun Lake		Hasbani River	
		Amount in POCIS ($ng \cdot g^{-1}$) (n=72)		Amount in POCIS ($ng \cdot g^{-1}$) (n=36)		Amount in POCIS ($ng \cdot g^{-1}$) (n=36)	
		Average	Range	Average	Range	Average	Range
Boscalid	2.96			9.19	nd-23.08		
Bromopropylate	5.4	11.42	nd-66.27	13.53	nd-64.19	88.66	nd-333.63
Chlorfenvinphos	3.8					5.78	nd-34.68
Clodinafop-prop	3.9			8.12	nd-40.59	1.41	nd-8.43
Endosulfanbeta	4.75	26.67	nd-143.38	5504.90	nd-27201.42	50728.13	nd-142672.08
Fenpropathrin	6.04	724.94	14.53-4885.72	4132.55	nd-20581	8139.72	2022-11824.15
Flusilazole	3.87					4.70	nd-28.21
Heptachlor	5.44	2.72	nd-8.13	2.42	1-5.63	8.16	4-17.44
HCB	3.93	3.22	0.71-10.46	13.14	2.18-51.38	7.44	3.02-18.01
Mecarbam	2.29	3225.43	nd-25858.70	38.97	nd-194.89	4.14	nd-24.84
Mepanipyrim	3.28					7.48	nd-44.88
Methamidophos	-0.79			1.79	nd-6.73		
Parathion	3.83					8.16	nd-45.91
Phentoate	3.69					8.33	nd-49.95
Procymidone	3.3	57.08	nd-588.02	11.33	nd-21.97	5.94	nd-17.36
Pyridaben	6.37			0.19	nd-0.93	1.90	nd-10.41
Quinalphos	4.44					13.57	nd-77.03
Triazophos	3.55					0.73	nd-2.72
Trifluralin	5.27	32.63	nd-443.94	25.00	nd-125	77.79	nd-239.74

These differences in pesticides concentrations between different sites may be due to environmental factors but also to the variable climate conditions including drought, desertification and water scarcity in all of the Lebanese region this year which had been confirmed by the ministry of environment who showed that the environmental situation is now deteriorating at a much faster pace (MoE 2014).

3.2- Comparison with grab samples

As discussed in section 2.4, active samples are collected at the deployment and retrieval of the POCIS (n=48 for Ibrahim River, n=24 for each Qaraoun Lake and Hasbani River). To validate POCIS sampling rates, comparisons between POCIS and spot sampling concentrations are reported. Low standard deviations in these three aquatic systems between the two grab samples collected at day 0 and 14 is observed for each POCIS deployment period, suggesting limited water quality variations during POCIS exposure.

Grab sampling revealed the presence of 26 pesticides. These detected compounds were also detected with POCIS in different concentrations. The comparison between the obtained

results by active and passive sampling is done by dressing the Pearson regression. As shown in Figure 2, plots distribute around 1:1 between the prediction and confidence bands.

Water concentrations determined by active sampling are positively correlated ($p < 0.05$) with POCIS TWA concentrations in both Ibrahim ($p = 0.042$) and Hasbani Rivers ($p = 0.0032$) with Pearson correlation coefficient (r_p) 0.58 and 0.74, respectively. This observed agreement between sampling techniques suggests that TWA concentration approached spot sample concentrations for these both aquatic systems. However, in Qaraoun Lake, a low Pearson correlation is shown between average concentrations with $p = 0.3$ and $r_p = 0.21$. Among the 26 commonly detected pesticides, diazinon is the major outlier in all sites; its concentration through POCIS versus its concentration by active sampling is very high in Ibrahim River while for a low concentration detected by active sampling for diazinon ($< 10 \text{ ng.L}^{-1}$), a very high concentration is detected by POCIS in Qaraoun Lake and Hasbani River simultaneously. These results revealed the high potential of POCIS in concentrating contaminants in their receiving phase generating then higher TWA concentrations than spot samples.

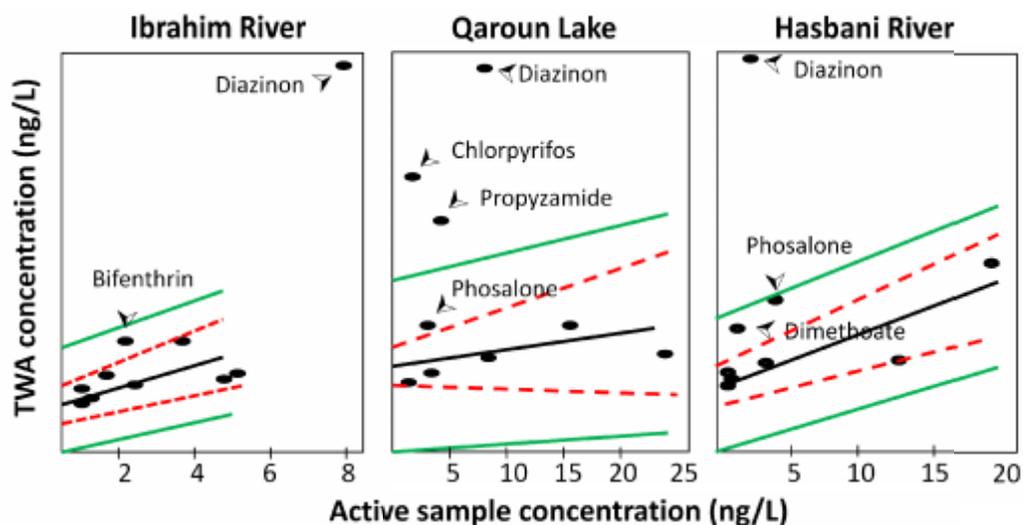


Figure 2: Comparison of active sampling concentrations of pesticides and average water concentrations estimated from POCIS measurements in the three monitored aquatic systems. The solid lines are the best fit regression, the dotted lines are the 95% confidence band and the dashed lines are the prediction band.

Indeed, results showed that 60% of commonly detected compounds presented higher concentrations in POCIS than by active sampling. The rest of compounds (40%) are detected in higher concentrations using active compared to passive sampling. Some compounds are only detected by active sampling such as methoxychlor and tetradifon. So, as a complement to what has been discussed in this section, lower limits of detection by sampling POCIS is not a generality; it depends on molecules, methods for analyzing and probably also the type of pollution (accidental or regular). However, some pesticides are detected by passive sampler while not detected by active sampling as DDE-pp and malathion. In this case, POCIS are effective to minimize the compounds' limit of detections.

In the present study, both active and passive sampling techniques are overall in good agreement in terms of detection and quantification. This high percentage of correspondence supports that accurately calibrated POCIS is able to screen the same compounds as traditional active sampling technique (Bayen et al. 2014). Indeed, 5 additional compounds are detected by both sampling techniques but as discussed in the previous section, their TWA concentrations in ng.L^{-1} are not calculated due to a lack of calibration data for bromopropylate, endosulfan β , fenprothrin, hexachlorobenzene and procymidone.

In order to assess the evolution of the pesticide's contamination in Lebanese surface water, a concentration profile comparison between previously detected pesticides in Lebanese surface waters with recently detected compounds by active sampling technique (Kouzayha et al. 2013) is evaluated. Among the 26 pesticides detected by active sampling, 10 compounds were already observed in the Lebanese water (Kouzayha et al. 2013).

In the present study, the levels of pesticides are in the range of what has been reported by Kouzayha in 2013, except for fenprothrin and diazinon which increase 2 and 11 fold respectively in this recent study.

3.3- Risk assessment

Referring to monitoring results, a wide range of pesticides are detected in Lebanese surface waters. Therefore, this leads us to evaluate the risk of these detected pesticides on aquatic organisms. According to frameworks of environmental risk assessment and to previous studies, long-term exposure to pesticides at concentration levels of ng.L^{-1} , may lead to adverse effects on aquatic species such as *Daphnia magna*, *Scenedesmus quadricauda* and *Oncorhynchus mykiss* causing sub-lethal effects as endocrine disruption (Finizio et al. 2001).

