



**HAL**  
open science

# Identification des sources en pesticides en contexte urbain et développements d'échantillonneurs passifs de type POCIS : application à la métropole bordelaise

Vincent Dufour

## ► To cite this version:

Vincent Dufour. Identification des sources en pesticides en contexte urbain et développements d'échantillonneurs passifs de type POCIS : application à la métropole bordelaise. Chimie analytique. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0831 . tel-01852570

**HAL Id: tel-01852570**

**<https://theses.hal.science/tel-01852570v1>**

Submitted on 2 Aug 2018

**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 Vincent DUFOUR

**IDENTIFICATION DES SOURCES EN PESTICIDES EN  
CONTEXTE URBAIN ET DEVELOPPEMENTS  
D'ÉCHANTILLONNEURS PASSIFS DE TYPE POCIS  
Application à la Métropole Bordelaise**

Sous la direction de : Hélène BUDZINSKI  
Responsable scientifique : Marie-Hélène DÉVIER  
Responsable Industriel : Mélodie CHAMBOLLE

Soutenue le 13 décembre 2017

Membres du jury :

M. MAZELLIER, Patrick  
M. CHOUBERT, Jean-Marc  
M. GASPERI, Johnny,  
Mme BALDI, Isabelle  
Mme GOURLAY-FRANCÉ, Catherine  
M. MAZZELLA, Nicolas,  
Mme TOGOLA, Anne  
Mme CHAMBOLLE, Mélodie  
Mme DÉVIER, Marie-Hélène

Professeur, Université de Bordeaux  
Chercheur, IRSTEA-Lyon  
Maitre de conférence, Université Paris EST  
Professeure, Université de Bordeaux  
Chef d'unité, ANSES-Maison Alfort  
Chargé de recherche, IRSTEA-Bordeaux  
Ingénieur, BRGM Orléans  
Directrice du LyRE – Centre de R&D SUEZ  
Maitre de conférence, Université de Bordeaux

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examinateur  
Examinateur  
Examinateur  
Examinateur  
Invité  
Invité





# IDENTIFICATION DES SOURCES EN PESTICIDES EN CONTEXTE URBAIN ET DEVELOPPEMENTS D'ÉCHANTILLONNEURS PASSIFS DE TYPE POCIS

## Application à la Métropole Bordelaise

### Résumé :

L'augmentation globale de la démographie couplée à une amélioration du niveau de vie conduit à l'augmentation de la pression anthropique pesant sur les ressources en eau. Cette pression passe entre autre par une consommation et donc un rejet de multiples molécules organiques, parmi lesquelles les pesticides représentent des contaminants emblématiques. Longtemps utilisés en agriculture afin d'en augmenter la productivité, ces substances sont aujourd'hui utilisées également de façon importante dans notre quotidien (traitements vétérinaires, protection des matériaux de construction, peintures, papier, textiles, etc.). Cela conduit à identifier les rejets urbains comme des vecteurs de pesticides au travers des effluents de station de traitement des eaux usées ou des effluents d'exutoires pluviaux, qui viennent s'ajouter aux apports induits par l'agriculture. Cette multiplicité de sources couplée à une toxicité intrinsèque avérée en font des molécules à fort enjeu environnemental dont il est essentiel de hiérarchiser les apports afin de pouvoir mettre en place des mesures de réduction.

Dans ce cadre, un continuum péri-urbain situé sur la Métropole de Bordeaux (France) a permis de mettre en évidence des profils de contamination différents entre les eaux naturelles, les effluents urbains et les exutoires pluviaux, tant sur l'aspect qualitatif que sur l'aspect quantitatif. Si les eaux de surface sont principalement quantitativement marquées par des phytopharmaceutiques (métolachlore, glyphosate), les molécules identifiées comme potentiellement impactantes (en termes d'effets potentiels) proviennent d'avantage d'effluents urbains (fipronil, imidaclopride). En effet, les stations de traitement des eaux usées sont identifiées comme d'importants vecteurs en biocides et antiparasitaires à usages vétérinaires en raison de leur faible capacité de traitement vis-à-vis de ces contaminants. Toutefois, ces effluents ne sont que le reflet des utilisations en amont du réseau. L'investigation de ce dernier a conduit à identifier les usages domestiques comme responsables de l'introduction de certaines molécules préoccupantes tels les antiparasitaires à usages vétérinaires (fipronil et imidaclopride). En parallèle, bien que non majoritaires en ce qui concerne les apports en pesticides, les exutoires pluviaux ne sont toutefois pas négligeables et apportent en quantités conséquentes des biocides de protection (comme la carbendazime, le diuron, le propiconazole ou la terbutryne) de par le lessivage de surfaces traitées en zones urbaines. Le cas du glyphosate semble complexe puisque aucune des voies d'apport n'est clairement identifiée comme majoritaire. L'apport est très global, probablement du fait de sa multiplicité d'usages, tant en agriculture que par certains professionnels ou par les particuliers.

L'échantillonnage passif par les POCIS (Polar Organic Chemicals Integrative Sampler) a été appliqué avec succès afin de calculer des flux plus précis dans les eaux de surfaces, permettant ainsi une identification plus fine des sources majoritaires. Cet outil montre toutefois ses limites en ce qui concerne le suivi d'échantillons complexes telles que les eaux brutes, en présentant des cinétiques d'accumulation trop courtes pour permettre un suivi quantitatif du réseau d'assainissement sur de longues périodes. Ces observations ont été confirmées à l'occasion de calibrations in-situ en rivière et en entrée de station de traitement des eaux usées et qui ont donné lieu au développement de nouveaux outils. Les mini-POCIS et les POCIS-T, plus légers et plus petits ont été calibrés à la fois en laboratoire et en station de traitement des eaux usées. Ils se sont révélés plus adaptés que la forme classique pour suivre la contamination des eaux usées car ils permettent d'augmenter la durée du suivi. Ils représentent une alternative intéressante pour le suivi du réseau d'assainissement.

**Mots clés :** *échantillonneurs passifs, pesticides, sources, réseau d'assainissement, exutoires pluviaux*



# IDENTIFICATION OF PESTICIDE'S MAJOR SOURCES ON A SUBURBAN WATERSHED AND PASSIVE SAMPLING DEVELOPMENT

## Focus on Bordeaux Metropolis

### Abstract :

Global demographic increase coupled with standard of living increase drive water resources' anthropic pressure. This phenomenon is linked with consumption habits and with chemicals dispersion in environment. Pesticides are part of the most concerning contaminants. They were firstly used to enhance agricultural productivity but nowadays these chemicals are used for our daily life needs (in building materials, veterinary treatments, papers, textile products, paints, etc.) and so urban effluents such as storm sewer or wastewater treatment plant effluents are identified as important vectors of pesticides which are added to agricultural inputs. The diversity of sources coupled to an intrinsic toxicity highlight pesticides as environmental concerning compounds and their sources have to be clearly identified and classified to consider source reduction actions.

The study of an urban continuum in Bordeaux Metropolis (France) highlighted qualitative and quantitative differences in contamination profiles between river water, storm sewers and wastewater treatment plant effluents. River waters are contaminated with phytopharmaceuticals (metolachlor, glyphosate) but molecules of high ecotoxicological concern (fipronil, imidacloprid) are mostly brought by wastewater treatment plants. These structures are indeed not built for micropollutant treatment and biocides provided by wastewaters are discharged in surface water. Urban effluents reflect uses of wastewater network by private consumers and industries. Advanced investigations in the wastewater network allowed identifying them as providers of veterinary molecules such as fipronil and imidacloprid. In parallel, monitoring of rain effluents allowed to identify storm sewers as less important sources of pesticides that wastewaters but they have to be considered for some molecules. Indeed, they can locally increase contamination in natural water around the discharge site especially concerning biocides (carbendazime, diuron, propiconazole, terbutryne) because of runoff waters over treated surfaces. Case of glyphosate is much more complex because this molecule was found in every compartment and seemed to be introduced massively both by agriculture and urban effluents in link with its use by farmers but also private consumers and some professionals.

Passive sampling of water resources with POCIS (Polar Organic Chemicals Integrative Sampler) was successfully applied, allowing to quantify pesticides at trace levels and to calculate precise fluxes leading to the confirmation of previous results. However, the usefulness of this tool is limited in the case of wastewater monitoring. Uptake kinetics are too rapid to allow a quantitative characterisation of raw wastewaters over long period of deployment. These observations were confirmed with the comparison of in-situ calibration performed both in river and in effluent of a wastewater treatment plant and led to the development of new version of POCIS. Mini-POCIS and POCIS-T (lighter and smaller than original ones) were calibrated both in laboratory and in real conditions. They are more adapted than classical devices to wastewater sampling allowing covering a much longer period of monitoring.

**Keywords :** *passive samplers, pesticides, sources, wastewater network, rainfall outlet*



## **UNITÉ DE RECHERCHE**

---

**Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux (EPOC)**

UMR n°5805 CNRS

**L'équipe de Physico-Toxico Chimie de l'environnement (LPTC)**

**Université de Bordeaux,**

351 cours de la Libération,

Bâtiment A12-2<sup>ème</sup> Ouest,

33400 TALENCE

France



## Avant-propos

---

Je tiens tout d'abord à remercier Jean-Marc CHOUBERT, Johnny GASPERI, Isabelle BALDI, Catherine GOURLAY-FRANCÉ, Patrick MAZELIER, Nicolas MAZZELLA, et Anne TOGOLA de m'avoir fait bénéficier de leur savoir et de leur expérience dans le cadre de cette soutenance de thèse. Merci pour vos retours et nos échanges qui ont contribué à faire de cette soutenance un moment fort.

Il me tient à cœur de remercier l'ensemble des mes directeurs et encadrants. Hélène, c'est grâce à l'opportunité que tu m'as offert en master 1 que j'ai décidé de continuer en recherche et cela compte beaucoup à mes yeux. La thèse a été une expérience extrêmement riche tant sur le plan professionnel que sur le plan personnel et je t'en suis extrêmement reconnaissant. Merci pour nos différents échanges qui ont contribué à canaliser (au moins un peu) mon côté zébulon, tout en apprenant à faire la part des choses. Je ne désespère pas d'être, un jour, un modèle d'organisation ! Merci également pour tous les moyens mis à ma disposition dans le cadre de ces travaux. J'ai eu la chance grâce à toi de pouvoir travailler avec du matériel de pointe et avec une très grande liberté de mouvement (ce n'est pas partout que l'on peut tester des extractions SPE d'urine pour en estimer la contamination en fipronil, ni partir échantillonner un cours d'eau à 2h du matin). Je te dois énormément tant au niveau professionnel qu'humain.

Xavier, Mélodie, merci d'avoir fait confiance à un jeune diplômé de master sans grande expérience industrielle et de m'avoir ouvert les portes du LyRE. J'y ai découvert un monde que je connaissais peu, ainsi qu'une équipe formidable. Merci également pour nos échanges et vos conseils. Mon seul regret sera de ne pas avoir passé plus de temps à vos côtés pour apprendre à vous connaître tous davantage car votre équipe est riche de personnes aux multiples compétences et qualités, avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à échanger.

Marie-Hélène, merci de m'avoir fait bénéficier de ton recul et de ton expérience, notamment en ce qui concerne la rédaction scientifique. Il me reste encore un long chemin à parcourir mais ton contact m'a beaucoup appris.

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre des projets Plan Micropolluants – Bordeaux Métropole, RESEAU et REGARD. Je souhaite remercier l'ensemble des financeurs et partenaires ayant permis leur bon déroulement : la région aquitaine, le centre de recherche SUEZ – LyRE, Bordeaux Métropole, l'Agence Française pour la Biodiversité, l'Agence de l'Eau Adour-Garonne, le laboratoire EPOC. A cet égard, je tiens à remercier Geoffrey CARRERE, Julia BARRAULT, Denis SALLES, Alexandra COYNEL, Antoine LERAT, Sarah-Jane KRIEGER et Nicolas POULY, et avec qui j'ai pu plus particulièrement échanger. Cette thèse a bénéficié du soutien financier de l'Agence Nationale de la Recherche française (ANR) dans le cadre du programme investissements d'avenir, au sein du Laboratoire d'excellence COTE (ANR-10-labx-45). A ce titre,



je souhaite remercier l'ensemble de LABEX COTE et notamment Claire GOUNY, Adrien POURTIER, Julien DUMERCQ, Hélène KATZ et Claire GUYOT, merci à tous pour nos échanges.

Merci à l'ensemble des personnes présentes à l'occasion de la soutenance. C'est un moment très particulier où le stress se mêle au plaisir et où les amis, le travail et la famille se mélangent pour créer finalement un moment assez unique. Votre présence à mes côtés était une réelle source de réconfort et m'a permis de canaliser mon effervescence.

Merci à l'ensemble des membres du LyRE et de la SGAC, d'une part pour l'ensemble des campagnes d'échantillonnage que vous avez porté, mais également pour nos échanges ainsi que pour les moments passés ensemble sur les différents projets. Merci plus particulièrement à Damien, Marion-Justine et Christophe pour m'avoir aidé en ce qui concerne les prélèvements de différentes expérimentations, surtout les calibrations in-situ qui sont réellement chronophages et contraignantes au quotidien. Votre appui m'a été très précieux. Damien, merci pour ta bonne humeur et ton dynamisme qui sont une véritable source de motivation, surtout sur les périodes les plus intenses : je vais garder longtemps le souvenir de notre campagne de prélèvement nocturne de la Jalle de Blanquefort sous une pluie battante !

Mes pensées vont également aux différents membres du LPTC, tous clusters confondus. Du côté des permanents, merci tout d'abord Karyn et Patrick : vous m'avez fait bénéficier de toute votre expérience, sans réserves et j'ai grâce à vous acquis énormément de compétences (maintenant quand mes pics sont moches, je sais « comment » ils sont moches). Merci également pour votre disponibilité et votre bonne humeur même dans les moments les plus tendus de notre parcours. Nathalie, je te remercie de m'avoir transmis le goût des analyses de pesticides et des échantillonneurs passifs en master 1, ce qui m'a poussé à poursuivre sur ces thématiques. Sylvie, Laurent, Pierre, Manu, Emmanuelle, je n'ai pas réellement eu l'occasion de travailler de près avec vous mais j'ai beaucoup apprécié nos échanges. J'ai énormément sollicité certains d'entre vous et vous avez toujours répondu présent. Chef Etchebest, merci de ne pas (trop) m'avoir tenu rigueur pour les abandons de matériel en cave mission et pour tes petits « pics » qui sont assez dynamisants. Laurent, merci pour ta patience et ta gentillesse. Je me suis réellement appuyé sur toi au cours de ces 4 ans et tu as toujours su m'aiguiller, mais j'ai également apprécié nos discussions moins pro qui me conduisent d'ailleurs à bientôt investir dans un longboard (et dans les protections qui vont avec). Sylvie, merci pour ta gentillesse et ta bonne humeur, tout autant que pour tes remontrances afin que je range mon matériel, que je me tienne droit, que je m'assois correctement, que j'éteigne la lumière en sortant d'une salle et que je baisse les revers de mes pantalons. Vous m'avez tous énormément marqués.

Merci à l'ensemble des contractuels que j'ai pu croiser au laboratoire et qui m'ont fait bénéficier de leur expérience ainsi que de leurs conseils, tant sur le plan technique que sur un aspect plus organisationnel, mais également pour les « à côté » : Bobby, Caroline M., Céline, Habib, Jérémy, Laura, Lucas, Mylène, Thomas,

Valentin. Thomas, je te dois beaucoup : je garde un très bon souvenir de ton stage de master et j'ai pris plaisir à travailler avec toi par la suite. Merci pour toute ton aide concernant le traitement des échantillons (avec Lucas pour le glypho), mais également ton appui dans le cadre des calibrations in-situ, et pour les séances de course à pied afin d'évacuer le stress. Merci Céline pour ta gestion de REGARD, nos délires en pause-café. J'ai beaucoup apprécié travailler avec toi et j'espère que tu ne me tiendras pas rigueur pour l'organisation maladroite de mes filtrations (mais la tenue intégrale te va si bien) !

Merci aux doctorants et post-doctorants avec qui j'ai partagé ces années : Caro GP, Daniel, Daphné, Gabriel, Geoffroy, Hugues, Jérémie, Julie, Juliette, Mathilde (copine de thèse !), Max (carotte), Nathalie C., Nathalie D., Laurine, Sébastien, Théo, Valentin, Yann. Une pensée plus particulière à Justine et Caro SL pour nos séances de chant-Disney improvisées en salle de manip ou dans les bureaux, à Nacho pour ses Tortillas, ainsi qu'à Hugues et Julie pour nos séances papote, d'excès de gras et pour votre bonne humeur/fous-rires. Merci pour ce que vous êtes au quotidien. Caro, merci encore pour ce magnifique Mug-poulpe, il est magnifique, tu as vraiment de l'or dans les doigts !

Concernant les anciens, merci Perrine pour m'avoir formé aux calibrations en laboratoire, et Coralie pour ta patience et pour toute l'aide que tu m'as apporté au démarrage pour la gestion du Plan Micropolluants – Bordeaux Métropole, j'ai été ravi de passer ce temps avec toi et d'avoir pu bénéficier de ton expérience et de tes conseils.