In this study, to evaluate how risky are these compounds on these aquatic species, the short term (local scale) index is taken into account. It refers to a risk posed by a pesticide immediately after the on-field application (PRISW-1: Short-Term Pesticide Risk Index for Surface Water System, (Finizio et al. 2001; Travisi et al. 2004)) and integrates both exposure (concentrations) and the effects of these detected compounds exerted on a set of non-target organisms (half maximum effective concentration (EC50) and half lethal concentration (LC50)). Indeed, the criteria defined to evaluate the acceptability of environmental risks are generally based on the concept of toxicity-exposure ratio (TER). This ratio is calculated from the TWA concentrations (ng.L^{-1}) of the 25 detected pesticides determined by passive sampler (table 2) and their toxicity (EC50 or LC50) towards the corresponding organisms (Eq.1).

$$TER = EC50/PEC \quad \text{Eq.(1)}$$

With PEC is the predicted environmental concentration (ng.L^{-1}). Therefore, the average toxic unit is then calculated (TU) being inversely proportional to TER value. Their average and precision for all surface water samples against three aquatic organisms (algae, Daphnia and fish) are shown (Fig.4) (Finizio et al. 2001).

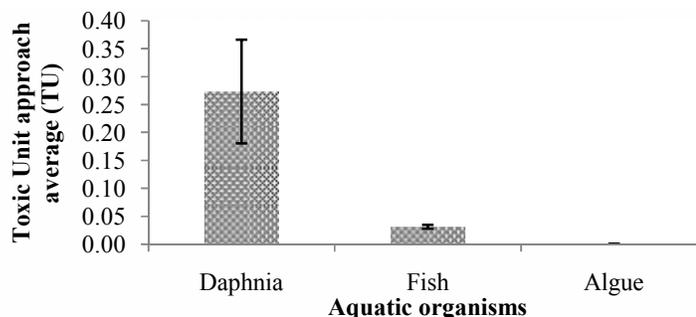


Figure 4: Average and standard deviation of TUs calculated for Daphnia, Fish and Algae in surface waters

As shown in figure 4, the toxicity of these compounds at concentrations about ng.L^{-1} against Algae is negligible for all surface water samples compared to that calculated for Daphnia and fish. On the other side, TERs can be used in comparative analysis and preliminary analysis of

pesticide risks, with the introduction of adequate safety factors representing the limits of acceptable risk for each component of the non-target compartments (PRISW-1) (Travisi et al. 2004).

$$PRISW1 = (A * 3) + (B * 4) + (C * 5.5)$$

Where A, B and C are the scores of the risk classification intervals for Algae, Daphnia and Fish respectively.

The results showed that the three investigated sites represent high risk according to the PRISW-1 obtained values on non-target aquatic organisms: 46 for Ibrahim River, 49 for Hasbani River and Qaroun Lake (>40) (Travisi et al. 2004). As seen in previous studies, the high pesticide risk is noticed irrespective of the season. It affects the most sensitive species of fish and invertebrates potentially reducing the community productivity (Travisi et al. 2006; Kouzayha et al. 2013).

The percentage of contribution of each pesticide to the overall toxicity of the water sample (sum of the TUs calculated for all pesticides) in each sampling site is evaluated and the major contributors are chlorpyrifos, diazinon, and DDE-pp (Fig.5).

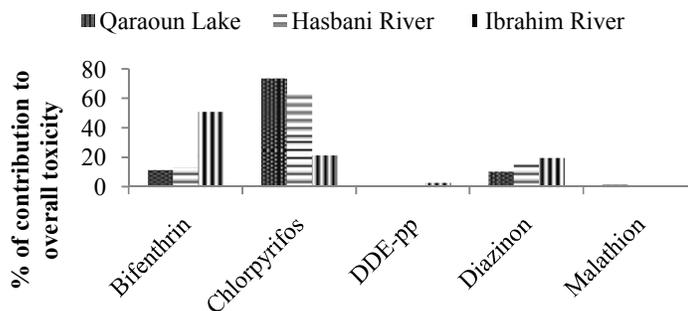


Figure 5: The percentage of contribution of the major detected pesticides to the overall toxicity in the three aquatic systems

4- Conclusion

This study presents data on the occurrence of a vast range of pesticides in surface water of Lebanon using passive sampler device “POCIS” which is not available in the literature in parallel with spot sampling. Over all, concentrations of pesticides in the three monitored aquatic systems are generally in the same order of magnitude with highest concentrations observed for chlorpyrifos, DDE-pp, diazinon and fenprothrin. This is due to multiple applications of these pesticides to several cultures in different Lebanese regions. For DDE-pp, its presence is due to a previous accumulation in Lebanese soil. Comparisons between TWA and spot sample concentrations are reported in order to assess the performances of POCIS. The present study found a high match of positive detects between both techniques at all 3 sites in the study (2 rivers and 1 lake) over 14 days. In addition, overall TWA and average grab sample concentrations distribute along a 1:1 line, supporting that POCIS is actually measuring the TWA concentration in tropical waters. Finally, according to the current results, contamination of Lebanese water resources by pesticides appears to represent

a significant problem since 47 detected pesticides represent high risk for *Daphnia magna* and fish species.

5- References

- Alvarez, D., 1999. Development of an integrative sampling device for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. University of Missouri, Columbia, MO, USA.
- Alvarez, D., 2004. Development of a passive, in situ integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23, 1640-1649.
- Alvarez, D., 2013. Development of semipermeable membrane devices (SPMDs) and polar organic chemical integrative samplers (POCIS) for environmental monitoring. *Environmental Toxicology and Chemistry* 32, 2179-2181.
- Alvarez, D., Huckins, J.N., Petty, J.D., Jones-Lepp, T., Stuer-Lauridsen, F., Getting, D.T., Goddard, J.P., Gravell, A., 2007. Chapter 8 Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS). In: R. Greenwood, G.M., Vrana, B. (Eds.), *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, pp. 171-197.
- Alvarez, D., Maruya, K.A., Dodder, N.G., Lao, W., Furlong, E.T., Smalling, K.L., 2014. Occurrence of contaminants of emerging concern along the California coast (2009–10) using passive sampling devices. *Marine Pollution Bulletin* 81, 347-354.
- Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.-C., García-Río, L., 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 123, 247-260.
- Bartelt-Hunt, S.L., Snow, D.D., Damon-Powell, T., Brown, D.L., Prasai, G., Schwarz, M., Kolok, A.S., 2011. Quantitative evaluation of laboratory uptake rates for pesticides, pharmaceuticals, and steroid hormones using POCIS. *Environmental Toxicology and Chemistry* 30, 1412-1420.
- Bayen, S., Segovia, E., Loh, L.L., Burger, D.F., Eikaas, H.S., Kelly, B.C., 2014. Application of Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) to monitor emerging contaminants in tropical waters. *Science of The Total Environment* 482–483, 15-22.
- Belles, A., 2012. "Développement et applications environnementales des échantillonneurs passifs pour la surveillance des écosystèmes aquatiques". University of Bordeaux, Bordeaux-France.
- Belles, A., Tapie, N., Pardon, P., Budzinski, H., 2014a. Development of the performance reference compound approach for the calibration of "polar organic chemical integrative sampler" (POCIS). *Anal Bioanal Chem* 406, 1131-1140.
- Booij, K., Sleiderink, H.M., Smedes, F., 1998. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17, 1236-1245.
- BouSaab, H., Nassif, N., El Samrani, A.G., Daoud, R., Medawar, S., Ouāini, N., 2007. Suivi de la qualité bactériologique des eaux de surface (rivière Nahr Ibrahim, Liban). *Revue des sciences de l'eau* 20, 341-352.
- Bueno, M.J., Hernando, M.D., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., 2009. Application of passive sampling devices for screening of micro-pollutants in marine aquaculture using LC–MS/MS. *Talanta* 77, 1518-1527.
- Cairns, T., Sherma, J., 1992. *Emerging Strategies for Pesticides Analysis*. Taylor & Francis.
- Central Intelligence Agency, 2014. *The world factbook/Lebanon*.
- Charlestra, L., Amirbahman, A., Courtemanch, D.L., Alvarez, D.A., Patterson, H., 2012. Estimating pesticide sampling rates by the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in the presence of natural organic matter and varying hydrodynamic conditions. *Environmental Pollution* 169, 98-104.
- Creusot, N., Tapie, N., Piccini, B., Balaguer, P., Porcher, J.-M., Budzinski, H., Aït-Aïssa, S., 2013. Distribution of steroid- and dioxin-like activities between sediments, POCIS and SPMD in a French river subject to mixed pressures. *Environ Sci Pollut Res* 20, 2784-2794.