Une pensée pour certaines personnes qui ont jalonné mon parcours universitaire. J'ai eu la chance d'intégrer l'IUT Génie Biologique de Perpignan qui m'a donné l'envie de poursuivre en écotoxicologie. Merci Geneviève LEBARON, Lise BARTHELMEBS, Carole BLANCHARD, Jean-Claude HAENEL et le reste du corps enseignant pour m'avoir fait bénéficier de votre passion et de votre expérience. Merci également à Audrey PRUSKI et Gilles VETION qui m'ont accordé leur confiance pour un stage à la Station Marine de Banyuls sur mer et qui a joué le rôle de déclic (ainsi que ma première expérience en chromatographie gazeuse et SPE). Merci également à Magalie BEAUDRIMONT et Nathalie GENESTE pour ces 2 super années de master ExCE sur Bordeaux. Je me suis réellement épanoui dans cette formation et j'espère que les autres étudiants passant par là y ont pris ou y prendront autant de plaisir que moi.

J'ai rencontré des gens formidables sur ce parcours que je vois plus ou moins selon la distance qui nous sépare mais qui m'ont tout de même marqué : merci Thibaud, Damien et Jules, puis Jess, Tonton, Noé, Steven, Sarah, Claire (\*\*\*\*), pierre, Chacha, Flo, Payton, Fufu. Vous avez été (et êtes) des bouffées d'air frais !

Je pense également à ceux que je vois plus souvent et qui m'ont aidé à ne pas perdre pied durant cette expérience, en étant toujours une source de joie et de folie. Vous m'avez permis de décompresser en période de stress et de profiter tout le reste du temps : merci Bijoux, Mat (je suis fier d'être un microscope !), Julie, Sarah, Titi, Céline, Tanou. Merci également à Thaïs pour les moments pro et perso que l'on a pu

partager ensemble suite à notre stage de master, à éponger le sol imbibé par un montage défectueux de calibration.

Je n'oublie pas ma famille qui a toujours été là pour moi, qui a toujours su me reconforter dans les périodes les plus difficiles de cette aventure. Vous voir, même seulement quelques jours chaque année, a été systématiquement un plaisir doublé d'un énorme boost. Merci Estelle pour ton investissement dans la réalisation des gros schémas qui contribuent à clarifier les conclusions de ces travaux (ils sont superbes !). Merci à mes parents qui m'ont toujours encouragé à suivre la voie qui me plaisait afin que je puisse m'épanouir dans mon travail. Cette chance n'est pas donnée à tout le monde et je souhaite en avoir exploré à fond chaque possibilité que vous m'avez offerte. Merci également à mes grands-parents qui m'ont montré depuis tout petit que l'investissement personnel et professionnel peuvent être liés à un sens aigu de la famille, avec une pensée toute particulière à mon grand-père, parti trop tôt.

Enfin Laura (El Fufu, Fufu, Fufuna-Vador, Fufelle, Molybdène), tu as contribué à rendre plus douces ces 4 et intenses années. Merci pour ta patience, le soutien indéfectible dont tu as fait preuve à mon égard, et pour ton dynamisme. Ton grain de folie, que tu as su conserver en permanence, y est pour beaucoup : petits chiens en tous genres, bêtes à gneugneu, selfies improbables, « tout ça tout ça » et attaque de petits pieds, mais aussi balades, chocolats chaud et plaid. Merci car et j'ai traversé cette épreuve grâce à toi je te dois tout.

*De façon globale, je tiens à remercier l'ensemble des personnes ayant participé de près ou de loin à l'ensemble de ces travaux ainsi que celles que j'aurais omis de citer ici (avec toutes mes excuses). Il est clair à mes yeux que ce manuscrit n'est pas la résultante du travail d'une seule personne mais bien le reflet de l'interaction d'une multitude. Ni le rendu ni le plaisir que j'ai eu à m'investir dans cette aventure professionnelle et humaine n'auraient été les mêmes sans chacun d'entre vous. Aussi à tous, je vous dis un grand merci.*





# Sommaire

---

Liste des abréviations.....	19
Liste des figures .....	23
Liste des tableaux .....	31
Introduction générale .....	35
<b>CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE.....</b>	<b>41</b>
<b>I. Les Pesticides, micropolluants emblématiques .....</b>	<b>45</b>
I.1. Généralités sur les pesticides .....	45
I.2. Familles et modes d'action.....	53
I.3. Toxicité .....	59
I.4. Sources et mise sur le marché en lien avec la législation Française .....	65
<b>II. Les effluents urbains : des vecteurs de pesticides vers le milieu aquatique .....</b>	<b>73</b>
II.1. Réseau d'assainissement.....	73
II.2. L'exemple de Bordeaux Métropole : entre usages urbains et usages agricoles .....	81
II.3. Réduction à la source .....	86
<b>III. L'échantillonnage passif : un outil d'intérêt pour le suivi des masses d'eaux et l'identification de sources en pesticides au niveau ultra-traces .....</b>	<b>90</b>
III.1. Echantillonnage traditionnel .....	90
III.2. Echantillonnage passif .....	92
III.3. Le POCIS.....	98
III.4. Incidence de l'environnement sur les capacités d'échantillonnage du POCIS.....	106
III.5. Démarche corrective PRC.....	108
III.6. Des utilisations très diversifiées .....	110
<b>IV. Objectifs et enjeux des travaux de thèse .....</b>	<b>113</b>
<b>CHAPITRE 2 : MATÉRIELS ET MÉTHODES .....</b>	<b>117</b>
<b>I. Matériels mis en jeux.....</b>	<b>123</b>
I.1. Choix des molécules étudiées .....	123
I.2. Liste des références du matériel utilisé.....	134
<b>II. Extraction et analyse des pesticides dissous .....</b>	<b>135</b>
II.1. Prétraitement et conservation des échantillons .....	135
II.2. Tests de conservations .....	135
II.3. Méthodes analytiques .....	137
II.4. Extraction des pesticides en phase solide (SPE) .....	139
II.5. Analyse du glyphosate et de l'AMPA.....	146
II.6. Analyse des pesticides hydrophobes par microextraction en phase solide.....	147
II.7. Traceurs médicaments .....	149
II.8. Impact de la matrice sur les limites de quantification .....	149
<b>III. Sites et stratégies d'échantillonnage .....</b>	<b>152</b>
III.1. La Jalle de Blanquefort : un cours d'eau péri-urbain.....	152
III.2. Les exutoires pluviaux de Bordeaux Métropole .....	155
III.3. Effluents urbains.....	157
<b>IV. Calcul des flux en pesticides .....</b>	<b>161</b>

IV.1.	Mesure des débits .....	161
IV.2.	Calcul des flux .....	161
<b>V.</b>	<b>Echantillonnage passif : méthodologies et performances .....</b>	<b>163</b>
V.1.	Montage .....	163
V.2.	Extraction.....	163
V.3.	Performances analytiques.....	164
V.4.	Calcul de concentrations moyennes (TWAC) .....	166
<b>VI.</b>	<b>Suivis environnementaux et urbains.....</b>	<b>168</b>
<b>VII.</b>	<b>Calibrations POCIS .....</b>	<b>169</b>
VII.1.	Calibration <i>in-situ</i> sur la Jalle de Blanquefort.....	169
VII.2.	Calibration <i>in-situ</i> dans les eaux brutes de la STEU de Louis Fargue .....	170
VII.3.	Calibration de nouveaux POCIS et calibration en laboratoire.....	171
VII.4.	Calibration de nouveaux POCIS dans les eaux brutes de la STEU de Louis Fargue et validation en réseau d'assainissement.....	173
VII.5.	Evaluation de l'impact de la nature/porosité de la membrane semi-perméable sur l'accumulation de contaminants organiques polaires dans les POCIS.....	175
<b>CHAPITRE 3 : IDENTIFICATION DES SOURCES MAJORITAIRES EN PESTICIDES .....</b>		<b>179</b>
<b>I.</b>	<b>Caractérisation d'une rivière péri-urbaine .....</b>	<b>185</b>
I.1.	Incidence de la méthodologie d'échantillonnage .....	185
I.2.	Contamination en pesticides .....	188
I.3.	Calcul de flux.....	197
<b>II.</b>	<b>Contamination d'exutoires pluviaux en pesticides .....</b>	<b>205</b>
II.1.	Pollutogramme en exutoire pluvial .....	205
II.2.	Caractérisation des exutoires pluviaux de la Métropole Bordelaise.....	209
II.3.	Apports par temps sec.....	214
<b>III.</b>	<b>Effluents urbains : vecteurs de pesticides .....</b>	<b>216</b>
III.1.	Stations de traitement des eaux usées .....	216
III.2.	Eaux usées et effluents domestiques stricts .....	223
<b>IV.</b>	<b>Hiérarchisation des sources majoritaires en pesticides.....</b>	<b>229</b>
IV.1.	Identification des sources majoritaires .....	229
IV.2.	Identification des traceurs de sources .....	233
<b>V.</b>	<b>Le cas des insecticides à usage vétérinaire .....</b>	<b>237</b>
V.1.	Identification des sources majoritaires .....	237
V.2.	Investigations dans le réseau d'assainissement.....	239
<b>CHAPITRE 4 : DÉVELOPPEMENT ET UTILISATION DE POCIS.....</b>		<b>249</b>
<b>I.</b>	<b>Détermination des taux d'échantillonnage (Rs).....</b>	<b>255</b>
I.1.	Méthodologies disponibles .....	255
I.2.	Méthodologie appliquée .....	256
I.3.	Synthèse des paramètres déterminés dans le cadre des calibrations .....	257
I.4.	Correspondance entre Rs et $k_e$ .....	258
<b>II.</b>	<b>Calibration du POCIS en eau de rivière et dans un effluent urbain .....</b>	<b>265</b>
II.1.	Milieux d'exposition .....	266
II.2.	Cinétiques d'accumulation .....	268
II.3.	Désorption des PRC .....	271
II.4.	Comparaison des échantillonnages passif, composite et ponctuel .....	275
II.5.	Avantages et limites identifiées .....	280
<b>III.</b>	<b>Développement, calibration et application d'échantillonneurs passifs pour le suivi des micropolluants dans les réseaux d'assainissement.....</b>	<b>282</b>
III.1.	Conception des nouveaux outils .....	282

III.2.	Calibration en laboratoire .....	284
III.3.	Application en STEU.....	289
III.4.	Validation en réseau d'assainissement .....	297
<b>IV.</b>	<b>Incidence d'un changement de membranes sur les cinétiques d'accumulation des POCIS .....</b>	<b>301</b>
IV.1.	Cinétiques d'accumulation et $R_s$ .....	301
IV.2.	Impact de la nature de la membrane .....	303
IV.3.	Impact d'une augmentation de la porosité.....	306
IV.4.	Désorption des PRC .....	308
<b>V.</b>	<b>Utilisation du POCIS dans le cadre d'un suivi de rivière et intérêts du POCIS.....</b>	<b>310</b>
V.1.	Aspects analytiques .....	310
V.2.	Estimation des concentrations dissoutes.....	311
V.3.	Intervalles de confiance.....	314
V.4.	Identification des sources en pesticides à l'aide des POCIS.....	316
V.5.	Comparaison avec les échantillonnages ponctuels.....	320
	<b>Synthèse et perspectives .....</b>	<b>324</b>
	<b>Annexes.....</b>	<b>338</b>
	<b>Productions scientifiques et proposition de publications .....</b>	<b>410</b>
	PUBLICATION 1: Identification of pesticides sources in a peri-urban context.....	420
	PUBLICATION 2: Etude de la contamination de la masse d'eau en pesticides, comparatif entre prélèvements ponctuels et échantillonnage passif – Application à des eaux naturelles et à des effluents de zones industrielles de la région bordelaise .....	444
	PUBLICATION 3: Development of polar organic chemical integrative samplers adapted to wastewater monitoring: laboratory and <i>in-situ</i> approaches .....	452
	PUBLICATION 4: : Impact of membrane nature and porosity on the laboratory uptake rates for pesticides and pharmaceuticals using Polar Organic Chemical Integrative Samplers .....	474
	<b>Bibliographie .....</b>	<b>498</b>





## Liste des abréviations

---

**124 DCPU** : 1,2,4-dichlorophenyl urée

**134 DCPU** : 1,3,4-dichlorophenyl urée

**1343 DCPMU** : 1-(3,4-dichlorophenyl)-3-méthylurée

**ACP** : Analyse en Composantes Principales

**AMM** : Autorisation de mise sur le marché

**AMPA** : acide aminométhylphosphonique

**AMPERES** : Analyse des Micropolluants Prioritaires et Emergents dans les Rejets et les Eaux Superficielles

**ANSES** : Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

**ATP** : Adénosine triphosphate

**CAH** : Classification Ascendante Hiérarchique

**CE50** : Concentration Efficace 50%

**CIRC** : Centre international de Recherche sur le Cancer

**CL50** : Concentration Léthale 50%

**COD** : Carbone Organique Dissous

**DBO5** : Demande Biologique en Oxygène à 5 jours

**CGDD** : Commissariat Général au Développement Durable

**DCE** : Directive Européenne Cadre sur l'Eau

**DCM** : DiChloroMéthane

**DCO** : Demande Chimique en Oxygène

**DDD** : DichloroDiphénylDichloroéthane

**DDT** : DichloroDiphénylTrichloroéthane

**DDE** : DichloroDiphényldichloroÉthylène

**DEA** : DésEthylAtrazine

**DIA** : DésIsopropylAtrazine

**DMSA** : N,N-diméthyl-N'-phenylsulfamide

**DMST** : 1,1-Dichloro-N-[(diméthylamino)sulfonyl]-1-fluoro-N-(4-méthylphenyl)methanesulfenamide

**DOM** : eaux usées domestiques

**EChA** : European Chemicals Agency

**ECPM** : Eaux Claire Parasites Météoriques

**ECPP** : Eaux Claires Parasites Permanentes

**EDTA** : Éthylène Diamine Tétra Acétique

**EFSA** : Autorité Européenne de sécurité des aliments

**EP** : Exutoire pluvial

**ESI** : Electrospray

**EU** : Eaux Usées

**FMOOC-Cl** : Chlorure de fluorénylméthoxycarbonyle

**GC** : chromatographie gazeuse

**GC-MS/MS** : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem

**HLB** : Hydrophilic Lipophilic Balanced

**ICPE** : Installation Classée pour la Protection de l'Environnement

**IE** : Impact Electronique

**k<sub>e</sub>** : constante de désorption

**K<sub>sw</sub>** : coefficient de partage entre la phase accumulatrice et l'eau

**k<sub>u</sub>** : constante d'accumulation

**LC** : chromatographie liquide

**LC-MS/MS** : chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem

**log K<sub>ow</sub>** : coefficient de partage octanol/eau

**logD** : mesure du logP pour un certain pH

**logP** : coefficient de partage octanol/eau

**LQ** : limite de quantification

**MeOH** : méthanol

**MES** : Matières En Suspension

**MRM** : Multiple Reaction Monitoring

**N-0,1** : nylon, porosité 0,1 µm

**N-30** : nylon, porosité 30 µm

**NODU** : Nombre de Doses Unités

**NOEC** : No observed Effect Concentration

**NORMAN** : Network of reference laboratories for monitoring of emerging environmental contaminants

**NQE** : Norme de Qualité Environnementale

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

**NQE-MA** : Norme de Qualité Environnementale - Moyenne Annuelle

**PC** : Polycarbonate

**PDMS** : Poly(DiMéthylSiloxane)

**PES** : PolyEtherSulfone

**PNEC** : Predicted No Effect Concentration

**POCIS** : Polar Organic Chemicals Integrative Sampler

**POEA** : Polyoxy-éthylène amine

**PRC** : Performance Reference Compound

**REACH** : Registration, Evaluation and Autorisation of Chemicals

**Rs** : taux d'échantillonnage

**RSDE** : Arrêté traitant du Rejet de Substances Dangereuses dans l'Eau

**S/N** : rapport entre l'aire du signal et l'aire du bruit

**SGAC** : Société de Gestion de l'Assainissement de la Cub

**SOeS** : Service de la donnée et des études statistiques

**SPE** : Solid Phase Micro Extraction (extraction en phase solide)

**SPMD** : Semi-Permeable Membrane Device

**SPME** : Solid Phase Micro Extraction (microextraction en phase solide)

**STEU** : Station de Traitement des Eaux Usées

**t<sub>1/2</sub>** : temps de demi-vie ou temps de demi-équilibre

**TWAC** : concentrations moyennes sur la durée d'exposition (Time Weighted Average Concentrations)

**UIPP** : Union des Industries pour la Protection des Plantes



## Liste des figures

---

Figure 1. Fréquence de quantification (%) de micropolluants dans des eaux de surface aux USA (adapté de Focazio et al. 2008 ; en bleu les pesticides les plus fréquemment quantifiés) .....	45
Figure 2. Ventes de pesticides en France en tonnes par année, par rapport aux ventes européennes (Basée sur une étude Eurostat rassemblant les données des 28 états membres de l'Union Européenne).....	46
Figure 3. Concentrations moyennes en pesticides dans les eaux de surface et eaux souterraines françaises pour l'année 2012 (Sources : Agences de l'Eau, Offices de l'Eau, BRGM Ades, BRGM, BDRHFV1 ; Traitements : SOeS).....	47
Figure 4. Synthèse de concentrations en pesticides (ng.L <sup>-1</sup> ) dans les eaux de rivière au niveau mondial (D. Alvarez et al. 2009; Battaglin et al. 2014; Belles 2012; Botta et al. 2009; Campo et al. 2013; Cruz 2015; Griffini et al. 1997; Hladik and Kolpin 2015; House et al. 1997; Köck-Schulmeyer et al. 2012; Kolpin et al. 2006; Loos et al. 2009; Miège et al. 2012; Ollers et al. 2001; Schäfer et al. 2008; Weston and Lydy 2014 à partir des données accessibles : moyennes et/ou min-max et/ou médiane) .....	48
Figure 5. Voies de transformation du fipronil dans le milieu ((Gunasekara <i>et al.</i> , 2007)) .....	49
Figure 6. Etat chimique des eaux de surfaces et souterraines évaluées dans le cadre de la DCE pour l'année 2013 (Sources : agences et offices de l'Eau - Onema - ministère en charge de l'Environnement, état des lieux 2013).....	51
Figure 7. Exemple d'évolution et de classification des pesticides depuis les années 1900 (adapté de UIPP 2003) .....	53
Figure 8. Exemples d'herbicides : classification, date de première utilisation et mode d'action .....	55
Figure 9. Exemples d'insecticides : classification, date de première utilisation et mode d'action .....	56
Figure 10. Exemples de fongicides : classification, date de première utilisation et mode d'action .....	58
Figure 11. Séquence des effets écotoxicologiques d'un polluant depuis les individus jusqu'à l'écosystème pris dans sa totalité (Ramade, 2010).....	61
Figure 12. Définition des pesticides et interconnexion des réglementations en vigueur (source : IUPP) .....	66
Figure 13. Devenir des pesticides à partir d'une application agricole, adapté de Majewski et Capel (1995), Neitsch et al. (2002), Grandcoin et al. (2017) et U.S. Geological Survey (2014) avec : 1-application ; 2- transfert atmosphérique des substances volatiles ; 3- transport atmosphérique ; 4- dépôt atmosphérique sec ou humide sur les sols et eaux de surfaces ; 5- lessivage des sols et transfert vers les eaux de surface ; 6- lessivage des sols et transfert vers les eaux souterraines ; 7- transfert de contamination entre les eaux de surface et les nappes phréatiques.....	67
Figure 14. Devenir des antiparasitaires à usages médicaux, adapté de Heberer (2002), Pills (2010) et U.S. Geological Survey (2014) avec: 1- prise de la médication par voie orale ou injection ; 2-métabolisation d'une partie par l'organisme ; 3- élimination par voie urinaire ou fécale ; 4- prise de la médication par voie superficielle ; 5- élimination au cours des actions de nettoyage de la peau ; 6- acheminement jusqu'à la STEU via le réseau d'assainissement ; 7- rejet dans les eaux de surface ; 8- transfert de contamination entre les eaux de surface et les nappes phréatiques ; 9- contamination des nappes en cas de canalisations endommagées .....	68
Figure 15. Devenir des antiparasitaires à usages vétérinaires adapté de Majewski et Capel (1995), U.S. Geological Survey (2014) et Sadaria et al. (2017), avec: 1- traitement oral ou cutané ; 2-transfert vers le réseau d'assainissement ; 3- prise en charge en STEU ; 4- rejet vers le milieu récepteur ; 5- contamination des nappes en cas de canalisations endommagées ; 6- lessivage possible en cas de précipitations ; 7- prise en charge par le réseau pluvial et rejet dans le milieu ; 8- infiltration des eaux de ruissellement ; 9- transfert de contamination entre les eaux de surface et les nappes phréatiques .....	69

Figure 16. Devenir des biocides, adapté de Majewski et Capel (1995), U.S. Geological Survey (2014) et Grandcoin et al. (2017), avec : 1- traitement de surface ou application d'une peinture protectrice ; 2- lessivage par les précipitations ; 3- infiltration dans les sols jusqu'aux nappes de surface ; 4- prise en charge par le réseau pluvial et rejets vers le milieu naturel ; 5- contamination des nappes en cas de canalisations endommagées ; 6- transfert de contamination entre les eaux de surface et les nappes phréatiques .....	71
Figure 17. Les grandes étapes de l'assainissement (Bourrier, Satin and Selmi, 2010).....	73
Figure 18. Artificialisation des sols français entre 2006 et 2015 (e : estimation ; p : données provisoires - Bottin, 2017).....	74
Figure 19. Synthèse de concentrations en pesticides dans des effluents d'exutoires pluviaux (ng.L <sup>-1</sup> ) (Quaghebeur et al., 2004; Botta et al., 2009; Battaglin et al., 2014; Bollmann, Vollertsen, et al., 2014; Gasperi et al., 2014; Wu et al., 2015) .....	75
Figure 20. Traitement des eaux usées (www.services.eau.france.fr) .....	77
Figure 21. Synthèse de concentrations (ng.L <sup>-1</sup> ) en pesticides dans les effluents d'entrée et de sortie de STEU (Ollers et al., 2001; Kolpin et al., 2006; Kahle et al., 2008; Botta et al., 2009; Campo et al., 2013; Köck-Schulmeyer et al., 2013; Loos et al., 2013; Battaglin et al., 2014; Bollmann et al., 2014a; Weston et Lydy, 2014; Cruz, 2015; Mailler et al., 2016) .....	79
Figure 22. Positionnement des exutoires pluviaux, réseaux d'assainissement et STEU sur le territoire de Bordeaux Métropole .....	82
Figure 23. Caractéristiques des 5 plus grosses stations de traitement des eaux usées de Bordeaux Métropole (trait. : traitement du paramètre ; * : basé sur les rapport de fonctionnement de 2004 (Blasco et al., 2014a, 2014b, 2014c, 2014d, 2014e, 2014f)).....	83
Figure 24. Occupation du sol sur le territoire de Bordeaux Métropole (sources : SOeS, CORINE Land Cover) .....	84
Figure 25. Caractérisation spatio-temporelle des contaminations vers le milieu aquatique et exemples de sources en pesticides.....	87
Figure 26. Concentrations totales en pesticides dissous dans la rivière Arno (Italie), de 1992 à 1995 (Griffini et al., 1997).....	90
Figure 27. Fenêtre d'échantillonnage des principaux échantillonneurs passifs présentés, en fonction du logK <sub>ow</sub> des pesticides ciblés (Namieśnik et al., 2005; Vrana, Allan, et al., 2005; Seethapathy, Górecki and Li, 2008).....	98
Figure 28. Schéma structurel du POCIS, système d'exposition sur "holder" et cage de protection en inox ..	99
Figure 29. Structure de la phase Oasis® HLB .....	99
Figure 30. Profil des concentrations relatives observables dans les échantillonneurs passifs, adapté de Seethapathy et al. (2008) .....	102
Figure 31. Accumulation du 4-nonylphénol dans la phase accumulatrice et les membranes du POCIS (Soulier, 2012).....	104
Figure 32. Processus impliquant une modification du taux d'échantillonnage Adapté de Belles (2012).....	106
Figure 33. Sélection des molécules à suivre - nombre de molécules sélectionnées en fonction de leurs usages et de leurs organismes ciblés, et partition dissoute/particulaire (Herb. : herbicides, Insect. : insecticides, Fong. : fongicides, PT : produits de transformation, Phyto. : produits phytopharmaceutiques) .....	124
Figure 34. Résultat des pesticides présentant des profils non stables au cours du test de conservation (*: significativement différent du T0 - Kruskal-Wallis et comparaison par paire de Dunn avec α=0,05).....	136

Figure 35. Exemple de l'évolution de la limite de quantification instrumentale (pg. inj), du facteur de réponse entre le natif et l'étalon interne (Ki), et du rapport d'aire entre la transition de quantification et la transition de confirmation (TQ/TC) – Cas du diuron quantifié par le diuron- <i>d6</i> .....	138
Figure 36. Contaminations mises en évidence par les blancs protocoles (ng).....	142
Figure 37. Limites de quantification et rendements de quantification calculés à partir d'échantillons artificiels à base d'eau Vittel sur l'ensemble des séries d'extraction SPE (n=30) .....	143
Figure 38. Comportements particuliers observés au cours de test de rendements de quantification (n=3).....	144
Figure 39. Composés présentant un volume de fuite dans le cadre d'extraction sur phase solide (n=3) ....	145
Figure 40. Estimation des limites de quantification (ng.L <sup>-1</sup> ) dans les échantillons artificiels, les eaux naturelles, les eaux pluviales et les eaux usées non traitées, pour les pesticides analysés par LC-MS/MS, sur la base de l'extinction de signal des étalons internes (moyenne et écart type) .....	150
Figure 41. Situation de la Jalle de Blanquefort et occupation des sols sur le territoire de Bordeaux Métropole – occupation des sols à partir des données Corinne Land Cover .....	152
Figure 42. Localisation des sites d'échantillonnage sur la Jalle de Blanquefort et dates de prélèvements (R1 : THIL, R2 : HAILLAN, R3 : PONT, R4 : TAILLAN, R5 : STEU, R6 : ROCADE, R7 : RESERVE, P : prélèvement en temps de pluie par opposition au temps sec) .....	153
Figure 43. Localisation et caractéristiques des exutoires pluviaux échantillonnés sur le territoire de Bordeaux Métropole (Granger <i>et al.</i> , 2016) et occupation du sols des bassins versants collectés (Imart, 2015) .....	154
Figure 44. Modalités de prélèvement du pollutogramme sur le site de Bois Gramond, pluviométrie horaire et volumes rejetés associés .....	157
Figure 45. Localisation et modalité d'échantillonnage des prélèvements effectués sur le réseau d'assainissement de Bordeaux Métropole (EU: eaux usées, Domestique: effluents d'origine domestique) - (Granger <i>et al.</i> , 2016) .....	158
Figure 46. Caractéristiques des principales STEU de Bordeaux Métropole .....	159
Figure 47. Etapes de mise en cartouches des POCIS suite à leur exposition (a : décongélation à température ambiante, b : démontage du POCIS, c : POCIS ouvert en deux parties, d : rinçage des membranes et collecte de la phase, d : rinçage de l'entonnoir et de la cartouche, e : remise en place du fritté en téflon).....	164
Figure 48. Limites de quantification et rendements de quantification des pesticides dans le cadre des extractions de POCIS .....	165
Figure 49. Limites de quantification et rendements de quantification estimées pour les médicaments dans le cadre des extractions de POCIS .....	166
Figure 50. Localisation des sites d'échantillonnage, dates de pose des POCIS et durées d'immersions (jours) concernant les suivis environnementaux et urbains.....	168
Figure 51. Plan expérimental de la calibration <i>in-situ</i> sur la Jalle de Blanquefort .....	169
Figure 52. Plan expérimental de la calibration <i>in-situ</i> dans les eaux brutes de la STEU de Louis Fargue .....	170
Figure 53. Plan expérimental de la calibration en laboratoire des POCIS, POCIS T et mini POCIS.....	171
Figure 54. Représentation à l'échelle relative des POCIS (a), mini POCIS (b) et POCIS-T (c), ainsi que les caractéristiques principales des outils calibrés en laboratoire (d).....	172
Figure 55. Plan expérimental de la calibration en STEU de Louis Fargue des POCIS et nouvelles versions du POCIS (mini-POCIS et POCIS-T) .....	173
Figure 56. Plan expérimental de la validation en réseau d'assainissement des POCIS, mini-POCIS et POCIS-T .....	174



Figure 57. Plan expérimental de la calibration en laboratoire pour l'évaluation de l'impact de la nature et de la porosité des membranes semi-perméables sur les cinétiques d'accumulation .....	175
Figure 58. Cartographie de la Jalle de Blanquefort, positionnement des principaux sites d'échantillonnage et localisation des zones d'importance écologique - R1 : THIL, R2 : HAILLAN, R3 : PONT, R4 : TAILLAN, R5 : STEU, R6 : ROCADE, R7 : RESERVE .....	185
Figure 59. Concentrations dissoutes (ng.L <sup>-1</sup> ) en hydroxyatrazine (b) et diuron (c) estimées à partir d'échantillonnage ponctuel et échantillonnage moyenné sur 24h, en lien avec les volumes rejetés par la STEU de Cantinolle (m <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> ) et les précipitations (mm) (a) - les incertitudes associées représentent les variations de rendement de quantification estimée sur les échantillons artificiels de la série.....	186
Figure 60. Concentrations totales dissoutes en pesticides pour la Jalle de Blanquefort de 2013 à 2016 (ng.L <sup>-1</sup> ) - R1 : THIL, R2 : HAILLAN, R3 : PONT, R4 : TAILLAN, R5 : STEU, R6 : ROCADE, R7 : RESERVE .....	188
Figure 61. Concentrations dissoutes en pesticides dans la Jalle de Blanquefort (ng.L <sup>-1</sup> ) en amont (AM ; n=21) et aval (AV ; n=77) du rejet de la STEU, ainsi que pour les site R2 sur le bras Haillan (HAIL ; n=10) et R4 sur le bras Taillan (TAIL ; n=13), en lien avec le nombre maximal de molécules détectées (n <sub>max</sub> ) – classification en fonction des usages et des organismes ciblés ; niveaux de significativité déterminés à partir d'un test de Kruskal Wallis (α : 0,05) suite au test de la normalité via un test de Shapiro-Wilk avec correction de Befferoni .....	190
Figure 62. Concentrations relatives des pesticides majoritaires aux différents sites d'échantillonnage dans la Jalle de Blanquefort (R1 : THIL, R2, HAILLAN, R3 : PONT, R4 : TAILLAN, R5 : STEU, R6 : ROCADE, R7 : RESERVE) .....	193
Figure 63. Flux en pesticides (g.an <sup>-1</sup> ) dans la Jalle de Blanquefort en fonction de leurs usages.....	198
Figure 64. Différence de flux entre les périodes de temps sec (n=68) et temps de pluie (n=42) en g.j <sup>-1</sup> aux sites de prélèvements Thil (R1), Haillan (R2), Taillan (R3), Cantinolle (R4), Rocade (R5) et Réserve (R6) pour le fipronil, métolachlore OA, le diuron, et le propiconazole (* : différence significative - test de Mann-Whitney avec α=0,05) .....	201
Figure 65. Corrélation de Pearson entre les flux annuels en AMPA et en glyphosate sur la Jalle de Blanquefort pour l'ensemble des sites d'étude, temps sec et temps de pluie confondus (α=0,05 ; p-value : <0,0001)..	203
Figure 66. Evolution des concentrations et débits (a) ainsi que l'évolution des flux en pesticides (b) au cours du pollutogramme.....	205
Figure 67. Comparaison des concentrations en pesticides estimées à l'aide de la méthodologie appliqué dans le cadre du Plan Micropolluant – Bordeaux Métropole (concentration à T0), avec les concentrations moyennées par le débit de l'évènement pluvial dans son ensemble .....	208
Figure 68. Concentrations totales et profils de contamination des exutoires pluviaux .....	210
Figure 69. Classification des pesticides par fréquence de quantification dans les exutoires pluviaux suivis en lien avec les organismes cibles et les usages. ....	211
Figure 70. Rapport de concentration entre l'AMPA et le glyphosate, et concentrations en paracétamol pour l'ensemble des exutoires pluviaux étudiés (Granger <i>et al.</i> , 2016) .....	212
Figure 71. Flux en pesticides sur les 10 exutoires pluviaux suivis pour les années 2013, 2014 et 2015 .....	213
Figure 72. Comparaison des flux annuels au niveau du site de Bois Grammont entre les périodes de temps sec et les périodes pluviales .....	214
Figure 73. Concentrations des principaux pesticides retrouvés dans les stations de traitement des eaux usées de Cantinolle (a), Louis Fargue (b) et Clos de Hilde (c) – minimum, quartile 1, médiane, quartile 3 et maximum pour chacune des molécules ; distinction entre les eaux brutes (E) et les effluents traités (S) ; * : niveau de significativité déterminé à l'aide d'un test de Mann-Whitney (α=0,05).....	216