- ElAmil, R., Oudwane, J., 2000. Les ressources en eau et en matières minérales du bassin versant du Nahr Ibrahim. Mémoire de fin d'études en maîtrise de biologie, Faculté des Sciences II, Université Libanaise, Fanar, Liban, p. 42.
- ESCWA, 2010. Water sector in Lebanon. An operational framework for undertaking legislative and institutional reforms.
- European Union (EU), 1991. Council directive 91/414/CEE of 15 July 1991 on the placing on the market of plant protection products.
- European Union (EU), 1998. Council directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.
- FAO, 2009. FAO's Information System on Water and Agriculture/ Lebanon/ Water resources and use.
- FAO, 2012. Pesticides Trade.
- FAO, 2014. Computation of long-term annual renewable water resources by country (in km³/yr, average).
- Fedorova, G., Randak, T., Golovko, O., Kodes, V., Grabicova, K., Grabic, R., 2014. A passive sampling method for detecting analgesics, psycholeptics, antidepressants and illicit drugs in aquatic environments in the Czech Republic. *Science of The Total Environment* 487, 681-687.
- Finizio, A., Calliera, M., Vighi, M., 2001. Rating Systems for Pesticide Risk Classification on Different Ecosystems. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 49, 262-274.
- Fitzpatrick, A., FOX, J., LEUNG, K., 2001. Environmental baseline survey of the Nahr Ibrahim, Lebanon. Masters of engineering, Department of civil and environmental engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, Etats-Unis, 114 p.
- Harman, C., Allan, I.J., Vermeirssen, E.L.M., 2012. Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler—a critical review. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31, 2724-2738.
- Hernando, M.D., Gómez, M.J., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., 2007. LC-MS analysis of basic pharmaceuticals (beta-blockers and anti-ulcer agents) in wastewater and surface water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26, 581-594.
- Huckins, J.N., Petty, J.D., Booij, K., , 2006. *Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices*. Springer Science+Business Media, New York, NY (USA).
- Ibrahim, I., Togola, A., Gonzalez, C., 2013a. Polar organic chemical integrative sampler (POCIS) uptake rates for 17 polar pesticides and degradation products: laboratory calibration. *Environmental science and pollution research international* 20, 3679-3687.
- Kot, A., Zabiegała, B., Namieśnik, J., 2000. Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 19, 446-459.
- Kouzayha, A., Al Ashi, A., Al Akoum, R., Al Iskandarani, M., Budzinski, H., Jaber, F., 2013. Occurrence of Pesticide Residues in Lebanon's Water Resources. *Bull Environ Contam Toxicol* 91, 503-509.
- 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.
- Mazzella, N., Dubernet, J.-F., Delmas, F., 2007. Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *Journal of Chromatography A* 1154, 42-51.
- MoE, 2014. Lebanon Environmental Assessment of the Syrian Conflict & Priority Interventions. Beirut- Lebanon.
- Morin, N., Camilleri, J., Cren-Olivé, C., Coquery, M., Miège, C., 2013. Determination of uptake kinetics and sampling rates for 56 organic micropollutants using "pharmaceutical" POCIS. *Talanta* 109, 61-73.
- 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.
- Pirsaheb, M., Fattahi, N., Shamsipur, M., 2013. Determination of organophosphorous pesticides in summer crops using ultrasound-assisted solvent extraction followed by dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop. *Food Control* 34, 378-385.

- Tapie, N., Devier, M.-H., Soulier, C., Creusot, N., Le Menach, K., Ait-Aissa, S., Vrana, B., Budzinski, H., 2011. Passive samplers for chemical substance monitoring and associated toxicity assessment in water. *Water Science & Technology* 63, 2418-2426.
- Thomatou, A.A., Zacharias, I., Hela, D., Konstantinou, I., 2011. Passive sampling of selected pesticides in aquatic environment using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental science and pollution research international* 18, 1222-1233.
- Travisi, C.M., Nijkamp, P., Vighi, M., Giacomelli, P., 2004. Managing Pesticide Risks for Non-Target Ecosystems with Pesticide Risk Indicators: a Multicriteria Approach
- Travisi, C.M., Nijkamp, P., Vighi, M., Giacomelli, P., 2006. Managing pesticide risks for non-target ecosystems with pesticide risk indicators: a multi-criteria approach. *International Journal of Environmental Technology and Management* 6, 141-162.
- UNEP, 2001. Lebanon State of the Environment Report (SOER). National SOEs & Outlooks - Lebanon.
- Vrana, B., Mills, G., Greenwood, R., Knutsson, J., Svensson, K., Morrison, G., 2005b. Performance optimisation of a passive sampler for monitoring hydrophobic organic pollutants in water. *Journal of environmental monitoring* 7, 612-620.

Objectifs visés et résultats obtenus de la publication 4 et 5

L'eau est une des ressources les plus précieuses du Liban. Les évaluations récentes de la disponibilité de l'eau ont montré que le Liban sera bientôt face à des déficits en eau. Au Liban, en plus de ce manque de ressources en eau, leur pollution représente actuellement l'un des larges préoccupations du monde. Selon le ministère libanais de l'énergie et de l'eau, l'utilisation arbitraire des engrais et des pesticides dans l'agriculture au Liban représente l'un des principaux raisons de pollution de l'eau à prendre en considération.

Par conséquent, en réponse aux défis auxquels est confronté le secteur de l'eau, des programmes de surveillance sont recommandés afin de conserver la qualité de l'eau au Liban. L'objectif de ces publications est de surveiller la contamination des eaux libanaises (eaux de surface), issus de différentes régions libanaises par les pesticides en appliquant le principe de l'échantillonnage passif « POCIS » en parallèle de l'échantillonnage actif. Ce dernier type d'échantillonnage a été aussi appliqué pour le suivi de la contamination d'autres types d'eau tels: eau de pluie, eau souterraine et eau potable.

Un suivi des pesticides dans la phase dissoute de l'eau a été effectué durant les années 2010/2011 et 2012/2014 au niveau de quatre régions libanaises. Ce suivi a été effectué d'abord par échantillonnage actif pour constituer une base de données sur le niveau de contamination des eaux libanaises.

Dans les échantillons d'eau potable prélevés dans de nombreux sites (Akkar, Tripoli, Litani, Bekaa, Zahle, Chouf, Jounieh, Beyrouth, Saida et Nabatieh), les pesticides les plus détectés sont le diazinon(I), kresoxim-méthyle(F) et procymidone(F) avec des concentrations maximales individuelles inférieures aux concentrations admissibles par l'union européenne pour les eaux potables (100 ng.L^{-1}). Dans les échantillons d'eaux souterraines prélevés sur 3 sites (Dennieh, Terbol et Abbassieh), le metalaxyl(F) était le pesticide dont la concentration est la plus élevée (14.5 ng.L^{-1} en Novembre 2010). Les échantillons de l'eau de pluie n'ont pas été propres non plus. Une somme de 11 pesticides a été détectée dans une durée allant de Décembre 2010-Mars 2011. De même, le diazinon(I) était le pesticide le plus fréquemment détecté avec une concentration allant de $2-62 \text{ ng.L}^{-1}$ alors que les autres pesticides sont tous à une concentration inférieure à 10 ng.L^{-1} .

Les eaux de surface sont les échantillons les plus contaminés parmi tous les sites étudiés. Ces échantillons sont prélevés de 3 sites (Rivière Litani, Rivière Orontes et Lac Qaroun) pour une durée de 12 mois successifs. La concentration maximale individuelle était de 220.1, 34.6 et 33.7 ng.L^{-1} pour Fenprothrin(I), chlorpropham(H) et bifenthrin(I) respectivement. 12 autres pesticides ont aussi été détectés à des concentrations inférieures à 10 ng.L^{-1} . Les concentrations détectées par échantillonnage actif étaient du même ordre de grandeur que les limites acceptables dans les eaux de surface adoptées par les commissions européennes. Les concentrations les plus élevées sont observées au printemps et en été.