Figure 74. Taux d'abattement moyen des pesticides retrouvés dans les STEU Cantinolle, Clos de Hilde et Louis Fargue du territoire de Bordeaux Métropole.....	219
Figure 75. Rendements d'épuration (%) des pesticides majoritaires dans les STEU Cantinolle (Cant.), Clos de Hilde (CDH) et Louis Fargue (LF) pour les années 2014 et 2015 (minimum, quartile 1, médiane, quartile 3, maximum) – niveaux de significativité estimés à partir d'un test de Kruskal Wallis et d'une comparaison par paire de Cover-Inman ( $\alpha=0,05$ ) .....	220
Figure 76. Détail des flux en pesticides rejetés par les STEU Cantinolle, Louis Fargue et Clos De Hilde ( $g.an^{-1}$ ) .....	222
Figure 77. Concentrations des principaux pesticides retrouvés dans les eaux usées de la métropole Bordelaise ( $ng.L^{-1}$ ) hors glyphosate et AMPA .....	224
Figure 78. Concentrations totales en pesticides ( $ng.L^{-1}$ ) et comparaison des profils de contamination moyen des effluents domestiques (DOM), des eaux usées (EU) et des entrées de stations de traitement des eaux (STEU) avec (a) et sans le glyphosate et l'AMPA (b).....	226
Figure 79. Estimation des apports majoritaire par rapport de concentrations entre DOM et EU et évolution du rapport entre les profils DOM et EU moyens.....	227
Figure 80. Schéma des sites considérés dans le cadre de l'identification des sources majoritaires ne pesticides sur le continuum de la Jalle de Blanquefort.....	229
Figure 81. Comparaison des flux annuels en pesticides entre l'amont de la Jalle de Blanquefort (R1), les exutoires pluviaux se rejetant dans la Jalle de Blanquefort (EP6, EP7, EP8) et les effluents de la STEU de Cantinolle (CANT.), avec en gris les molécules interdites, en vert les phytopharmaceutiques, en orange les biocides et en bleu les antiparasitaires à usages vétérinaires .....	230
Figure 82. Classification des pesticides pour chacune des masses d'eaux étudiées en fonction de leur concentration médiane et de leur fréquence de quantification moyenne en lien avec leurs usages .....	234
Figure 83. ACP (Spearman) réalisée sur l'ensemble des concentrations des échantillons dissous centrés réduits, à partir des traceurs identifiés sur la base des concentrations dans les échantillons de la Jalle de Blanquefort (Rivière), des exutoires pluviaux, des eaux usées (DOM + EU) et des STEU (entrées et sorties de Cantinolle, Clos de Hilde et Louis Fargue) .....	236
Figure 84. Flux en fipronil et imidaclopride ( $g.an^{-1}$ ) sur le bassin versant de la Jalle de Blanquefort pour les sites Thil (R1), Haillan (R2), Pont (R3), Taillan (R4), Cantinolle (R5), Rocade (R6) et Réserve (R7) – PARTIE A, et pour les effluents de la STEU de Cantinolle (CANT.) ainsi que les exutoire pluviaux EPO6 à EPO8 – PARTIE B. ....	238
Figure 85. Concentrations en fipronil et imidaclopride ( $ng.L^{-1}$ ) dans les effluents domestiques (DOM ; $n=16$ ), les eaux usées (EU ; $n=28$ ) et les eaux brutes de STEU (STEU-e ; $n=24$ ) de Bordeaux Métropole .....	239
Figure 86. Comparaison des flux hauts et bas modélisés à partir des échantillons DOM, avec les flux quantifiés en STEU ( $mg.an^{-1}.habitant^{-1}$ ) – CDH : Clos de Hilde ; estimation haute : 110 habitants par bassin échantillonné ; estimation basse : 440 habitants par bassin échantillonné .....	241
Figure 87. Présentation du site d'échantillonnage en aval du toiletteur animalier (a et b) et concentrations de l'effluent en fipronil et ses métabolites, comparé aux concentrations maximales retrouvées en DOM, EU et STEU (c) en $ng.L^{-1}$ .....	242
Figure 88. Rapport entre les concentrations du fipronil sulfone (fip. sulfone) et celles du fipronil désulfinylyl (fip. désulfinylyl) par type d'échantillons analysés, associé à l'erreur standard .....	243
Figure 89. Quantités de fipronil et ses métabolites transférés dans les eaux grises suite à un lavage de mains et un lavage de textile ( $ng.L^{-1}$ ) .....	244

Figure 90. Apport en fipronil vers le milieu naturel d'après les voies connues de transfert suite à une application vétérinaire adapté de (Sadaria <i>et al.</i> , 2017) (1 : traitement vétérinaire ; 2 : création d'une ambiance de contamination dans les lieux de vie de l'animal et transfert au propriétaire ; 3 : lessivage de la molécules par nettoyage des suraces contaminées telles la peau ou les vetement ou par toilettage de l'animal et introduction dans le réseau d'assainissement ; 4 : l'absence de traitement efficace en STEU entraîne le rejet d'une grande partie de la molécule active vers les eaux de surface ; 5 : lessivage de l'animal en période de pluie et en extérieur et transfert vers le réseau pluvial ; 6 : l'apport vers le milieu peut également être direct via des activités récréatives avec l'animal traité).....	245
Figure 91. Estimation du taux d'échantillonnage en présence de lag-effect, cas du fipronil sulfide dans les mini-POCIS dans le cadre de la calibration en laboratoire (partie III, page 293) .....	257
Figure 92. POCIS couverts de matières en suspension et biofilms après 15 jours d'immersion dans les eaux brutes de la STEU Louis Fargue (a) et légère accumulation de lingettes à la surface des cages de protection (b) .....	265
Figure 93. Paramètres physicochimiques des milieux d'exposition des calibrations en rivière et en STEU et somme des concentrations individuelles des 16 molécules inter-comparables (l'échelle correspond à la fois aux débits et aux concentrations totales ; T : température ; $\sigma$ : conductivité ;).....	267
Figure 94. Désorption des PRC (Ct/C0) en fonction du temps d'exposition pour chacune des deux calibrations <i>in-situ</i> .....	272
Figure 95. Concentration en caféine-C13 dans un extrait de POCIS T15 dilué 0, 2, 5 et 10 fois .....	275
Figure 96. Concentrations dissoutes moyennes dans la Jalle entre les jours 9 et 15 de la calibration, estimées via les POCIS (corrigés par la caféine-C13, la DIA-d5 et le salbutamol-d3), par les prélèvements composites sur 24h et par les prélèvements ponctuels .....	276
Figure 97. Rapport entre les concentrations estimées à l'aide des paramètres de la calibration <i>in-situ</i> (TWAC <sub>JALLE</sub> ) et les paramètres de la calibration en laboratoire (TWAC <sub>LABO</sub> ) .....	278
Figure 98. Concentrations dissoutes moyennes des eaux brutes de Louis Fargue entre les jours 9 et 15 de la calibration en STEU, estimées via les POCIS (avec et sans correction PRC), prélèvements composite sur 24h ou prélèvement ponctuel, et rapport des concentrations estimées par POCIS corrigé par PRC et les concentrations moyennes sur 24h .....	279
Figure 99. Schéma des POCIS (a), mini-POCIS (b) et POCIS-T (c) développés dans le cadre du suivi des micropolluants en réseau d'assainissement (S : surface exposée ; m <sub>s</sub> : masse de phase accumulatrice) ....	283
Figure 100. Photo des POCIS (1), mini-POCIS (2) et POCIS-T (3) .....	284
Figure 101. Comportement des cinétiques d'accumulation dans le POCIS en fonction du log D à pH8 des composés calibrés .....	287
Figure 102. Cinétiques d'accumulation du fipronil dans les différents dispositifs : facteur de concentration CF (L.g <sup>-1</sup> ) en fonction du temps d'immersion (a : POCIS ; b : mini-POCIS ; c : POCIS T- ; d : POCIS T+) .....	288
Figure 103. Concentrations en micropolluants dans les eaux brutes de la station de traitement des eaux usées Louis Fargue en entrée de bac de décantation (lorsque la fréquence de quantification est >80% pour sur les 15 jours de calibration).....	290
Figure 104. État des différents échantillonneurs passifs après 15 jours d'immersion dans les eaux brutes de la STEU de Lois Fargue (1 : POCIS ; 2 : mini-POCIS ; 3 : POCIS-T).....	291
Figure 105. Cinétiques d'accumulation du fipronil et du diuron dans les POCIS, mini-POCIS et POCIS-T : représentation du facteur de concentration (CF) en fonction du temps d'exposition .....	293

Figure 106. Désorption des PRC et $k_e$ associés pour chacun des échantillonneurs par représentation du rapport de concentration en fonction du temps d'exposition ( $C_t/C_0$ : rapport de concentration entre t et t0) .....	297
Figure 107. Concentrations dissoutes estimées à partir des mini-POCIS, POCIS, POCIS-T et prélèvements ponctuels pour 4, 7 et 15 jours d'immersion, et rapports de concentrations entre les POCIS et les concentrations dissoutes (ND : absence de données per perte des échantillonneurs).....	298
Figure 108. Cinétiques d'accumulation du ritonavir dans les POCIS PES (a), PC (b), N-0.1 (c) et N-30 (d) par représentation du facteur de concentrations CF ( $L.g^{-1}$ ) en fonction du temps (jours) .....	304
Figure 109. Observation par microscopie à balayage électronique des membranes PES (a), polycarbonate 0,1 (b), nylon 0,1 $\mu m$ (c) et nylon 30 $\mu m$ (d). Les images a, c et d proviennent des travaux de thèse de C. Soulier (2012) et l'image b provient des travaux de Patil et al. (2013) .....	305
Figure 110. Comparaison des $t_{1/2}$ des molécules présentant des cinétiques curvilinéaires à la fois dans les POCIS N-0,1 et les POCIS N-30 en fonction du logD à pH7 .....	306
Figure 111. Cinétique de désorption des PRC dans le cadre des POCIS PES .....	309
Figure 112. Comparaison des limites de quantification obtenues par SPE et par POCIS.....	310
Figure 113. Concentrations moyennes sur la Jalle de Blanquefort déterminées à partir des POCIS (P1: du 14/03/16 au 23/03/16 ; P2 : du 23/03/16 au 05/04/16 ; P3: du 05/04/16 au 15/04/16 ; P4 : du 15/04/16 au 25/04/16 ; P5 : du 25/04/16 au 04/05/16 ; P6 : du 04/05/16 au 17/05/16 ; P7 : du 17/05/16 au 27/07/16 ; P8 : du 27/05/16 au 06/06/16).....	312
Figure 114. Rapport de concentration entre le métolachlore et ses métabolites les métolachlore-ESA et métolachlore-OA sur les périodes d'échantillonnage .....	314
Figure 115. Suivi des flux ( $g.j^{-1}$ ) en diuron, fipronil et métolachlore dans la Jalle de Blanquefort par échantillonnage passif et prélèvement ponctuels, en vis-à-vis de la pluviométrie (mm), de la température ( $^{\circ}C$ ), du débit de la Jalle de Blanquefort ( $m^3.j^{-1}$ ) et du débit de l'effluent de la STEU Cantinolle ( $m^3.j^{-1}$ ).....	317
Figure 116. Classification ascendante hiérarchique (Pearson) des flux en pesticides ( $n>30$ ) selon qu'ils soient interdits (gris), des phytopharmaceutiques (vert), des biocides (orange) ou a usages mixte (vert/orange) 318	
Figure 117. Fréquences de quantification des pesticides recherchés au cours du suivi de la Jalle de Blanquefort pour les prélèvements ponctuels et les POCIS.....	321
Figure 118. Représentation des voies possibles d'apports en pesticides vers le milieu naturel .....	330



## Liste des tableaux

---

Tableau 1. Pesticides inclus dans la liste de substances prioritaires de la Directive Cadre Eau, et NQE associées en ng.L <sup>-1</sup> (DDT : dichlorodiphényltrichloroéthane, DDD : dichlorodiphényldichloroéthane, DDE : dichlorodiphényldichloroéthylène).....	51
Tableau 5. Facteurs d'extrapolation utilisés pour évaluer la concentration prédite sans effets prévisibles (PNEC) d'une substance chimique dans les eaux aquatiques (CE <sub>50</sub> : concentration efficace médiane ; CL <sub>50</sub> : concentration létale médiane ; NOEAC : non observed effect concentration).....	63
Tableau 6. Classification des molécules prises en compte par la directive BIOCIDE (2012/128/CE) en fonction de leurs usages (Tableau réalisé à partir des données disponibles sur le site de l'European Chemical Agency à la date du 04/11/2016).....	70
Tableau 7. Positionnement de Bordeaux Métropole au sein des 18 métropoles françaises (*: données issues du Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire pour l'année 2015 et données complémentaires récupérées auprès de la Direction Eau & Assainissement du Pôle Service & infrastructures pour le Grand Nancy, de l'Eau du Ponant pour Brest Métropole, le SIAAP pour Le Grand Paris, Rapport du prix de l'eau et de la qualité de l'assainissement pour la Métropole de Tours).....	81
Tableau 8. Propriété et usages des différents pesticides étudiés dans le cadre de ces travaux .....	125
Tableau 9. Détail des solvants, réactifs, gaz et produits chimiques utilisés.....	134
Tableau 10. Détails des différents consommables et matériels utilisés .....	134
Tableau 11. Paramètres chromatographiques et de spectrométrie de masse pour l'analyse des pesticides par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem.....	140
Tableau 12. Transitions et paramètres associés pour l'analyse des pesticides par LC-MS/MS (Frag. : tension du fragmenteur, CE : énergie de collision, TQ : transition de quantification, TC : transition de confirmation, RT : temps de rétention, LQ : limite de quantification instrumentale, Ki : facteur de réponse du natif par rapport à l'étalon interne).....	141
Tableau 13. Paramètres chromatographiques et de spectrométrie de masse pour l'analyse du glyphosate et de l'AMPA par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem.....	146
Tableau 14. Transitions et paramètres associés pour l'analyse du glyphosate et de l'AMPA par LC-MS/MS (Frag. : tension du fragmenteur, CE : énergie de collision, TQ : transition de quantification, TC : transition de confirmation, RT : temps de rétention, LQ : limite de quantification, Ki : facteur de réponse du natif par rapport à l'étalon interne).....	146
Tableau 15. Performances de la méthode de quantification du glyphosate et de l'AMPA à partir des échantillons artificiels (0,5 µg.L <sup>-1</sup> ) pour n=19 .....	147
Tableau 16. Paramètres chromatographiques et de spectrométrie de masse pour l'extraction et l'analyse des pesticides hydrophobes dissous par SPME couplée à la GC-MS/MS .....	148
Tableau 17. Transitions et paramètres associés pour l'analyse des pesticides dissous par SPME couplée à la GC-MS/MS (Frag. : tension du fragmenteur, CE : énergie de collision, TQ : transition de quantification, TC : transition de confirmation, RT : temps de rétention, LQ : limite de quantification, Ki : facteur de réponse du natif par rapport à l'étalon interne) .....	148
Tableau 18. Dates d'échantillonnage des exutoires pluviaux de Bordeaux Métropole.....	156
Tableau 19. Dates et modalités d'échantillonnage pour le site de Bois Gramond .....	157
Tableau 20. Caractéristiques des sites de prélèvement concernant les eaux usées (EU) échantillonnées sur le territoire de Bordeaux Métropole.....	160

Tableau 21. Caractéristiques des sites de prélèvement concernant les eaux usées domestiques strictes (DOM) échantillonnées sur le territoire de Bordeaux Métropole .....	160
Tableau 22. Paramètres chromatographiques et de spectrométrie de masse pour l'analyse des PRC par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem.....	165
Tableau 23. Transitions et paramètres associés pour l'analyse des pesticides par LC-MS/MS (Frag. : tension du fragmenteur, CE : énergie de collision, TQ : transition de quantification, TC : transition de confirmation, RT : temps de rétention, LQ : limite de quantification analytique, Ki : facteur de réponse du natif par rapport à l'étalon interne).....	165
Tableau 24. Comparaison des concentrations en pesticides dans la Jalle de Blanquefort (2013 -2016) avec les données disponibles dans la littérature pour les cours d'eaux (ng.L <sup>-1</sup> ).....	189
Tableau 25 . Pesticides dépassant les valeurs de références dans le cadre du suivi de la Jalle de Blanquefort sur l'ensemble des sites étudiés (n=121) – PNEC : concentration prédite sans effet ; MEC : concentration mesurée dans l'environnement ; Nb >LQ : nombre fois où la molécule est quantifiée ; Nb >PNEC : nombre de dépassement de la concentration prédite sans effet.....	196
Tableau 26. Evaluation de différence de flux entre temps sec (n=68) et temps de pluie (n=42) pour les pesticides quantifiés dans la Jalle de Blanquefort (n>50%) aux sites Thil (R1), Haillan (R2), Taillan (R4), Cantinolle (R5), Rocade (R6) et Réserve (R7) – Compilation des p-values obtenues dans le cadre d'un test de Mann-Whitney ( $\alpha=0,05$ ), les valeurs significatives sont inscrites en gras sur fond bleu. ....	200
Tableau 27. Matrice de corrélation de Pearson entre les flux de pesticides / paracétamol (g.min <sup>-1</sup> ) et le débit au cours du pollutogramme – les valeurs en gras sont significativement différentes de 0 ( $\alpha=0,05$ ).....	207
Tableau 28. Comparaison des concentrations estimées en pesticides dans les exutoires pluviaux avec les données disponibles dans la littérature .....	210
Tableau 29. Comparaison des concentrations estimées en pesticides en entrée de STEU avec les données disponibles dans la littérature (ng.L <sup>-1</sup> ).....	217
Tableau 30. Estimation de la contribution moyenne respective de chacune des STEU vers leur milieu récepteur, ainsi qu'en période d'étiage .....	223
Tableau 31. Classification des traceurs sélectionnés par source .....	235
Tableau 32. Méthodologies de calcul du Rs .....	255
Tableau 33. Taux d'échantillonnage déterminés pour l'ensemble des calibrations (L.j <sup>-1</sup> ), ainsi que les k <sub>e</sub> des différents PRC testés (j <sup>-1</sup> ), les Rs présentés à titre informatif pour les cinétiques présentant un lag-effect ou un burst-effect sont déterminées à partir d'une régression linéaire forcée par l'origine (Blanc : cinétique linéaire ; bleu : cinétique curvilinéaire ; vert : lag-effect ; gris : burst effect ; ND : non déterminée ; gras : r <sup>2</sup> <0,9)...	259
Tableau 34. Matrice de corrélation de Pearson entre k <sub>e</sub> et Rs des POCIS, réalisée à partir des données disponibles dans les travaux de Belles (2012), Belles et al. (2014b), Cruz (2015), Desgranges (2015) et Mazzella et al. (2010), ainsi que de celles traitées dans ce manuscrit. Seules les substances présentes dans l'ensemble des deux jeux de données ont été traitées (n≥8). Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification $\alpha=0,05$ . Les valeurs colorées du bleu clair vers le bleu foncé indiquent des coefficients de Pearson respectivement supérieurs ou égaux à 0,8 – 0,9 – 1.....	262
Tableau 35. Classification des Rs des contaminants et k <sub>e</sub> des PRC en fonction de leur niveau de corrélations (définis dans par le Tableau 34) .....	263
Tableau 36. Cinétiques des substances communes aux calibrations <i>in-situ</i> sur la Jalle de Blanquefort et pour les eaux brutes de la STEU de Louis Fargues (Rs en L.j <sup>-1</sup> ; K <sub>sw</sub> en L.g <sup>-1</sup> ; t <sub>1/2</sub> en j ; REG. : régression appliquée ; LIN. : cinétique linéaire ; CURV. : cinétique suivant la loi du premier ordre ; LAG : cinétique présentant un lag-effect, le Rs associé est donné à partir de la régression linéaire passant par l'origine ; gras : r <sup>2</sup> <0,9) .....	269