D'après ces résultats obtenus suite à l'échantillonnage actif, des suivis mensuels des pesticides dans les sites d'eau de surface les plus contaminés ont été effectués en utilisant l'échantillonnage ponctuel et passif à l'aide de POCIS durant les années 2013/2014 au niveau de 3 sites majeurs situés: Rivière Hasbani, Rivière Ibrahim et Lac Qaroun.

L'utilisation des échantillonneurs passifs permet d'accéder aux concentrations moyennées dans le temps des contaminants, qui se sont avérées être du même ordre de grandeur que les

concentrations obtenues par échantillonnage ponctuel pour les rivières Hasbani et Ibrahim. Cette observation reflète la faible variabilité des teneurs en pesticides dans la phase dissoute de ces milieux. Cependant pour le lac Qaroun, une faible corrélation de Pearson existe entre les résultats de l'échantillonnage actif et passif.

Le fait que les concentrations détectées par POCIS sont supérieures que ceux par actif, ceci confirme que les POCIS permettent la concentration des molécules cibles dans les milieux aquatiques. le diazinon a été le composé le plus concentré avec une concentration passive beaucoup plus élevée que celle détectée par actif. Le reste de composés (40%) sont fortement détectée par échantillonnage actif que passif. Certains composés sont trouvés seulement détectés par échantillonnage actif tels que le methoxychlore et le tétradifon. Ainsi, en complément de ce qui a été discuté dans cette section, les limites inférieures de détection par POCIS n'est pas une généralité; ca dépend des molécules, des méthodes d'analyse et probablement aussi du type de pollution (accidentelle ou régulier). Toutefois, certains pesticides sont détectés par échantillonneur passif sans être détectée par échantillonnage actif tels que le DDE-pp et le malathion. Dans la présente étude, les deux techniques d'échantillonnage actif et passif sont globalement en bon accord en termes de détection et de quantification.

Finalement, afin d'évaluer l'évolution de la contamination des pesticides dans les eaux de surfaces libanaises, une comparaison du profil de concentration des pesticides dans les eaux de surface libanaises entre le suivi fait dans les années 2010/2011 et celui fait dans les années 2013/2014 par la technique d'échantillonnage actif est évalué. Parmi les 26 pesticides détectés par échantillonnage actif, 10 composés sont couramment observées dans l'étude précédente. Dans les années 2013/2014, les niveaux de pesticides sont dans le même ordre de ce qui a été annoncé en 2010/2011, sauf pour fenprothrin et le diazinon qui augmentent 2 et 11 fois respectivement en 2013/2014 (Kouzayha et al. 2013).

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

L'aggravation de la crise de la pollution de l'eau au Liban par les pesticides, due principalement aux activités agricoles, représentait un problème de santé humaine qui intéressait l'opinion publique depuis les années 60. Mais il retrouve une actualité avec le retour sur le devant de la scène du débat sur les pesticides, qui sont une priorité pour la santé publique. D'où le suivi de ces pesticides dans les milieux aquatiques libanais afin d'évaluer sa qualité est devenu actuellement un enjeu considérable.

Ce constat alarmant sur les ressources en eau au Liban et afin de s'atteler à reconquérir ses qualités, de nouvelles approches d'échantillonnage ont été mises en place. L'échantillonnage passif représente actuellement l'approche qui répond aux exigences requises par les normes européennes afin de quantifier les contaminants avec des limites de détection de l'ordre du nanogramme par litre. Il permet ainsi de suivre continuellement la qualité des milieux aquatiques et surtout ceux trop dilués dont l'échantillonnage actif seul semble insuffisant et plus coûteux.

Dans ce contexte, l'un des principaux objectifs de ces travaux de thèse était de mettre en œuvre les POCIS à une grande échelle afin d'évaluer leur applicabilité, leur domaine d'application ainsi que d'élargir la gamme des pesticides échantillonnables puisque selon la littérature, parmi la totalité des pesticides existants sur le marché, le POCIS a été impliqué dans l'étude juste de 39 molécules.

Ainsi, les POCIS qualifiés en tant qu'échantillonneurs passifs pour les molécules polaires, ont été testés et calibrés en laboratoire pour l'étude de 109 pesticides appartenant à différentes familles chimiques. Les taux d'échantillonnage (R_s) de ces résidus de pesticides ont été élaborés sous des conditions bien contrôlées. Indépendamment du $\log k_{ow}$ certains composés parfois polaires, présentent une accumulation affectée par de lag effect induit par la présence de la membrane de l'outil en tant que barrière de diffusion d'où la difficulté de déterminer leur R_s . D'où en sorte la conclusion que le $\log k_{ow}$ ne peut pas être le seul facteur qui gouverne l'accumulation des pesticides dans la phase réceptrice. L'optimisation des paramètres de calibration semble alors nécessaire afin d'explicitier les facteurs pouvant affecter cette accumulation.

Par ailleurs, les expérimentations ont permis de mettre en évidence plusieurs paramètres expérimentaux affectant les performances des outils parmi lesquels doivent être cités en priorité le paramètre agitation et le paramètre position de l'échantillonneur. D'autre part, le fait que ces R_s sont élaborés sous des conditions contrôlées en laboratoire, leur utilisation afin d'évaluer les concentrations moyennées en pesticides dans les milieux aquatiques environnementaux où les conditions sont tout à fait différentes et incontrôlées, peut être erronée. Il apparaît alors nécessaire de corriger les taux d'échantillonnage de ces pesticides en fonction de ces paramètres environnementaux. A cette fin, parmi les possibilités abordée dans la littérature et dans ces travaux de thèse, la correction est soit par l'introduction de composés références de performance (PRC), soit par la calibration *in situ* des POCIS dans chacun des sites d'intérêt. Cependant, dans ces travaux de thèse, pour la somme des pesticides étudiée, le DIA-d5 a montré une efficacité importante en tant que PRC par comparaison avec l'ATR-d5

ayant un très faible potentiel PRC. La correction des valeurs R_s se faisait alors en s'appuyant sur le taux de dissipation de la DIA-d5 de la phase réceptrice. En outre, dans ce même but, des calibrations *in situ* ont été conduites dans ces travaux de thèse mais, un nombre limité de pesticides présentait une accumulation linéaire constante durant la période d'exposition permettant ainsi l'élaboration de leurs R_s , utilisés ultérieurement dans la détermination de la concentration en ces pesticides présents dans les sites de calibration choisis.

En parallèle les POCIS ont été déployés pour la première fois sur divers sites environnementaux dans divers régions libanaises (estuaire de la rivière Ibrahim, Lac Qaroun, Lac Hasbani) afin de démontrer leur applicabilité à grande échelle. Les POCIS montrent un grand potentiel dans l'évaluation de la disponibilité des polluants émergents et de la mesure *in situ* de la moyenne pondérée dans le temps (TWA_c) sur de longues périodes. Ces outils permettent un suivi en continu, ils sont facile à mettre en œuvre et ce même sur des sites difficiles d'accès ou très éloignés du laboratoire d'analyse. La facilité de mise en place et d'expédition en font des outils tout à fait adaptés à des suivis de grande échelle.

Perspectives :

Concernant les échantillonneurs passifs, différentes études complémentaires pourraient être conduites :

- ✚ La compréhension du processus d'accumulation des pesticides polaires dans la phase réceptrice de POCIS demande à être plus approfondie. Ainsi que pour les composés très polaires dont la notion PRC est non applicable, des versions adaptées de POCIS équipées de gel diffusif développées dans d'autres études doivent être améliorées et testées à plus grande échelle sur des sites environnementaux.
- ✚ En outre, une validation *in situ* de toutes les valeurs R_s élaborées expérimentalement en laboratoire devra être faite.
- ✚ D'autre part, la plupart des échantillonneurs mesurent la fraction dissoute de contaminants présents dans l'eau, tandis que les normes de qualité environnementale (NQE) pour les composés organiques présents dans les eaux de surface en Europe sont fondées sur les concentrations "totales" d'où l'intérêt de la recherche des versions adaptées à l'échantillonnage de la fraction non dissoute.
- ✚ Des plans de surveillance à grande échelle sur le plan national permettant de former une base de données concernant le taux d'application des pesticides dans l'environnement et permettant ainsi de préserver la qualité de l'eau au Liban avec le moindre coût et effort devra être mise en place.