Tableau 37. Formules brutes et masses exactes des substances testées en LC-QTOF pour la validation des PRC .....	274
Tableau 38. Variations des concentrations dissoutes en fonction du logD à pH8, au sein d'un même milieu d'exposition et entre les différents aquariums (blanc : <25% ; clair : >25% ; foncé : >50%) .....	286
Tableau 39. Estimation des $k_e$ pour chacun des dispositifs.....	289
Tableau 40. Concentrations, facteurs de concentrations et détection des molécules aux différents temps de la cinétique pour les POCIS, mini-POCIS et POCIS T dans le cadre de la calibration en effluent de STEU ....	292
Tableau 41. Taux d'échantillonnage estimés en $L.j^{-1}$ en lien avec le coefficient de régression, le $K_{sw}$ en $L.g^{-1}$ et le $t_{1/2}$ en $j^{-1}$ (vert : cinétique linéaire ; bleu : cinétique curvilinéaire ; ND : non déterminé ; gras : $r^2 < 0,9$ )...	295
Tableau 42. Taux d'échantillonnage des POCIS PES, N-0,1, N-30 et PC calibrés en laboratoire (gras : $r^2 < 0,9$ ; bleu : cinétique curvilinéaire ; vert : cinétique présentant un « lag-effect »).....	302
Tableau 43. Exemples de $R_s$ générés dans le cadre de la calibration et comparaison avec la première calibration en laboratoire (cf. partie III.2 page 276), ainsi qu'avec des données disponibles dans la littérature scientifique .....	303
Tableau 44. Détermination des $k_e$ des différentes molécules calibrées en tant que PRC pour les POCIS PES, PC, N-0,1 et N-30 .....	308
Tableau 45. Intervalles de confiance (%) des concentrations estimées par les POCIS sur la base des travaux de Poulier et al. (2014) et estimés sur la base des triplicatas de POCIS de la calibration <i>in-situ</i> (partie II de ce chapitre, page 257), ainsi que du suivi de la Jalle de Blanquefort .....	315





## Introduction générale

---

Au cours de ces dernières décennies, la population mondiale explose (7,5 milliard d'êtres humains en 2017 contre 6,1 milliards au début des années 2000), en lien avec une amélioration constante des conditions de vie qui se traduit sous la forme d'une consommation individuelle toujours plus importante. Ainsi, la production mondiale annuelle de produits chimiques est passée d'un million de tonnes en 1930 à plus de quatre cent millions de tonnes au début des années 2000, avec près de 100 000 substances différentes enregistrées sur le marché communautaire (Commission des Communautés Européennes, 2001). Les applications sont très diverses, couvrant des usages tels que des retardateurs de flammes, des médicaments, des tensioactifs, des hormones, des filtres UV, des pesticides, des agents de surfaces, etc. De par leurs applications quotidiennes, ces molécules se retrouvent dans l'environnement et plus particulièrement dans les eaux de surfaces qui jouent généralement le rôle de réceptacles finaux, augmentant de façon continue la pression anthropique qui pèse sur cette ressource. Au-delà de la dégradation de la qualité de l'eau, les micropolluants organiques sont susceptibles d'interférer avec les espèces vivantes (neurotoxicité, cytotoxicité, génotoxicité, perturbations endocrinienne, etc.), impactant de ce fait l'ensemble des écosystèmes. La présence de nombreuses molécules différentes dans une même masse d'eau peut renforcer leur impact au travers de ce qui est appelé « effet cocktail », par lequel les effets toxicologiques du mélange sont plus importants que la somme des effets individuels des molécules (Celander, 2011; Kortenkamp, 2007).

Les pesticides figurent en bonne place parmi les molécules les plus souvent quantifiées dans les eaux de surfaces et les eaux souterraines, à des concentrations parmi les plus importantes, fréquemment au-delà du microgramme par litre d'eau (Petit, Michon et Lalement, 2016; Bottin, 2017). De plus, ils possèdent une toxicité intrinsèque de par leurs usages, et certains sont capables d'impacter les écosystèmes aquatiques même à des concentrations de l'ordre de la trace (nanogramme par litre). Une molécule emblématique est par exemple l'insecticide à usage vétérinaire fipronil, pour lequel des impacts écosystémiques sont estimés à partir de 0,8 ng.L<sup>-1</sup> (ANSES, Agritox), alors que les concentrations retrouvées dans les eaux de surface en France métropolitaine sont supérieures à cette valeur dans plus de 40% des cas (Cruz, 2015).

Les premiers usages de pesticides concernent l'agriculture pour laquelle ils ont massivement contribué à augmenter les rendements de production dans le cadre de la révolution chimique dès les années 1940. Toutefois, leurs usages et applications se diversifient et peuvent notamment être employés dans des objets du quotidien tels que les textiles, les papiers, les matériaux de construction, ou certain traitement antiparasitaires, qu'ils soient à usages humains ou vétérinaires. De ce fait, les pôles urbains représentent une source d'apports non négligeable en pesticides vers l'environnement au travers de leurs effluents, et peuvent être responsables d'atteintes environnementales (Munz et al., 2017). Ainsi, les exutoires pluviaux et les

stations de traitement des eaux usées sont identifiés comme d'importants vecteurs de pesticides vers le milieu naturel. Cette multiplicité d'usages associée à une forte occurrence ainsi qu'à une toxicité avérée, en fait des molécules à enjeux forts, nécessitant une réduction des apports du fait de préoccupations environnementales et/ou sanitaires.

Dans ce contexte, en vue d'une préservation des ressources en eau et des écosystèmes aquatiques, il est important de réaliser un diagnostic de la pression chimique pesant sur ces derniers. C'est ce que contribue à faire la Directive Européenne Cadre sur l'Eau (DCE) au travers de listes de substances préoccupantes parmi lesquelles 26 sont des pesticides (à différencier de la Watch List). Toutefois cette étape de diagnostic seule n'est pas une finalité puisque le constat du risque lié à la présence de pesticides dans les eaux naturelle conduit à s'interroger sur les possibles moyens d'en réduire les apports à plus ou moins long terme. S'il est théoriquement possible de traiter des rejets bien identifiés à l'instar des effluents urbains sur la base d'investissements suffisants, il est plus difficile d'appréhender les contaminations diffuses qui, par essence, ne sont pas clairement localisées ni constantes. De plus il apparait comme nécessaire de considérer l'ensemble des molécules et applications existantes.

C'est pourquoi une mesure complémentaire de réduction à la source doit être envisagée afin de limiter les apports vers le milieu naturel sur la base de substitution de molécules identifiées comme problématiques par des substances moins préoccupantes, par la réduction des doses utilisées ou en remplaçant la molécule par une action physique (ex : désherbage manuel) lorsque cela est possible. Les évènements sanitaires et environnementaux récents tels que l'extinction massive des abeilles, la présence de pesticides interdits (fipronil) dans des œufs à large consommation, la présence de glyphosate dans les urines humaines et cheveux (Génération Futures, 2017), la vente de pesticides interdits en Europe par des pays européen, ou encore les contradictions quant aux critères d'évaluation du risque de certaines substances (liste non exhaustive), permettent progressivement une prise de conscience de cette problématique à la fois par les gestionnaires mais également par le reste des citoyens. Le manque d'informations concernant les usages et les tonnages de ces substances ainsi que le manque de recul concernant leurs voies de transfert constituent cependant un frein à cette approche ; il apparait donc nécessaire d'évaluer continuellement les pressions s'exerçant sur les différents milieux ainsi que dans les différents vecteurs d'ores et déjà identifiés, afin de hiérarchiser entre elles les voies d'apport.

L'ensemble nécessite toutefois une connaissance fine des flux en matières actives transitant dans les différents compartiments étudiés. L'étape d'échantillonnage est donc cruciale et les approches classiques de prélèvement peuvent être considérées comme lacunaires dans le sens où elles renseignent de façon ponctuelle alors que les flux nécessitent d'être évalués sur de très longues périodes temporelles afin de gagner en précision. En ce sens, l'échantillonnage passif qui se développe depuis maintenant près de 30 ans semble être une approche prometteuse (Vrana et al., 2005a). Ces outils sont immergés dans la masse d'eau

pour une durée variable et accumulent en continu les contaminants d'intérêt afin de renseigner sur une concentration dissoute moyenne. Ils ont la capacité d'intégrer les événements de contamination tout en permettant un abaissement important des limites de quantification par rapport aux approches plus classiques. Il en existe de différents types selon la nature des molécules à échantillonner, mais dans le cas des pesticides les plus récemment mis sur le marché (pesticides polaires), les « Polar Organic Chemicals Integrative Samplers » (POCIS) sont souvent employés (Alvarez *et al.*, 2012; Belles, 2012; Cruz, 2015; Guibald *et al.*, 2017). Les POCIS sont fréquemment utilisés dans les eaux de surfaces bien que peu de travaux fassent état de leur immersion dans les matrices plus complexes tels les effluents urbains. A l'instar des autres échantillonneurs passifs, ils nécessitent une calibration avant de pouvoir être utilisés à grande échelle.

Les travaux décrits dans ce manuscrit s'attachent à identifier les sources majoritaires en pesticides sur la base de l'étude la métropole de Bordeaux, en ciblant plus particulièrement un continuum formé par un cours d'eau péri-urbain ainsi que par des effluents urbains (exutoires pluviaux et stations de traitement des eaux usées), poussant les investigations jusque dans les réseaux d'assainissements. Une approche classique est réalisée dans un premier temps, suivie par une approche plus intégrative sur la base du déploiement de POCIS afin de valider l'intérêt de ce dernier dans un objectif d'identification des sources (source-tracking). Les difficultés rencontrées donnent lieu au développement de nouvelles versions de cet échantillonneur passif afin de le rendre plus propice aux investigations en réseau d'assainissement. Ces améliorations passent par de multiples calibrations afin de valider leur fonctionnement et générer des données fiables.

Ainsi, le manuscrit est organisé en 4 parties, débutant par une **synthèse bibliographique** concernant les pesticides dans l'environnement, les usages et sources identifiées à l'heure actuelle. Les échantillonneurs passifs et plus particulièrement les POCIS seront abordés en termes d'usages, de performances et de contraintes afin de recontextualiser la problématique parmi les avancées récentes.

La **seconde partie** présente le matériel utilisé dans le cadre de cette étude, ainsi que les méthodes mises en œuvre, tant au niveau de l'échantillonnage, que de l'extraction des composés recherchés, ou des méthodes analytiques employées pour leur caractérisation.

La **troisième partie** porte sur les suivis environnementaux et urbains réalisés au cours de cette étude à l'aide de méthodologies conventionnelles. Elle traite de la mise en évidence des sources en pesticides en contexte urbain en se basant sur une approche empirique de caractérisation d'un continuum formé par des eaux usées, des effluents pluviaux et une rivière périurbaine. Elle donne lieu à une première publication traitant de l'identification des sources en pesticides dans un contexte urbain.

Enfin la **quatrième partie** se focalise sur les suivis réalisés à l'aide de POCIS ainsi que sur les développements réalisés afin d'adapter cet outils aux effluents urbains et plus particulièrement aux eaux

usées qui représentent un challenge à la fois environnemental mais également analytique de par la complexité de la matrice à caractériser. Elle donne lieu à trois publications scientifiques abordant respectivement la comparaison des méthodes d'échantillonnage conventionnelles et échantillonnage passif, le développement de nouveaux POCIS adaptés au suivi de réseaux d'assainissement, et l'impact de la membrane semi-perméable sur les capacités accumulatrices du POCIS.





# CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE





## Plan du chapitre 1

<b>I. Les Pesticides, micropolluants emblématiques .....</b>	<b>45</b>
I.1. Généralités sur les pesticides .....	45
I.1.1. Définitions .....	45
I.1.2. Occurrence dans les eaux naturelles .....	46
I.1.2.1. <i>Eaux de surfaces</i> .....	46
I.1.2.2. <i>Eaux souterraines</i> .....	48
I.1.2.3. <i>Produits de transformation</i> .....	49
I.1.3. Préservation de la ressource .....	49
I.1.3.1. <i>Enjeux sanitaires</i> .....	49
I.1.3.2. <i>La directive cadre sur l'eau</i> .....	50
I.1.3.3. <i>Plan Ecophyto</i> .....	52
I.2. Familles et modes d'action .....	53
I.2.1. Les Herbicides .....	54
I.2.2. Les Insecticides .....	56
I.2.3. Les Fongicides .....	57
I.3. Toxicité .....	59
I.3.1. Voies d'exposition .....	59
I.3.2. Expression de la toxicité .....	60
I.3.3. Evaluation de la toxicité et du risque environnemental .....	62
I.3.4. Prise en compte de la toxicité .....	63
I.3.4.1. <i>Aspect réglementaire</i> .....	63
I.3.4.2. <i>Perception individuelle</i> .....	64
I.4. Sources et mise sur le marché en lien avec la législation Française .....	65
I.4.1. Usages agricoles .....	66
I.4.2. Usages médicaux .....	67
I.4.3. Usages vétérinaires .....	68
I.4.4. Usages biocides .....	70
I.4.5. Sources identifiées .....	71
<b>II. Les effluents urbains : des vecteurs de pesticides vers le milieu aquatique .....</b>	<b>73</b>
II.1. Réseau d'assainissement .....	73
II.1.1. Apport via les eaux de ruissellement .....	73
II.1.2. Apport par les eaux résiduaires urbaines .....	75
II.1.2.1. <i>Traitement des effluents urbains</i> .....	76
II.1.2.2. <i>Cas des pesticides</i> .....	78
II.2. L'exemple de Bordeaux Métropole : entre usages urbains et usages agricoles .....	81
II.2.1.1. <i>Métropole Française</i> .....	81
II.2.1.2. <i>Réseau d'assainissement et réseau pluvial</i> .....	82
II.2.1.3. <i>Une métropole dans un paysage agricole</i> .....	83
II.2.1.4. <i>Prise en compte de la problématique des micropolluants</i> .....	84
II.3. Réduction à la source .....	86
II.3.1. Définition .....	86
II.3.2. Freins à la mise en place d'une démarche de réduction à la source .....	87
II.3.2.1. <i>Frein sociaux</i> .....	87
II.3.2.2. <i>Freins analytiques</i> .....	88

<b>III. L'échantillonnage passif : un outil d'intérêt pour le suivi des masses d'eaux et l'identification de sources en pesticides au niveau ultra-traces .....</b>	<b>90</b>
III.1. Echantillonnage traditionnel .....	90
III.1.1. Echantillonnage ponctuel et échantillonnage moyenné .....	90
III.1.2. Échantillonnage, prétraitement et conservation .....	91
III.2. Echantillonnage passif .....	92
III.2.1. Généralités .....	92
III.2.2. Accumulation .....	93
III.2.3. Echantillonneurs passifs pour la caractérisation des pesticides en phase dissoute .....	94
III.2.3.1. <i>Le SPMD</i> .....	94
III.2.3.2. <i>Echantillonneurs passifs en polyéthylène</i> .....	95
III.2.3.1. <i>Les silicones</i> .....	96
III.2.3.2. <i>Le Chemcatcher®</i> .....	97
III.3. Le POCIS .....	98
III.3.1. Caractéristiques .....	98
III.3.2. Calibration .....	100
III.3.2.1. <i>Principes généraux</i> .....	100
III.3.2.2. <i>Calibration en laboratoire</i> .....	100
III.3.2.3. <i>Calibration in-situ</i> .....	101
III.3.3. Un outil « multicouches » .....	102
III.3.3.1. <i>Transfert de l'analyte dans la phase accumulatrice</i> .....	102
III.3.3.2. <i>Lag-effect</i> .....	104
III.3.3.3. <i>Burst-effect</i> .....	105
III.4. Incidence de l'environnement sur les capacités d'échantillonnage du POCIS .....	106
III.4.1. La vitesse du courant .....	106
III.4.2. La température .....	107
III.4.3. Le pH .....	107
III.4.4. La salinité .....	107
III.4.5. Le biofouling .....	107
III.5. Démarche corrective PRC .....	108
III.5.1. Principe .....	108
III.5.2. Correction du taux d'échantillonnage .....	109
III.6. Des utilisations très diversifiées .....	110
III.6.1. Suivis environnementaux .....	110
III.6.2. Couplage à des tests de toxicité .....	111
III.6.3. Identification de nouvelles molécules .....	111
 <b>IV. Objectifs et enjeux des travaux de thèse .....</b>	 <b>113</b>

## I. Les Pesticides, micropolluants emblématiques

### I.1. Généralités sur les pesticides

Les micropolluants sont des molécules présentes à de faibles concentrations dans l'environnement mais pouvant impacter les écosystèmes dans lesquels on les retrouve. Cette problématique est relativement récente puisqu'elle a vu le jour avec l'amélioration des technologies analytiques ainsi que des processus d'extraction, permettant de caractériser les matrices environnementales à des concentrations de l'ordre de la trace ( $\text{ng.L}^{-1}$ ) voire de l'ultra-trace ( $\text{pg.L}^{-1}$ ). Les eaux naturelles jouent généralement le rôle de récepteurs finaux pour les micropolluants, cependant elles représentent aussi des points chauds de la biodiversité ce qui en fait des ressources à la fois précieuses et sensibles, devant être préservées. Parmi les micropolluants organiques, les pesticides font partie, avec les médicaments, des molécules les plus souvent retrouvées dans les eaux naturelles. L'étude de Focazio et al. (2008) a par exemple mis en évidence que dans des eaux de surface et souterraines destinées à la production d'eau potable sur le territoire américain, 4 des 18 molécules les plus fréquemment retrouvées sont des pesticides (**Figure 1**), le premier étant un herbicide largement utilisé en maïsiculture : le métolachlore, détecté dans près de 40% dans les eaux de surfaces analysées.