ANNEXES

Liste des annexes

Annexe I : Propriétés physico-chimiques des pesticides sélectionnés pour l'étude et leur présence dans les milieux aquatiques libanais

Annexe II : Types et propriétés d'adsorbants commercialement disponibles sur le marché pour les différents types d'échantillonneurs passifs

Annexe III: Natures et structures des membranes commercialement disponibles sur le marché pour les différents types d'échantillonneurs passifs

Annexe IV: Différences entre calibration statique et continue

Annexe V: Paramètres chromatographiques GC-MS

Annexe VI: Paramètres chromatographiques LC/MS/MS

Annexe I: Propriétés physico-chimiques des pesticides sélectionnés pour l'étude et leur présence dans les milieux aquatiques libanais

Classe	Composés	No CAS RN ^a	MM ^a (g mol ⁻¹)	Solubilité ^a dans l'eau 20°C (mg l ⁻¹)	Log kow ^a	Pression de vapeur ^a 25°C (mPa)	Dissociation (pKa) ^a à 25°C	Poisson - Acute 96 heures LC ₅₀ ^a (mg l ⁻¹)	Algue - Acute 72 heures EC ₅₀ ^a (mg l ⁻¹)	Interdits en Europe ^b	Interdits au Liban ^b	Existe dans les milieux aquatiques libanais ^c	Analysable par POCIS ^d	
Organophosphorés	Azinphos-ME (I)	86-50-0	317.32	28	2.96	5x10 ⁻⁴	5/A.f.	0.02	7.15	Oui	-	-	Oui	
	Bromophos-Et (I)	4824-78-6	394	0.44	6.15	-	-	0.18	>0.23	-	-	Oui	Non	
	Cadusafos (I)	95465-99-9	270.39	245	3.85	119.6	No diss.	0.13	4.3	Oui	-	Oui	Oui	
	Chlorfenvinphos (I)	470-90-6	359.6	145	3.8	0.53	-	1.1	1.36	Oui	-	-	Oui	
	Chlorpyrifos (I)	2921-88-2	350.89	1.05	4.7	1.43	No diss.	0.0013	0.48	-	-	Oui	Non	
	Chlorpyrifos-ME (I)	5598-13-0	322.53	2.74	4	3	-	0.41	0.57	-	-	-	Oui	
	Coumaphos (I)	56-72-4	362.77	-	3.86	-	-	-	-	-	-	-	-	Oui
	Diazinon (I)	333-41-5	304.35	60	3.69	11.97	2.6/A.F.	3.1	6.4	Interdits en tant que produits phytosanitaires		Oui	Oui	
	Dichlorvos (I)	62-73-7	220.98	18000	1.9	2100	No diss.	0.55	52.8	Interdits en tant que produits phytosanitaires		-	Oui	
	Dicrotophos (I)	141-66-2	237.19	1000000	-0.5	9.3	-	6.3	-	-	Oui	-	Non	
	Dimethoate (I)	60-51-5	229.26	39800	0.704	0.247	No diss.	30.2	90.4	-	-	Oui *	Oui	
	Ethion (I)	563-12-2	384.48	2	5.07	0.2	-	0.5	-	Oui	-	-	Non	
	Ethoprophos (I)	13194-48-4	242.3	1300	2.99	78	No diss.	0.32	28.3	-	-	-	Oui	
	Etrimfos (I)	38260-54-7	292.29	40	2.94	8.6	-	0.1	2.9	-	-	-	Oui	
	Fenamiphos (N)	22224-92-6	303.36	345	3.3	0.12	No diss.	0.0093	3.8	-	-	-	Oui	
	Fenitrothion (I)	122-14-5	277.23	19	3.32	0.676	No diss.	1.3	1.3	Interdits en tant que produits phytosanitaires		-	Oui	
	Fenthion (I)	55-38-9	278.33	4.2	4.84	0.37	-	0.8	1.79	Rest. sévère	-	-	Non	
	Heptenophos (I)	23560-59-0	250.6	2200	2.32	65	-	0.056	35	-	-	-	Oui	
	Malathion (I)	121-75-5	330.36	148	2.75	3.1	No diss.	0.018	13	Interdits en tant que produits phytosanitaires		-	Oui	
	Mecarbam (I)	2595-54-2	329.37	1000	2.29	10 ⁻¹⁰	No diss.	0.006	-	-	-	-	Oui	
Methacrifos (I)	62610-77-9	240.22	400	1.53	-	-	0.4	-	-	-	-	Oui		

	Methamidophos (I)	10265-92-6	141.13	200000	-0.79	2.3	-	> 25	178	-	-	-	Non
	Methidathion (I)	950-37-8	302.3	240	2.57	0.25	-	0.01	0.22	Oui	-	-	Oui
	Omethoate (I)	1113-02-6	213.2	10000	-0.74	3.3	-	9.1	167.5	Oui	-	-	Non
	Parathion (I)	56-38-2	291.26	12.4	3.83	0.89	-	1.5	0.5	Oui	-	-	Oui
	Parathion-ME (I)	298-00-0	263.21	55	3	0.2	-	2.7	3	Oui	Oui	-	Oui
	Phenthoate (I)	3/7/2597	320.39	11	3.69	5.3	-	2.5	-	-	-	-	Oui
	Phosalone (I)	2310-17-0	367.8	1.4	4.01	1.56x10 ⁻²	-	0.63	1.1	Oui	-	-	Oui
	Phosmet (I)	732-11-6	317.3	15.2	2.96	0.065	No diss.	0.23	0.07	-	-	-	Oui
	Phosphamidon (I)	13171-21-6	299.69	1000000	0.795	2.93	-	6	> 260	Oui	-	-	Oui
	Pirimiphos-ME (I)	29232-93-7	305.33	11	3.9	2.00x10 ⁻³	4.3/A.f.	0.404	1	-	-	Oui*	Oui
	Profenofos (I)	41198-08-7	373.63	28	1.7	2.53	No diss.	0.08	-	-	-	-	Oui
	Quinalphos (I)	13593-03-8	298.3	17.8	4.44	0.346	-	0.005	-	-	-	-	Non
	Tolclofos-ME (F)	57018-04-9	301.13	0.708	4.56	0.877	No diss.	0.69	0.78	-	-	-	Non
	Triazophos (I)	24017-47-8	313.3	35	3.55	1.33	-	0.038	9.1	Oui	-	-	Oui
Organochlorés	Endosulfan (I)	115-29-7	406.93	0.32	4.75	0.83	-	0.002	2.15	Interdits en tant que produits phytosanitaires		Oui *	Non
	Aldrin (I)	309-00-2	364.91	0.027	6.5	3	-	0.0046	-	Oui	Oui	Oui *	Non
	Heptaexoepoxide (I)	76-44-8	373.32	0.056	5.44	53	-	0.007	0.027	Oui (exp. Int.)	Oui	Oui *	Non
	Dieldrin (I)	60-57-1	380.91	0.14	3.7	0.024	No diss.	0.0012	0.1	Oui (exp. Int.)	Oui	Oui	Oui
	HCH	-	-	-	-	-	-	-	-	Oui	Oui	Oui *	Non
	HCB (F)	118-74-1	284.8	0.0047	3.93	1.45	-	0.03	0.01	Oui (exp. Int.)	-	Oui	Oui
	DDT-p,p' (I)	50-29-3	354.49	0.006	6.91	0.025	-	7	-	Oui (exp. Int.)	Oui	Oui *	Non
	Methoxychlor (I)	72-43-5	345.65	0.1	5.83	0.08	-	0.052	0.6	-	-	Oui	Non
Carbamate	Cararyl (I)	63-25-2	201.22	9.1	2.36	0.0416	10.4/ A.t.f.	2.6	0.6	Oui	-	-	Oui
	Carbendazim (F)	10605-21-7	191.21	8	1.48	0.09	4.2/B.t.f.	0.19	> 7.7	-	-	-	Oui
	Carbofuran (I)	1563-66-2	221.26	322	1.8	0.08	No diss.	0.18	6.5	Oui	-	-	Oui
	Carbosulfan (I)	55285-14-8	380.5	0.11	7.42	0.0359	No diss.	0.015	47	Oui	-	-	Non
	Chlorpropham (H)	101-21-3	213.66	110	3.76	24	No diss.	7.5	1	-	-	Oui	Oui
	Methiocarb (I)	2032-65-7	225.31	27	3.18	1.50x10 ⁻²	No diss.	0.65	2.2	-	-	-	Oui
	Methomyl (I)	16752-77-5	162.21	55000	0.09	0.72	No diss.	0.63	> 100	-	-	-	Oui
	Oxamyl (I)	23135-22-0	219.26	148100	-0.44	0.051	-2.11/A.t.F.	3.13	0.93	-	-	-	Non

	Pirimicarb (I)	23103-98-2	238.39	3100	1.7	0.43	4.4/B.f.	> 100	140	-	-	-	Oui
	Propamocarb (F)	24579-73-5	188.3	900000	0.84	730	9.5/B.F.	96.8	301	-	-	-	Oui
	Propoxur (I)	114-26-1	209.24	1800	0.14	1.3	-	6.2	-	-	-	-	Oui
Triazole	Cyproconazole (F)	94361-06-5	291.78	93	3.09	0.026	No diss.	19	0.099	-	-	-	Oui
	Difenoconazole (F)	119446-68-3	406.26	15	4.36	3.33x10 ⁻⁵	1.07/A.F.	1.1	0.032	-	-	-	Non
	Flusilazole (F)	85509-19-9	315.39	41.9	3.87	0.0387	2.5/B.t.f.	1.2	6.4	-	-	-	Oui
	Hexaconazole (F)	79983-71-4	314.21	18	3.9	0.018	2.3/A.F.	3.4	> 1.7	-	-	-	Oui
	Myclobutanil (F)	88671-89-0	288.78	132	2.89	0.198	2.3/A.F.	2	2.66	-	-	-	Oui
	Penconazole (F)	66246-88-6	284.18	73	3.72	0.366	1.51/B.t.f.	1.13	4.9	-	-	Oui *	Oui
	Propiconazole (F)	60207-90-1	342.22	150	3.72	0.056	1.09/B.t.f.	2.6	0.093	-	-	-	Oui
	Tebuconazole (F)	107534-96-3	307.82	36	3.7	1.30x10 ⁻³	5	4.4	1.96	-	-	-	Oui
	Triadimefon (F)	43121-43-3	293.8	70	3.18	0.02	-	4.08	2.01	-	-	-	Oui
	Triadimenol (F)	55219-65-3	295.76	72	3.18	0.0005	No diss.	21.3	9.6	-	-	-	Oui
	Triazine	Atrazine (H)	1912-24-9	215.68	35	2.7	0.039	1.7/B.t.f.	4.5	0.059	Rest. sévère en tant que produits phytosanitaires		-
Metribuzin (H)		21087-64-9	214.29	1165	1.65	0.121	0.99/A.F.	74.6	0.02	-	-	-	Oui
Simazine (H)		122-34-9	201.66	5	2.3	0.00081	1.62/B.t.f.	90	0.04	Rest. sévère	-	-	Oui
Pyrimidine	Bupirimate (F)	41483-43-6	316.42	13.06	3.68	0.057	4.4/A.f.	1	1.6	-	-	-	Oui
	Cyprodinil (F)	121552-61-2	225.29	13	4	5.10x10 ⁻¹	4.44/B.f.	2.41	2.6	-	-	-	Oui
	Fenarimol (F)	60168-88-9	331.2	13.7	3.69	0.065	-	4.1	1.48	-	-	-	Oui
	Mepanipyrim (F)	110235-47-7	223.27	2.08	3.28	0.0232	2.7/A.F.	> 0.74	0.23	-	-	-	Oui
	Pyrimethanil (F)	53112-28-0	199.11	121	2.84	1.1	3.52/B.f.	10.56	1.2	-	-	Oui *	Oui
Pyrethroïde	Bifenthrin (I)	82657-04-3	422.88	0.001	6.6	0.0178	No diss.	0.00026	0.822	-	-	Oui	Non
	Cypermethrin (I)	52315-07-8	416.3	0.009	5.3	0.00023	No diss.	0.0028	> 0.1	-	-	-	Non
	Fenpropathrin (I)	39515-41-8	349.42	0.33	6.04	0.76	-	0.0023	2	Oui	-	Oui *	Non
	Lambda-cyhalothrin (I)	68085-85-8	449.85	0.004	6.8	1.00x10 ⁻⁹	9	0.00046	-	Oui	-	Oui	Non

Neo.	Imidacloprid (I)	138261-41-3	255.66	610	0.57	4.0x10 ⁻⁷	No diss.	211	> 10	-	-	-	Oui
	Thiamethoxam (I)	153719-23-4	291.71	4100	-0.13	6.60x10 ⁻⁶	No diss.	> 125	> 100	-	-	-	Non
Strob.	Azoxystrobin (F)	131860-33-8	403.4	6.7	2.5	1.10x10 ⁻⁷	No diss.	0.47	0.36	-	-	-	Oui
	Triphloxystrobin (F)	141517-21-7	408.37	0.61	4.5	3.40x10 ⁻³	No diss.	0.015	0.0053	-	-	-	Non
	Kresoxim-ME (F)	143390-89-0	313.35	2	3.4	2.30x10 ⁻³	No diss.	0.19	0.063	-	-	Oui *	Oui
Benz.	Diflubenzuron (I)	35367-38-5	310.68	0.08	3.89	0.00012	-	> 0.13	20	-	-	-	Oui
	Flufenoxuron (I)	101463-69-8	488.77	0.0043	5.11	6.52x10 ⁻⁹	10.1/A.t.f.	> 0.0049	5.11	-	-	-	Non
	Lufenuron (I)	103055-07-8	511.16	0.046	5.12	4.00x10 ⁻³	10.2/A.t.f.	> 29	8.8	-	-	-	Non
Autres pesticides	Alachlor (H)	15972-60-8	269.77	240	3.09	2.9	0.62/A.F.	1.8	0.966	Oui	-	Oui	Oui
	Boscalid (F)	188425-85-6	343.21	4.6	2.96	0.00072	No diss.	2.7	3.75	-	-	-	Oui
	Bromopropylate (A)	18181-80-1	428.1	0.1	5.4	0.011	-	0.35	52	-	-	-	Non
	Buprofezin (I)	69327-76-0	305.44	0.46	4.93	0.042	No diss.	> 0.33	> 2.1	-	-	-	Non
	Chlorfenapyr (I)	122453-73-0	407.62	0.112	4.83	9.81x10 ⁻³	No diss.	0.007	-	Rest. sévère	-	-	Non
	Clodinafop-propargyl (H)	105512-06-9	349.8	4	3.9	3.19x10 ⁻³	No diss.	0.21	> 1.6	-	-	-	Oui
	Cymoxanil (F)	57966-95-7	198.18	780	0.67	0.15	9.3/A.f.	29	0.254	-	-	-	Oui
	Dimethomorph (F)	110488-70-5	387.86	28.95	2.68	9.85x10 ⁻⁴	-1.3/A.F.	3.4	29.2	-	-	-	Oui
	Etoxazole	153233-91-1	359.42	0.07	5.52	0.007	No diss.	2.8	> 10	-	-	-	Non
	Fenhexamid (F)	126833-17-8	302.2	24	3.51	4.00x10 ⁻⁴	-	1.34	> 26.1	-	-	-	Oui
	Fipronil (I)	120068-37-3	437.15	3.78	3.75	0.002	No diss.	0.248	0.068	-	-	-	Oui
	Fludioxonil (F)	131341-86-1	248.19	1.8	4.12	3.90x10 ⁻⁴	0	0.23	0.024	-	-	-	Non
	Imazalil (F)	35554-44-0	297.18	184	2.56	0.158	6.49/B.f.	1.48	0.87	-	-	-	Oui
	Indoxacarb (I)	173584-44-6	527.83	0.2	4.65	0.006	No diss.	0.65	0.11	-	-	-	Non
	Iprodion (F)	36734-19-7	330.17	12.2	3.1	0.0005	No diss.	3.7	1.8	-	-	-	Oui
	Metalaxyl (F)	57837-19-1	279.33	7100	1.65	0.75	0/A.t.F.	100	33	-	-	Oui *	Oui
	Oxadixyl (F)	77732-09-3	278.3	3400	0.65	0.0033	-	300	46	-	-	-	Oui
	Pendimethalin (H)	40487-42-1	281.31	0.33	5.2	1.94	2.8/A.F.	0.138	0.006	-	-	Oui	Non
	Procymidone (F)	32809-16-8	284.14	2.46	3.3	0.023	No diss.	7.22	2.6	-	-	Oui	Oui
	Propyzamide (F)	189278-12-4	372.2	0.93	5.5	0.09	No diss.	0.349	0.684	-	-	-	Non
Pyridaben (I)	96489-71-3	364.93	0.022	6.37	0.001	No diss.	0.0007	0.017	-	-	-	Non	