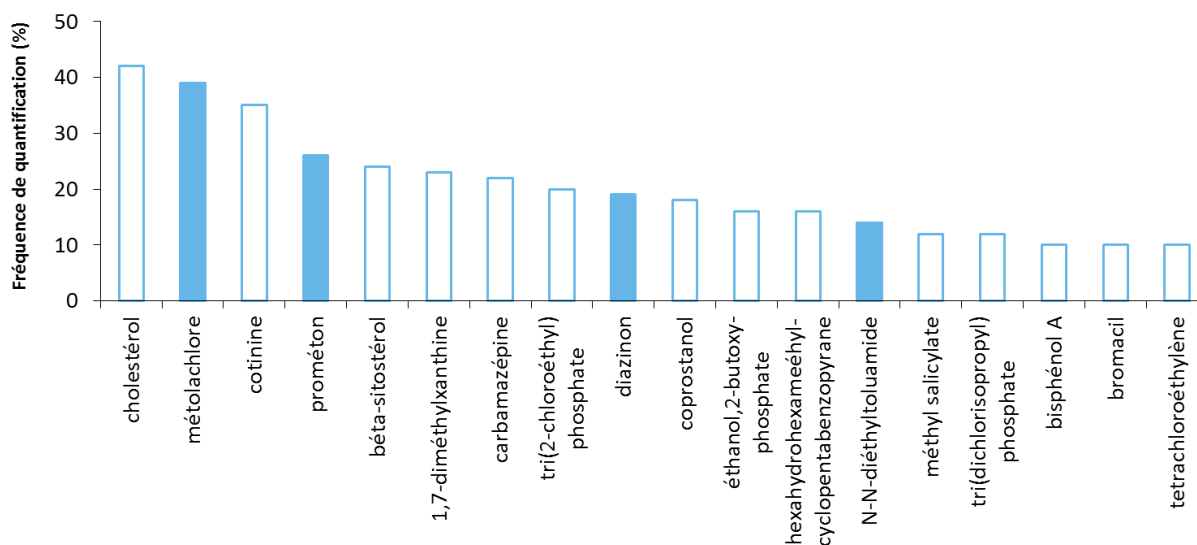


Figure 1. Fréquence de quantification (%) de micropolluants dans des eaux de surface aux USA (adapté de Focazio et al. 2008 ; en bleu les pesticides les plus fréquemment quantifiés)

#### I.1.1. Définitions

Le terme pesticide regroupe une large gamme de composés, naturels ou de synthèse, donc l'objectif est de réguler chimiquement une population d'individus nuisibles. Ces composés ont tout d'abord été introduits pour contenir certaines maladies ou pour augmenter les rendements de production du secteur agricole. Les propriétés insecticides du dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) ont été décrites en 1939 par Paul Hermann Müller (Prix Nobel de chimie 1948), et ce composé a largement permis d'endiguer une épidémie de typhus à Naples en 1943 et de protéger les soldats durant la seconde guerre mondiale, en tuant

les poux vecteurs de la bactérie pathogène (Wheeler, 1944). Avec les années, les usages des pesticides se sont multipliés et diversifiés à tel point qu'aujourd'hui ces molécules peuvent être utilisées aussi bien dans des domaines professionnels (agriculture, recouvrement de façade, protection de matériaux, etc.), que par les particuliers pour des usages d'appoint (produits antipuces, désherbage, etc.). Ces molécules sont synthétisées pour être toxiques, et selon la substance considérée, elles peuvent exercer leurs effets à de très faibles concentrations, parfois à l'état de traces ( $\text{ng.L}^{-1}$ ). De par leur structure chimique, ce sont généralement des substances persistantes dans l'environnement, capables de migrer vers de nombreux compartiments naturels tels les sols, les eaux de surfaces ou l'atmosphère, et d'impacter les organismes y résidant.

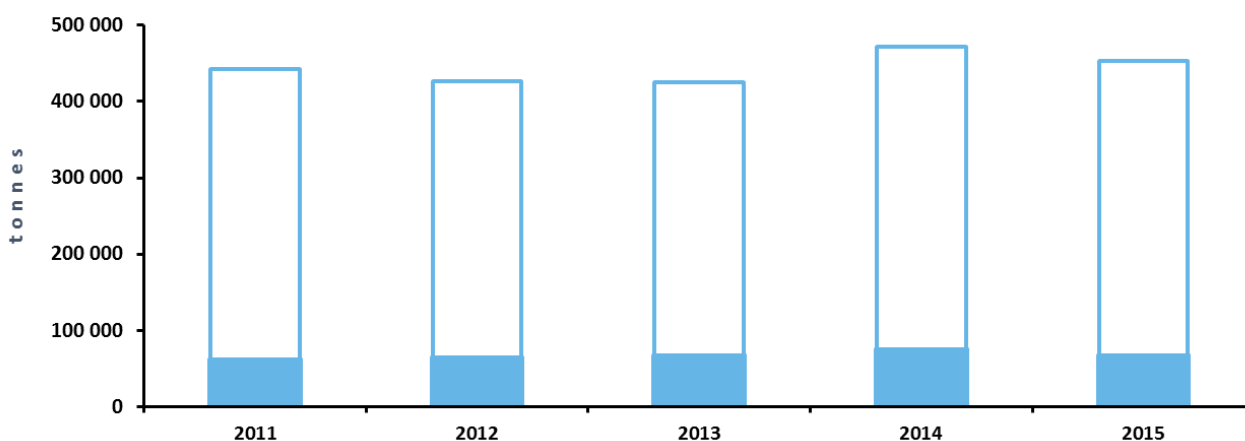


Figure 2. Ventes de pesticides en France en tonnes par année, par rapport aux ventes européennes (Basée sur une étude Eurostat rassemblant les données des 28 états membres de l'Union Européenne)

Les Etats-Unis et la Chine sont actuellement les plus gros consommateurs de pesticides au niveau mondial. D'après une étude Eurostat sur la consommation de pesticides par les pays de l'Union Européenne, la France fait partie avec l'Italie et l'Espagne des 3 plus gros consommateurs au niveau européen. Avec une moyenne de plus de 66 500 tonnes de pesticides par an, elle représente à elle seule entre 16 et 19% des ventes au cœur de l'Union Européenne (**Figure 2**). Cette consommation importante est en lien avec avec la surface dédiée à l'agriculture qui est, pour la France (29 millions d'hectares en 2016), la plus importante de l'Union Européenne (Eurostat).

### ***1.1.2. Occurrence dans les eaux naturelles***

#### *1.1.2.1. Eaux de surfaces*

De nombreuses études rapportent la présence de pesticides dans les eaux naturelles (Alvarez et al., 2009; Campo et al., 2013; Gonzalez-Rey et al., 2015; Tapie et al., 2011; Van Metre et al., 2017; Zhang et al., 2016). En France, les eaux de surface sont en grande majorité contaminées avec des concentrations totales en pesticides supérieures à  $100 \text{ ng.L}^{-1}$ , certains points chauds pouvant être contaminés à plus de  $5 000 \text{ ng.L}^{-1}$ . D'après une étude nationale réalisée en 2014 et présentée **Figure 3**, sur les 2 939 masses d'eaux suivies, 63%

ont des concentrations totales supérieures à 100 ng.L<sup>-1</sup>, et 26% des concentrations totales supérieures à 500 ng.L<sup>-1</sup>.

Au niveau mondial, les concentrations individuelles en pesticides dans les eaux de rivières sont très variables, allant de quelques pg.L<sup>-1</sup> à plusieurs centaines de µg.L<sup>-1</sup> (**Figure 4**). Les concentrations retrouvées semblent étroitement liées au bassin versant, notamment en ce qui concerne l'occupation des sols agricoles. La contamination des eaux en pesticides ne concerne pas uniquement les substances actives commercialisées : des produits de dégradation sont également retrouvés tels la DEA ou déséthylatrazine, un métabolite de l'atrazine, ou encore l'AMPA (acide aminométhylphosphonique), le métabolite du glyphosate.

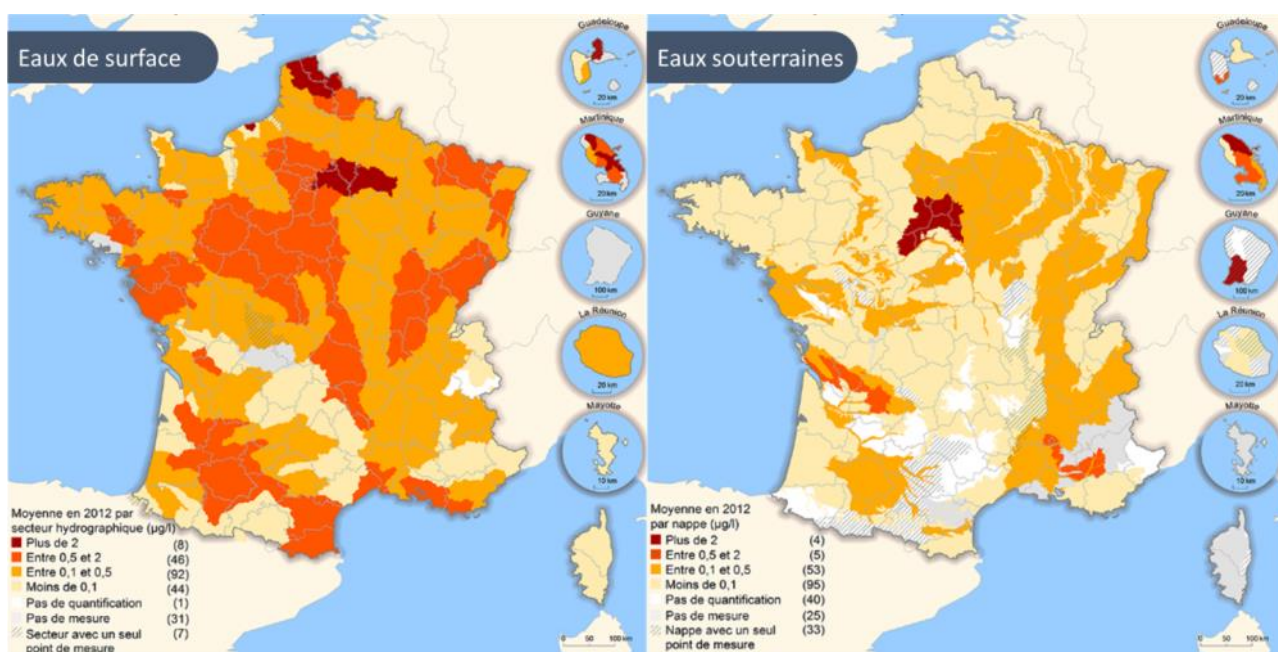


Figure 3. Concentrations moyennes en pesticides dans les eaux de surface et eaux souterraines françaises pour l'année 2012 (Sources : Agences de l'Eau, Offices de l'Eau, BRGM Ades, BRGM, BDRHFV1 ; Traitements : SOeS)

A titre d'exemple : bien que le glyphosate soit considéré actuellement comme l'un des herbicides les plus sûrs en terme de risque pour l'homme de par sa rapidité à être dégradé rapidement (Williams et al., 2000; Cerdeira et Duke, 2006), il s'avère que son produit de transformation, est également capable d'avoir une action de type herbicide, selon des mécanismes différents de la molécule mère (Gomes et al., 2016). Ce constat, associé à l'importante utilisation de glyphosate au niveau mondial, à la forte fréquence de quantification de l'AMPA ainsi qu'à la concentration à laquelle cette substance est retrouvée dans les rivières (100 – 10 000 ng.L<sup>-1</sup> d'après la **Figure 3**), illustre parfaitement l'importance de considérer également les produits de transformation dans le cadre des suivis de masses d'eau. En effet, l'AMPA est susceptible d'entraîner des effets non répertoriés sur des organismes non ciblés.

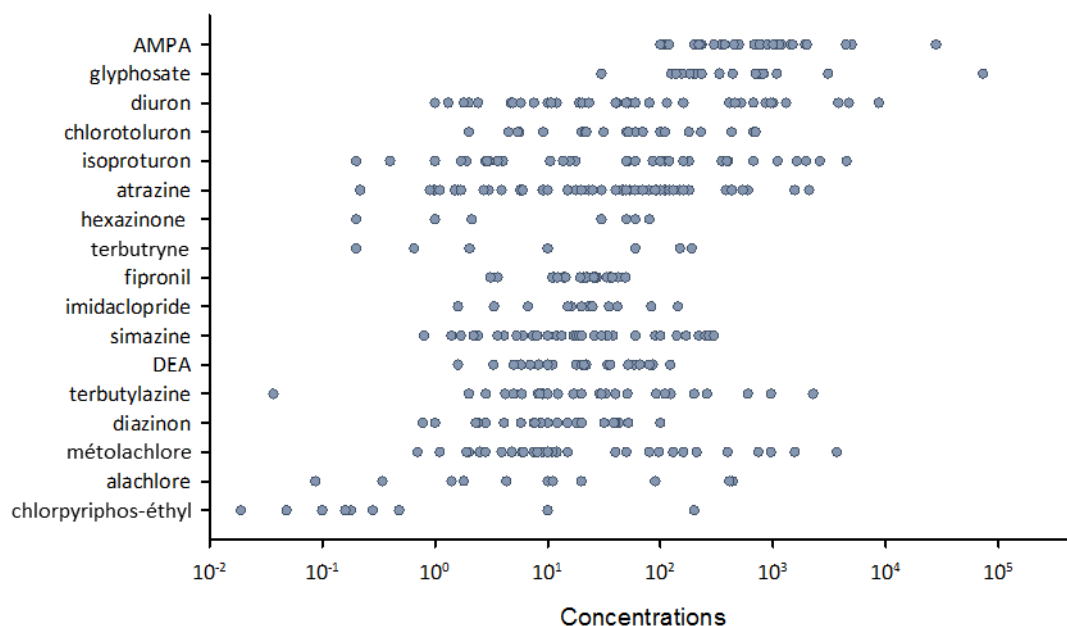


Figure 4. Synthèse de concentrations en pesticides ( $\text{ng.L}^{-1}$ ) dans les eaux de rivière au niveau mondial (D. Alvarez et al. 2009; Battaglin et al. 2014; Belles 2012; Botta et al. 2009; Campo et al. 2013; Cruz 2015; Griffini et al. 1997; Hladik et Kolpin 2015; House et al. 1997; Köck-Schulmeyer et al. 2012; Kolpin et al. 2006; Loos et al. 2009; Miège et al. 2012; Ollers et al. 2001; Schäfer et al. 2008; Weston et Lydy 2014 à partir des données accessibles : moyennes et/ou min-max et/ou médiane)

De même, les travaux de thèse de J. Cruz (2015) ont permis de mettre en évidence la présence d'une molécule préoccupante dans les eaux de surfaces françaises : le fipronil. Cette molécule à usage principalement vétérinaire a en effet été quantifiée sur l'ensemble du territoire, à des fréquences allant de 57% pour le bassin de l'agence de l'eau Loire-Bretagne à 80% pour le bassin de l'agence de l'eau Seine-Normandie. L'aspect préoccupant de cette molécule réside dans sa capacité à impacter les écosystèmes aquatiques à de faibles concentrations (PNEC, ou concentration prédite sans effet :  $0,8 \text{ ng.L}^{-1}$  – Agritox). Or, toujours d'après la même étude, le fipronil a présenté des dépassements de PNEC dans 29% (Loire-Bretagne), jusqu'à 58% des échantillons (Artois-Picardie). Bien qu'il n'y ait pas de différence significative entre les différents bassins considérés, il ressort toutefois que les masses d'eau les plus anthropisées soient également les plus impactées par cette molécule. Les usages phytopharmaceutiques de cette molécule sont restreints en France depuis 2004 et interdits dans l'union Européenne depuis 2007, indiquant des apports potentiellement urbains.