	Tetradifon (A)	116-29-0	356.06	0.078	4.61	3.20x10 ⁻⁵	-	> 880	> 100	-	-	Oui	Non
	Thiophanate-ME (F)	23564-05-8	342.39	20	1.45	8.8x10 ⁻³	7.28/A.f.	11	> 25.4	-	-	-	Oui
	Trifluralin (H)	1582-09-8	335.28	0.221	5.27	9.5	No diss.	0.088	0.0122	-	-	Oui *	Non
	Vinclozolin (F)	50471-44-8	286.11	3.4	3.02	0.016	-	2.84	1.02	-	-	-	Oui

Sources : a : Footprint pesticide properties database (PPDB) ; b : List of Prohibited Pesticides, September 2009- Sustainable Agriculture Network; c : Etudes bibliographiques (Baroudi et al., 2012 ; Kouzayha et al., 2013 ; El Osmani et al., 2014 ; Youssef et al., 2015) ; d : Charlestra et al., 2012.

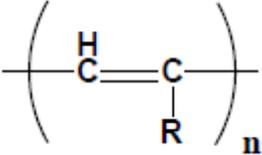
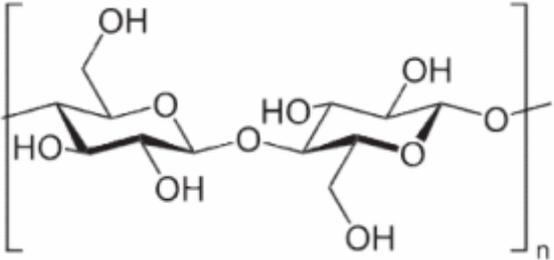
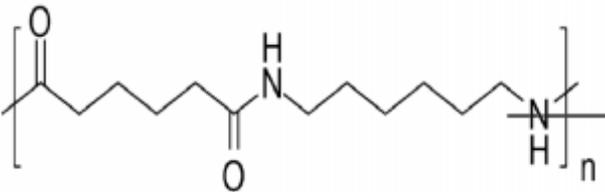
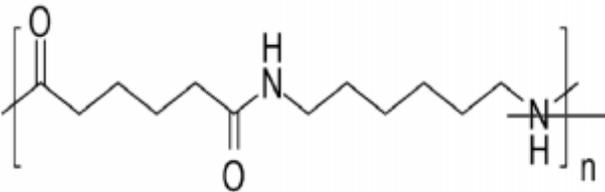
- : pas de données ; * : concentration dépasse les limites fixes par les normes européennes ; MM : Masse Molaire ; ME : Méthyle ; Et : Éthyle ; I : Insecticide ; F : Fongicide ; H : Herbicide ; N : Nématicide ; A : Acaricide ; HCB : Hexachlorobenzène ; HCH : Hexacyclohexane ; Neo. : Néocotinoïdes ; Strob. : Strobilurine ; Benz. : Benzoylurée ; A.f. : Acide faible ; A.t.f. : Acide très faible ; A.F. : Acide Fort ; A.t.F. : Acide très Fort ; B.f. : Base faible ; B.t.f. : Base très faible ; B.F. : Base Forte ; B.t.F. : Base très Forte ; exp.int. : Exportation interdite ; Rest.Sev. : Restriction sévère ; No diss. : No dissociation

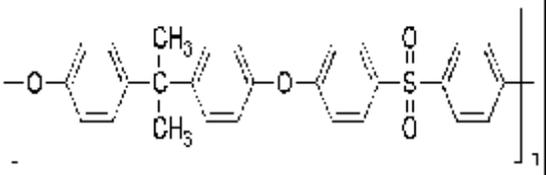
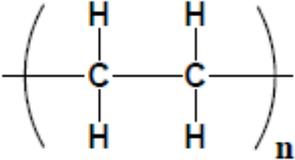
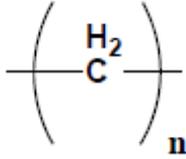
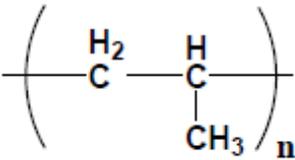
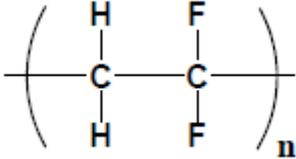
Annexe II: Types et propriétés d'adsorbants commercialement disponibles sur le marché pour les différents types d'échantillonneurs passifs

Nature d'adsorbants	Propriétés	Références
C18	<ul style="list-style-type: none"> - Phase inversée formée de particules irrégulières de siloxane greffée (octadécylsilane) - Non-polaire, apte à la rétention de composés basiques - Recommandée pour l'extraction en phase solide "SPE" 	Stephen et al., 2005; Vrana et al., 2005
Chromabond HR-Xc	<ul style="list-style-type: none"> - Matériel de base copolymère Polystyrène divinylbenzène sphérique, - Matériel de haute pureté ayant une excellente reproductibilité et un très faible bruit de fond, - Excellents rendements pour l'enrichissement d'analytes basiques - Taille des pores 65–75 Å, - Taille des particules 80 µm - Très grande surface spécifique : 800 m²/g - Volume des pores 1,4 cm³/g, - Stabilité aux pH 1–14 - pKa < 1 	Fauvelle et al., 2012
Oasis HLB	<ul style="list-style-type: none"> - Polymère fortement hydrophile formé de deux monomères divinylbenzène et N-vinylpyrrolidone - Equilibre hydrophile-lipophile - Phase inversée polymérique universelle - Idéale pour les analytes acides, basiques et neutres de différentes matrices - Capacité élevée de rétention - Stable pH de 0 à 14 - Pas d'interactions silanols 	Alvarez et al., 2004
Oasis MCX	<ul style="list-style-type: none"> - Polymère mouillable à l'eau en mode mixte, phase inversée - Echangeur de cations - Sélectif pour les bases et stable dans les solvants organiques - pKa < 1 	Li et al., 2011
Oasis MAX	<ul style="list-style-type: none"> - Polymère mouillable à l'eau en mode mixte, phase inversée - Echangeur d'anions - Sélectif pour les acides et stable dans les solvants organiques - Pka > 18 	Li et al., 2011
SDB-RPS	<ul style="list-style-type: none"> - Membrane poreuse avec une taille des pores 80 Å - SDB-RPS est un copolymère réticulé de particules sphériques de résine (styrène-divinylbenzène) modifié par des groupements sulfoniques pour la rendre hydrophile 	Stephen et al., 2005

	<ul style="list-style-type: none"> - Offre les performances de la phase inversée et l'aptitude à des interactions d'échanges cationiques - Permet l'extraction d'une large gamme d'analytes - La nature aromatique du styrène-divinylbenzène (SDB) permet des interactions d'électrons pi-pi avec analytes contenant une fonctionnalité aromatique - Rétention élevée des analytes chargés positivement suite aux fonctions sulphoniques de la membrane - Stable de pH 1 à 14 	
SDB-XC	<ul style="list-style-type: none"> - Membrane poreuse avec une taille des pores 80 Å - SDB-XC est un copolymère réticulé de particules de résine (styrène-divinylbenzène) - Offre les performances de la phase inversée sans les interactions secondaires et les limites de pH communes de la silice greffée - Permet l'extraction d'une large gamme d'analytes - La nature aromatique du styrène-divinylbenzène (SDB) permet des interactions d'électrons pi-pi avec analytes contenant une fonctionnalité aromatique. Cela améliore la rétention de certains analytes modérément polaires, solubles dans l'eau tout en permettant leur élution facile - Stable de pH 1 à 14 	Tran et al., 2007; Gunold et al., 2008
Strata-X	<ul style="list-style-type: none"> - Formé d'un polymère fonctionnalisé en phase inverse qui donne une forte rétention des composés neutres, acides ou basiques - Les analytes cibles sont ceux neutres et aromatiques - La rétention repose sur trois mécanismes: liaison pi-pi, liaison hydrogène (interactions dipôle-dipôle), et d'interaction hydrophobe -Très grande surface spécifique : 800 m²/g 	kaserzon et al., 2014
Triphasic admixture	<ul style="list-style-type: none"> - Formée d'un mélange de trois phases adsorbantes : 80 % d'une résine modifiée de polystyrène-divinylbenzène hydroxylée (Isolute ENV +) et 20 % d'un adsorbant carboné (Amborsorb 1500) dispersé sur un copolymère de styrène-divinylbenzène (S-X3 Bio-beads) - Possède une surface très élevée - Idéal pour l'extraction des analytes polaires d'un large volume d'eau - La taille des particules supporte des débits d'eau suffisamment élevés 	Mazella et al., 2007

ANNEXE III : Natures et structures des membranes disponibles sur le marché pour les différents types d'échantillonneurs passifs

Nature de la membrane	Formule développée	Composés d'intérêt	Polarité des composés d'intérêt	Propriétés de la membrane	Référence
Copolymer d'acrylique		Pesticides et produits pharmaceutiques	Composés organiques hydrophiles	Hydrophile, diamètre de pores 0.2 µm	Alvarez et al., 2004
Cellulose régénérée		Pesticides et produits pharmaceutiques	Composés organiques hydrophiles	Hydrophile, utilisée comme membrane de dialyse, poids moléculaire seuil ≈ 1000 daltons	Alvarez et al., 2004
Nylon 6,6		Pesticides et produits pharmaceutiques	Composés organiques hydrophiles	Hydrophile, diamètre de pores 0.2 µm	Alvarez et al., 2004
Nylon 30		Pesticides et produits pharmaceutiques	Composés organiques hydrophobes et hydrophiles	Hydrophile, diamètre de pores 30 µm	Belles et al., 2014
Nylon 0.1		Alkylphenols	Composés organiques hydrophobes	hydrophile, diamètre de pores 0.1 µm	soulier 2012

Polyether sulfone (PES)		Pesticides et produits pharmaceutiques	Composés organiques hydrophiles	Hydrophile, diamètre de pores 0.1 µm	Alvarez et al., 2004
		Produits pharmaceutiques	Composés organiques hydrophiles	Hydrophile, diamètre de pores 0.2 µm	Zhang et al., 2008
Polyethylene (PE)		Produits pharmaceutiques	Composés organiques hydrophiles	Hydrophobe, diamètre de pores 1 µm	Zhang et al., 2008
Polyéthylène de basse densité (PEBD)		Pesticides et produits pharmaceutiques	Composés organiques hydrophiles	Hydrophobe, non poreuse	Alvarez et al., 2004
Polypropylène hydrophile (Hy-PP)		Pesticides et produits pharmaceutiques	Composés organiques hydrophiles	Hydrophile, diamètre de pores 0.2 µm	Alvarez et al., 2004
Polyfluorure de vinylidène (PVDF)		Pesticides et produits pharmaceutiques	hydrophilic organic contaminants	Hydrophobe, non poreuse, poids moléculaire seuil ≈ 80000 dalton	Alvarez et al., 2004

Annexe IV: Différences entre calibration statique et continue

Modèle	Enceinte d'eau	Renouvellement d'eau	Dopage	Agitation	POCIS	Avantages	Inconvénients
Statique	Bécher 1 à 3 L	Journalier manuellement	Manuel	Agitateur magnétique ou pales	3 au maximum	<ul style="list-style-type: none"> - Facile à mettre en place - Réplicats de béchers peuvent facilement être préparés en utilisant différents types d'eau 	<ul style="list-style-type: none"> - Concentration dans l'eau jamais constant - La fréquence de renouvellement de l'eau doit être plus élevée pour éviter la chute en concentration des contaminants - Analyse intensive de l'eau au cours de la calibration - Concentration en contaminants dopée dans l'eau doit être élevé
Continu	Aquarium 30 L ou plus	Débit en ml/min en utilisant des pompes péristaltiques	pousse-seringue	Pompe immergée ou pales ou carrousel rotatif	12 au moins	<ul style="list-style-type: none"> - Concentration constante dans l'eau -renouvellement d'eau dopée continu dans l'aquarium -POCIS sont tous exposés sous les mêmes conditions hydrodynamiques - POCIS sont tous exposés sous la même concentration d'analytes - Concentration en contaminants dopée dans l'eau est faible (<100 ng/L) 	-Dépense de l'eau

Annexe V: Paramètres chromatographiques GC-MS

Instrument	GC-MS : Agilent Technologies 7890A series couplé à un spectromètre de masse Agilent Technologies 5975
Injecteur	5 μL de solution d'acétonitrile contenant les analytes est introduit dans le système via un injecteur à température programmable (PTV) maintenu à 60 °C pour 0.14 min puis suit une rampe de 600 °C/min jusqu'à 280 °C maintenue pendant 5 min. La vitesse d'injection est de 35 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Après l'introduction dans la colonne, l'injecteur est purgé avec le gaz vecteur à un débit de 60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 2.64 min. Le solvant est aussi éliminé via split exit à un débit de 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 0.14 min.
Colonne	Colonne capillaire (HP-5 MS) de 30 m de long, 250 μm de diamètre interne et 0.25 μm d'épaisseur du film (Agilent J&W GC columns) avec un débit de gaz vecteur (He) de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
Four	Le programme de température appliqué dans le four débute à 70 °C pour 1.57 min puis suit une première rampe de 10 °C/min jusqu'à 160 °C maintenue pendant 5 min puis une deuxième rampe plus lente à 3 °C/min jusqu'à 240 °C pendant 17.9 min.
Paramètres de masse Agilent Technologies 5975	Energie d'ionisation par impact électronique : 70 eV Température de la source : 230 °C

Annexe VI: Paramètres chromatographiques LC/MS/MS

Instrument	HPLC séries 1100 Agilent Technologies, couplé à un spectromètre de masse triple quadrupole Agilent Technologies 3200
Paramètres d'injection	10 µL d'échantillon contenus dans de l'acétonitrile sont injectés dans le système
Colonne	La séparation a lieu sur une colonne analytique C18 de marque ZORBAX SB, Agilent Technologies (250 mm x 3.0 mm x 5 µm) sous un débit de 0.5 mL.min ⁻¹ .
Gradient d'élution	Les composés sont alors élués par la phase mobile constituée d'un mélange de méthanol et d'eau ultrapure auxquels sont ajoutés 3 mM d'ammonium formate (volumique). Le gradient d'élution commence à 45 % de méthanol et augmente régulièrement pour atteindre 90 % après 35 min. De 35 à 46.5 min la composition est maintenue à 90 % de méthanol. Pour finir, la composition est ramenée à 45 % de méthanol entre 46.5 et 46.6 minutes et reste ainsi de 46.6 à 56 minute pour conditionner le système pour une nouvelle injection.
Paramètres de sources	Source : Electrospray Source d'ionisation (ESI) en mode positif Température des gaz : 350 °C Débit de gaz : 9 L.min ⁻¹ Pression Nebulizer : 40 psi Tension du Capillaire : 4000 V Turbo-gas et de collision : Nitrogène