#### 1.1.2.2. Eaux souterraines

Bien que plus difficilement accessibles, les eaux souterraines peuvent également présenter une contamination en pesticides (Leistra et Boesten, 1989). Les profils présentent généralement moins de molécules, associées à des concentrations plus faibles (Stone, Gilliom et Ryberg, 2014), mais parmi lesquelles le glyphosate (Battaglin et al., 2014) et les triazines (Rodriguez-Mozaz, López De Alda et Barceló, 2004) font partie des pesticides souvent quantifiés. Au niveau du territoire français, les eaux souterraines présentent des concentrations en pesticides inférieures à  $500 \text{ ng.L}^{-1}$ , cependant des points chauds existent en île-de-

France, en Provence, et autour de l'estuaire de la Gironde (**Figure 3**). Globalement, les eaux souterraines les plus contaminées semblent situées sur les bassins versants soumis à une activité agricole importante.

### 1.1.2.3. Produits de transformation

Tous les pesticides ne sont pas stables dans le temps. Les substances actives peuvent en effet être dégradées par certains organismes comme la flore bactérienne, les algues, les plantes, etc. (Cheng, Bollag et Liu, 1990) ou encore par des processus physicochimiques tels la photodégradation, ou l'hydrolyse (Chambers, Meek et Chambers, 2010; Kaneko, 2010; Rifai, 2013). Chaque molécule, de par sa structure va être sensible à une ou plusieurs voies de transformation. Certains produits de transformation sont spécifiques à une voie de dégradation. Le fipronil peut par exemple être dégradé en un minimum de 4 molécules différentes selon la voie d'exposition, détaillée **Figure 5** (Gunasekara et al., 2007). De ce fait, la prise en compte des produits de transformation en plus de la molécule mère peut permettre de renseigner sur le comportement de la molécule dans le milieu étudié.

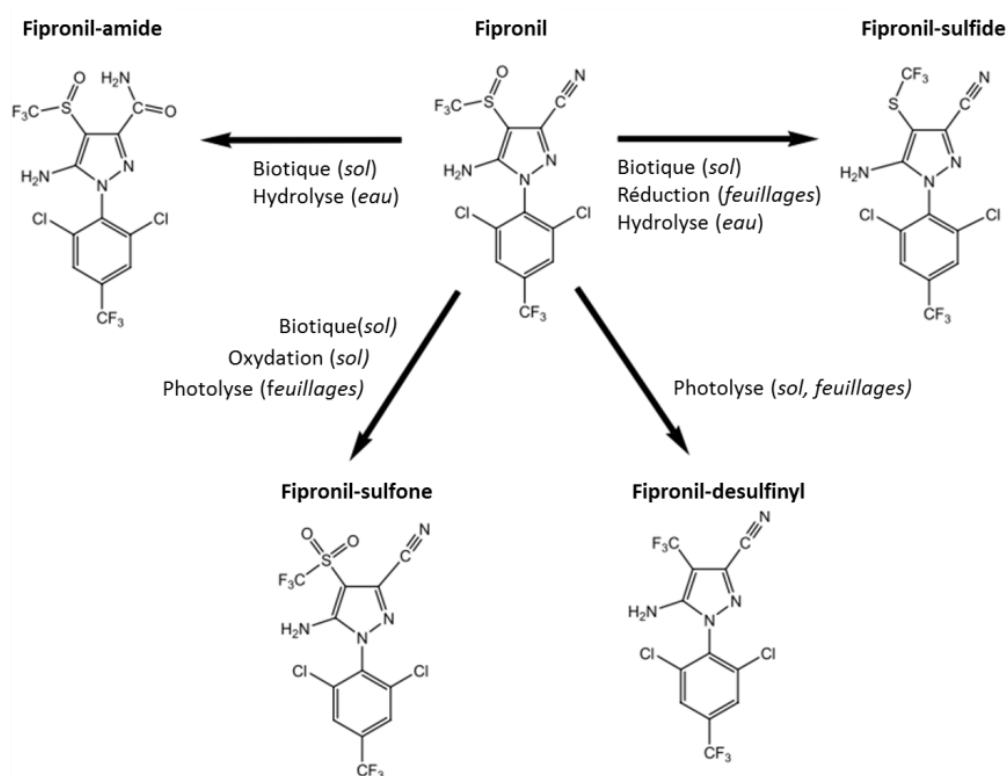


Figure 5. Voies de transformation du fipronil dans le milieu ((Gunasekara et al., 2007))

## 1.1.3. Préservation de la ressource

### 1.1.3.1. Enjeux sanitaires

Les eaux de surface et eaux souterraines sont fréquemment utilisées en tant que ressources principales de distribution d'eau potable, en lien avec des normes de distribution à respecter en vue de leur potabilisation (**directive 98/83**) : (1) jusqu'à 100 ng.L<sup>-1</sup> par substance, et jusqu'à 30 ng.L<sup>-1</sup> pour les pesticides



suivants : aldrine, dieldrine, heptachlore et heptachlorépoxyde, et (2) jusqu'à 500 ng.L<sup>-1</sup> pour la somme des résidus de pesticides. Selon cette même directive, les eaux contaminées à plus de 5 µg.L<sup>-1</sup> en résidus de pesticides sont considérées comme impropres à la potabilisation. La potabilisation d'une ressource contaminée augmente la lourdeur des traitements à appliquer en terme de cout et de temps de traitement, ce qui peut impacter le prix final de l'eau en plus d'avoir une incidence environnementale. L'apport en pesticide par les boissons est estimé à 1% de l'apport trophique total en pesticides. Ainsi, la part majoritaire est apportée par l'alimentation (Réty, 2013; Réty et al., 2012).

Il est cependant nécessaire de veiller à la protection des ressources en eau afin de garantir un produit de bonne qualité du point de vue sanitaire, et cela passe par la préservation des milieux aquatiques quels qu'ils soient.

### *1.1.3.2. La directive cadre sur l'eau*

Dans ce contexte de contamination multimoléculaire et touchant l'ensemble des compartiments aquatiques, il est nécessaire de prendre des mesures afin de protéger les écosystèmes sur le long terme. La DCE (**directive 2000/60/CE**) vise entre autre à contrôler l'état des masses d'eaux européennes, avec pour objectif final l'atteinte d'un état considéré comme « bon » d'ici à 2021 selon des critères morphologiques, biologiques et chimiques. Concernant l'évaluation chimique, elle définit une liste de 45 molécules considérées comme préoccupantes à suivre dans le milieu et des valeurs guides ou normes de qualité environnementale (NQE) à respecter (**Tableau 1**). Il est possible de distinguer des NQE moyennes sur l'année (NQE-MA), des NQE maximales admissibles (NQE-CMA). Une masse d'eau dépassant les valeurs guides pour au moins un contaminant sera déclassée et considérée comme étant dans un mauvais état chimique.

Sur les 45 substances dangereuses suivies dans le cadre de cette directive, 25 sont des pesticides ou métabolites de pesticides dont les apports vers le milieu doivent être réduites progressivement, dont 4 sont classés en tant que substances dangereuses prioritaires et dont la réduction des apports doivent être affectifs moins de 20 ans après leur inscription sur la liste, soit 2030 (**Tableau 1**). La DCE comprend également une liste de vigilance ou Watch List, faisant l'inventaire de 16 substances dont la présence environnementale est à renseigner au cours des prochaines années pour potentiellement les intégrer à la liste principale de suivi. Elle intègre notamment 5 néonicotinoïdes (acétamipride, clothianidine, imidaclopride, thiaclopride, thiaméthoxame), des pesticides reconnus pour leur toxicité et suspectés d'être impliqués dans le syndrome d'effondrement des colonies d'abeilles (Vidau et al., 2011).

D'après les Agences de l'Eau et le Ministère chargé de l'Environnement (CGDD/SOeS, 2016), 12 081 masses d'eaux sont suivies dans le cadre de la DCE dont 646 eaux souterraines, en France pour l'année 2013. A l'heure actuelle, 48% d'entre elles sont considérées comme de bonne qualité chimique pour les eaux de surface, contre 67% pour les eaux souterraines (**Figure 6**). Les pesticides sont pour partie responsables du

déclassement des masses d'eaux puisqu'ils sont retrouvés à des concentrations supérieures à 500 ng.L<sup>-1</sup> dans 56 secteurs géographiques dont 8 dépassent 2 000 ng.L<sup>-1</sup>.

Tableau 1. Pesticides inclus dans la liste de substances prioritaires de la Directive Cadre Eeau, et NQE associées en ng.L<sup>-1</sup> (DDT : dichlorodiphényltrichloroéthane, DDD : dichlorodiphényldichloroéthane, DDE : dichlorodiphényldichloroéthylène)

	NQE-MA	NQE-CMA		NQE-MA	NQE-CMA
Aclonifène	120	120	Diuron	200	1 800
Alachlore	300	700	Endosulfan	5	10
Atrazine	600	2 000	Heptachlore	0,0002	0,3
Bifenox	12	40	Hexachlorobenzène	//	50
Chlorfenviphos	100	300	Isoproturon	300	1 000
Chlorpyrifos-éthyl	30	100	Lindane	20	40
Cybutryne	2,5	16	para-para-DDT	10	//
Cyclodiènes*	10	//	Quinoxifène	150	2 700
Cypermethrine	0,08	0,6	Simazine	1 000	4 000
DDT + DDD + DDE	25	//	Terbutryne	65	340
Dichlorvos	0,6	0,7	Trifluraline	30	//
Dicofol	1,3	//			

\*: Aldrine + Dieldrine + Endrine + Isodrine

//: sans objet

NQE-MA: moyenne annuelle

NQE-CMA: Concentration maximale admissible

Toutefois, les molécules évaluées dans le cadre de la DCE sont peu nombreuses et ne couvrent pas l'ensemble des molécules les plus dommageables pour l'environnement. Les travaux de thèse de Justine Cruz (2015) font par exemple état de concentrations problématiques pour le fipronil dans près de 30% des eaux naturelles de surface suivies, cet insecticide étant considéré comme impactant pour les écosystèmes à partir de 0,8 ng.L<sup>-1</sup> (Anses – AGRITOX). De plus, les NQE actuelles ne prennent pas en compte les effets mélanges ; elles sont donc peu représentatives de la réalité environnementale et sous-estiment donc les risques (Carvalho et al., 2014).



Figure 6. Etat chimique des eaux de surfaces et souterraines évaluées dans le cadre de la DCE pour l'année 2013 (Sources : agences et offices de l'Eau - Onema - ministère en charge de l'Environnement, état des lieux 2013)

Il est nécessaire de réviser en permanence les listes de molécules suivies afin de les adapter aux habitudes de consommation, aux connaissances du risque et aux enjeux de protection de la ressource. Certains groupes de recherche tel le réseau NORMAN (Network of reference laboratories, research centres

and related organisations for monitoring of emerging environmental substances - <http://www.norman-network.net/>), préconisent même la priorisation des molécules à suivre en fonction du bassin versant considéré et des activités qu'il abrite (Brack et al., 2017). Une telle démarche permettrait d'augmenter à la fois la pertinence des molécules recherchées, la qualité du suivi et la quantité de stations évaluées, tout en permettant d'abaisser les coûts globaux d'analyses grâce à une meilleure répartition de l'effort analytique.

### 1.1.3.3. Plan Ecophyto

Le plan Ecophyto est une initiative lancée en 2008 suite au Grenelle de l'environnement et pilotée par le Ministère de l'Agriculture, de l'Agroalimentaire et de la Forêt. Il vise à réduire progressivement la consommation de phytosanitaires au niveau national afin de limiter les apports de ces contaminants vers les ressources naturelles. Initialement la réduction devait être de 50% pour 2018. Cette restriction concerne principalement l'Agriculture, mais pas uniquement. Dans ce cadre, les métropoles et agglomérations sont également tenues de stopper l'emploi de phytosanitaires notamment en ce qui concerne l'entretien des voiries. De plus, la **loi Labbé (loi n°2014-110)** visait à interdire la vente de pesticides aux particuliers pour 2020. Cette démarche a été assouplie en intégrant la notion de retrait progressif notamment via la **loi n°2015-992** relative à la transition énergétique pour la croissance verte, en interdisant la mise à libre disposition des phytopharmaceutiques, en vue de leur interdiction pour 2019.

Les objectifs ne sont pas en passe d'être totalement remplis puisque même si une baisse effective des tonnages est constatée, l'indice NODU (Nombre de Doses Unités) permettant de quantifier les usages en pesticides sous forme de doses et mis en place en 2008 dans le cadre du plan Ecophyto (<http://agriculture.gouv.fr>), a augmenté de 9,4% entre 2013 et 2014 en zone agricole contre 10,1% en zone non-agricole pour la même année. Les quantités de substances actives appliquées sont donc moins importantes mais le nombre de traitements est en augmentation. Un Plan Ecophyto 2 prend la suite du premier en vue de réduire les usages de phytopharmaceutiques de 50% d'ici à 2025.

- Les pesticides sont une classe emblématique de micropolluants.
- Les concentrations en pesticides dans le milieu vont de la trace ( $< \text{ng.L}^{-1}$ ), à plusieurs  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , dans les eaux de surface, mais également les eaux souterraines.
- Ils sont synthétisés pour être toxiques et certains peuvent impacter les écosystèmes aquatiques même à de très faibles concentrations.
- Des législations sont mises en place soit afin de réduire les apports (Ecophyto), soit afin de suivre et protéger les écosystèmes aquatiques des micropolluants (DCE).

## I.2. Familles et modes d'action

Il existe plusieurs façons de classer les pesticides : par cible, structure ou mode d'emplois (Kearney et Kaufmann, 1988). Le regroupement par type d'organisme ciblé est généralement le plus employé. On distingue ainsi 3 grandes familles de pesticides : les herbicides, les insecticides et les fongicides, possédant chacune différentes voies d'action pour limiter la propagation des espèces nuisibles ciblées. D'autres classes moins bien représentées existent toutefois, telles que les acaricides, les avicides, les rodenticides, etc. Cela fait des pesticides une classe très complexe de molécules parfois très éloignées entre elles en termes de structure, de physicochimie, de rémanence ou de toxicité, et pouvant donc avoir des comportements environnementaux / impacts très différents les unes des autres.

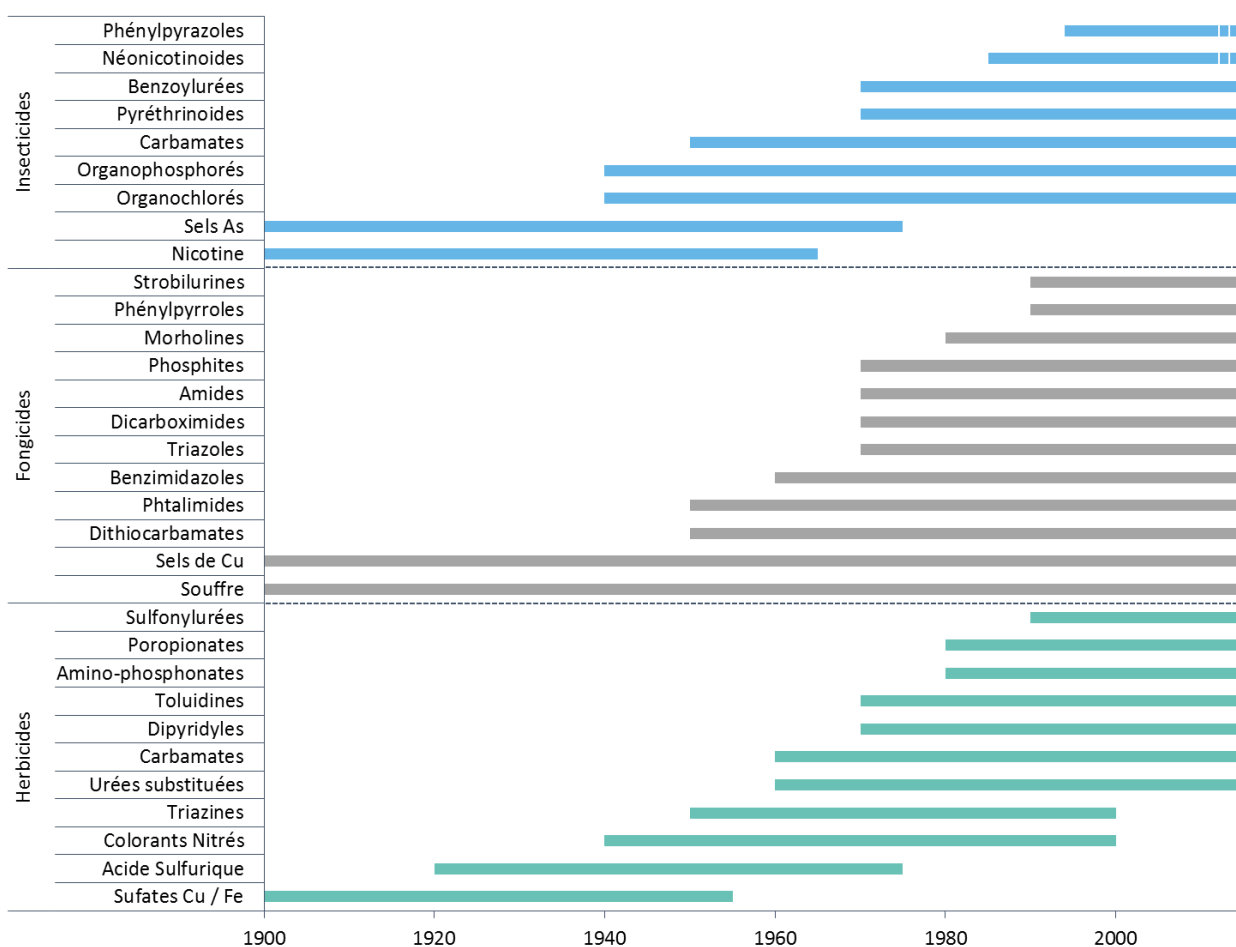


Figure 7. Exemple d'évolution et de classification des pesticides depuis les années 1900 (adapté de UIPP 2003)

Alors que les premiers pesticides utilisés étaient principalement des complexes minéraux ou élémentaires (soufre, arsenic, etc.), l'avènement de l'industrie chimique après la seconde guerre mondiale ouvre la voie des pesticides de synthèse avec l'apparition des premiers pesticides organiques employés à large échelle (Figure 7). En 2010, selon les chiffres de l'IUPP (Union pour la protection des plantes) et le Ministère de la transition écologique et solidaire, les herbicides étaient les pesticides présentant les plus importantes part de marché en France (44,9% soit 768 millions d'euros) devant les fongicides (36,6% ou 574

millions d'euros), les insecticides (6,8% ou 141 millions d'euros) et les autres formulations (11,8% ou 216 millions d'euros). Toutefois, en terme de tonnages, les fongicides sont les plus employés avec près de 300 000 tonnes en 2012, suivis de près par les herbicides ( $\approx$ 250 000 tonnes) alors que les insecticides ne représentent des tonnages moins importants ( $\approx$ 2 000 tonnes). Les insecticides Au cours de ces dernières années, on assiste à une diminution des tonnages de pesticides au niveau mondial (40% en 15 ans). Cette information doit être modérée par le fait que les molécules les plus récentes sont également plus toxiques, ce qui permet de travailler avec des quantités moins importantes. Ainsi, comme expliqué plus tôt dans ce document, l'indice NODU a augmenté de 9,4% entre 2013 et 2014 en zone agricole contre 10,1% en zone non-agricole pour la même année, indiquant que le nombre de traitements est en augmentation, malgré la diminution des tonnages.

### **1.2.1. Les Herbicides**

Les herbicides sont des substances actives permettant de lutter contre les végétaux (exemples dans la **Figure 8**). Ils sont principalement utilisés en agriculture mais comme pour les autres pesticides, leurs usages par les particuliers se répandent, même si ces substances ne sont plus en libre-service depuis janvier 2017. Il est possible de distinguer les traitements réalisés en **pré-levée** (avant la germination des cultures d'intérêt), des traitements en **post-levée** sur des cultures résistantes à la formulation employée (Lhoste, 1958). Les herbicides sont dits de **contact** s'ils migrent peu dans la plante, endommageant uniquement la zone de dépôt, ou bien **systémiques** s'ils ont la capacité de migrer dans l'ensemble du végétal à partir du point d'entrée : foliaires ou racinaires. Les formulations sont ensuite identifiées comme **sélectives** ou **non sélectives** selon que leur mode d'action va cibler précisément une famille de végétaux ou au contraire pouvoir impacter une large variété de plantes. Le glyphosate est par exemple un herbicide systémique à large spectre d'action, très largement employé à l'échelle nationale et internationale. Il n'est pas rare que les herbicides soient associés entre eux afin de gagner en efficacité. L'HRAC (Herbicide Resistance Action Committee) a défini un classement des herbicides par mode d'action ('HRAC', 2017) parmi lequel les atteintes les plus fréquentes sont :

- **L'inhibition de la photosynthèse** : Les végétaux sont des organismes autotrophes qui ont la capacité de réaliser la photosynthèse, c'est-à-dire de produire des sucres en présence de lumière, à partir du carbone atmosphérique et d'eau, afin de servir de base à de multiples métabolismes (notamment à la synthèse d'énergie sous forme de molécule d'ATP – adénosine triphosphate). Les herbicides agissant sur la photosynthèse peuvent venir interférer à plusieurs niveaux de cette chaîne. Certaines substances inhibent la synthèse des chlorophylles (carboxamides, oxadiazoles) ou des caroténoïdes, des pigments permettant normalement de protéger les chlorophylles (triazoles). Enfin, les urées substituées ainsi que les triazines (interdites depuis 2003 au niveau européen) sont capables d'inhiber le gradient d'électrons nécessaire à la synthèse d'ATP à partir des sucres.

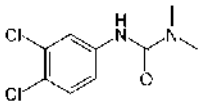
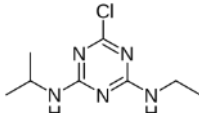
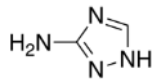
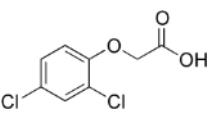
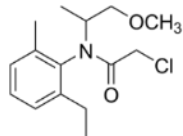
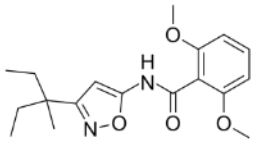
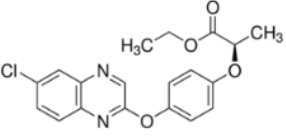
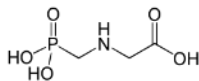
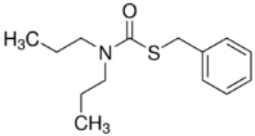
<b>INHIBITION DE LA PHOTOSYNTHESE</b>	 <p>Diuron (1951) <b>PHÉNYLURÉES</b> Inhibition du Photosystème II</p>	 <p>Atrazine (1957) <b>TRIAZINES</b> Inhibition du photosystème II</p>	 <p>Aminotriazole (1969) <b>OXADIAZOLES</b> Inhibition de la synthèse des chlorophylles</p>
<b>PERTURBATION DE LA CROISSANCE</b>	 <p>2,4-D (1950) <b>ACIDE PHÉNOXYCARBONIQUE</b> Croissance cellulaire anarchique</p>	 <p>Métolachlore (1976) <b>CHLOROACÉTAMIDES</b> Inhibition de la division cellulaire</p>	 <p>Isoxabène (1984) <b>BENZAMIDES</b> Inhibition de la synthèse de cellulose</p>
<b>ATTEINTE DES MÉTABOLISMES CELLULAIRES</b>	 <p>Quizalofop-p-ethyl (1971) <b>ARYLOXYACIDES</b> Inhibition de la synthèse d'acides gras</p>	 <p>Glyphosate (1971) <b>GLYCINES</b> Inhibition de la formation d'acides aminés</p>	 <p>Prosulfocarbe (1988) <b>THIOCARBAMATES</b> Inhibition la synthèse d'acides gras</p>

Figure 8. Exemples d'herbicides : classification, date de première utilisation et mode d'action

- l'inhibition de croissance** : certaines substances sont en mesure de cibler les mécanismes de divisions cellulaires. L'isoxabène est par exemple capable d'empêcher la synthèse de cellulose, un constituant essentiel des membranes cellulaires végétales. Les chloroacétamides (métolachlore) ou encore certains carbamates (asulame), désorganisent les microtubules cellulaires essentielles à la mitose. Les herbicides auxiniques (dicamba, picloram, 2,4-D), font partie des plus anciens herbicides sélectifs de synthèse et sont des agonistes de l'auxine, une hormone de croissance végétale. Ils entraînent une division cellulaire anarchique qui va épuiser l'organisme.

- l'altération des métabolismes cellulaires** : la perturbation des métabolismes essentiels d'un végétal peut conduire à sa mort. Ce mode d'action est repris par une grande partie des formulations du fait de la multiplicité d'atteintes possibles : les thiocarbamates et certains chloroacétamides inhibent la formation d'acides gras, alors que les sulfonylurées ainsi que les glycines empêchent la synthèse d'acides aminés. Le glyphosate (glycines), est par exemple en mesure d'inhiber l'action de l'EPSP synthase (5-Énolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase), une enzyme intervenant dans la formation des phénylalanines, tyrosine et tryptophane. En l'absence de ces acides aminés essentiels, les cellules sont dans l'incapacité de synthétiser des protéines nécessaires au bon développement de la plante.

### 1.2.2. Les Insecticides

Les insecticides sont des substances actives permettant de réguler les populations d'insectes considérés comme nuisibles. Elles sont parmi les molécules les plus actives au sein des pesticides. Les voies de lutttes peuvent s'attaquer aux œufs, larves ou insectes adultes. Les mécanismes d'action sont très variés (**Figure 9**) et l'IRAC (Insecticide Resistance Action Committee), distingue 30 groupes d'insecticides selon leur mode d'action parmi lesquels, les principaux sont :

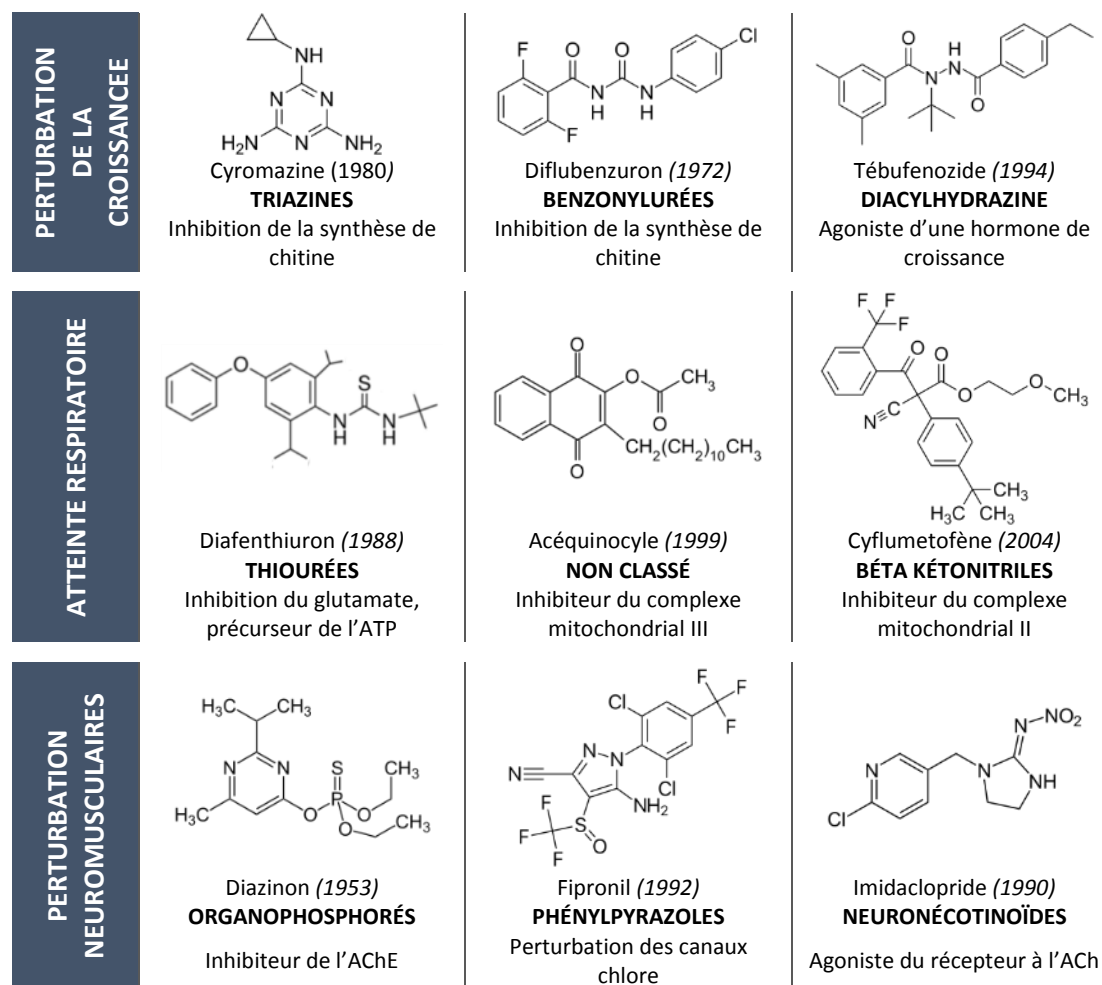


Figure 9. Exemples d'insecticides : classification, date de première utilisation et mode d'action

- Les inhibiteurs de croissance** : une des voies de régulation des insectes consiste à bloquer la synthèse de chitine comme le font la cyromazine ou des benzonylurées (chlorfluazuron, diflubenzuron), ce qui provoque la mort de l'individu durant la mue. Ce mode d'action est généralement sélectif puisque relativement spécifique aux insectes. Il est en revanche plus efficace sur les stades larvaires qu'adultes. Certaines molécules sont capables d'empêcher la liaison hormone-récepteur afin d'inhiber la croissance (étoxazole). D'autres à l'instar du phénoxy carb ou du tébufénozide sont reconnus par le récepteur hormonal et sont en mesure de l'activer, dérégulant l'homéostasie de l'organisme cible et entraînant sa mort.

- **L'atteinte respiratoire** : comme pour les végétaux, il est possible chez les insectes d'interférer avec la respiration afin d'inhiber la synthèse d'ATP. Les insecticides interférant avec le mécanisme de respiration cellulaire peuvent intervenir sur le cycle de Krebs en rendant indisponible l'un des précurseurs du cycle, donc en empêchant la production d'ATP, tel que le fait le diafenthiuron en séquestrant le glutamate. Il est également possible de rompre la chaîne du transport d'électron en interférant avec le fonctionnement des complexes protéiques inter-membranaires I à IV tels que le font la roténone (complexe I), le cyflumétofène (complexe II) ou l'acéquinocycle (complexe II).

- **Les perturbateurs neuromusculaires** : c'est le mode d'action retrouvé pour la majorité des insecticides, et c'est également celui qui possède le plus de voies d'atteintes différentes. Les insecticides de la famille des carbamates (carbosulfan), ou des organophosphorés (diazinon), ont la capacité d'inactiver l'acétylcholinestérase (AChE), une enzyme intervenant dans la transmission du message nerveux entre 2 neurones, ce qui entraîne une hyperstimulation du système nerveux de l'insecte conduisant à sa mort. A partir des années 1990, l'emploi de néonicotinoïdes se démocratise. Ces insecticides systémiques agonistes de l'ACh provoquent une stimulation continue des récepteurs à ACh, entraînant des tremblements musculaires incontrôlables. L'imidaclopride est emblématique de cette classe, largement utilisée à partir de 1994 en France (Charvet et al., 2004). D'autres classes d'insecticides comme les pyréthriinoïdes ou les organochlorés (DDT) vont en revanche interagir avec les canaux sodiums permettant la transmission de l'influx nerveux d'un bout à l'autre du neurone. Enfin, les phénylpyrazoles dont fait partie le fipronil sont des insecticides capables de bloquer le fonctionnement des neurones selon un principe similaire aux pyréthriinoïdes ou aux organochlorés, mais pour des neurones cibles différents de ces derniers.

### ***1.2.3. Les Fongicides***

Les fongicides sont des substances actives utilisées pour contrôler la propagation des champignons et des moisissures. Ils sont notamment utilisés en viticulture afin de lutter contre les parasites de la vigne (tels que la pourriture grise, l'oïdium ou le mildiou) mais aussi pour la préservation des textiles et des matériaux. Les antifongiques étaient, avant la synthèse de molécules organiques, des éléments minéraux tels que le soufre ou le cuivre, encore très largement utilisé aujourd'hui. Il existe deux types de traitement fongicides : les **actions préventives** qui ciblent les spores et empêchent la propagation du champignon, et les **traitements curatifs** appliqués afin de contrôler une population déjà installée. Parmi les principaux modes d'actions, les fongicides peuvent : **inhiber les métabolismes respiratoires, perturber la synthèse d'éléments essentiels** ou **inhiber la division cellulaire (Figure 10)**.

- **Inhibition des métabolismes respiratoires** : Comme pour les insectes ou les végétaux, les champignons et moisissures possèdent des métabolismes respiratoires. Les strobilurines comme l'azoxystrobine ou la trifloxystrobine, font partie des molécules de contact les plus employées, et agissent sur



la chaîne respiratoire en interrompant le transfert d'électrons. Elles sont généralement utilisées à titre préventif afin d'empêcher la germination des spores. Cependant, une utilisation régulière peut entraîner l'apparition de phénomènes de résistance c'est pourquoi ils sont généralement associés à d'autres molécules.

- **Perturbation de la synthèse d'éléments essentiels** : La perturbation de la synthèse d'éléments essentiels est également valable chez les moisissures. Il est possible d'interférer avec la synthèse d'acides aminés (anilinoypyridines) ou encore sur la synthèse des sucres (dicarboximides, phénylpyroles). Certains carbamates tels que la carbendazime peuvent intervenir sur plusieurs de ces voies de synthèse et provoquer un dysfonctionnement plus global.

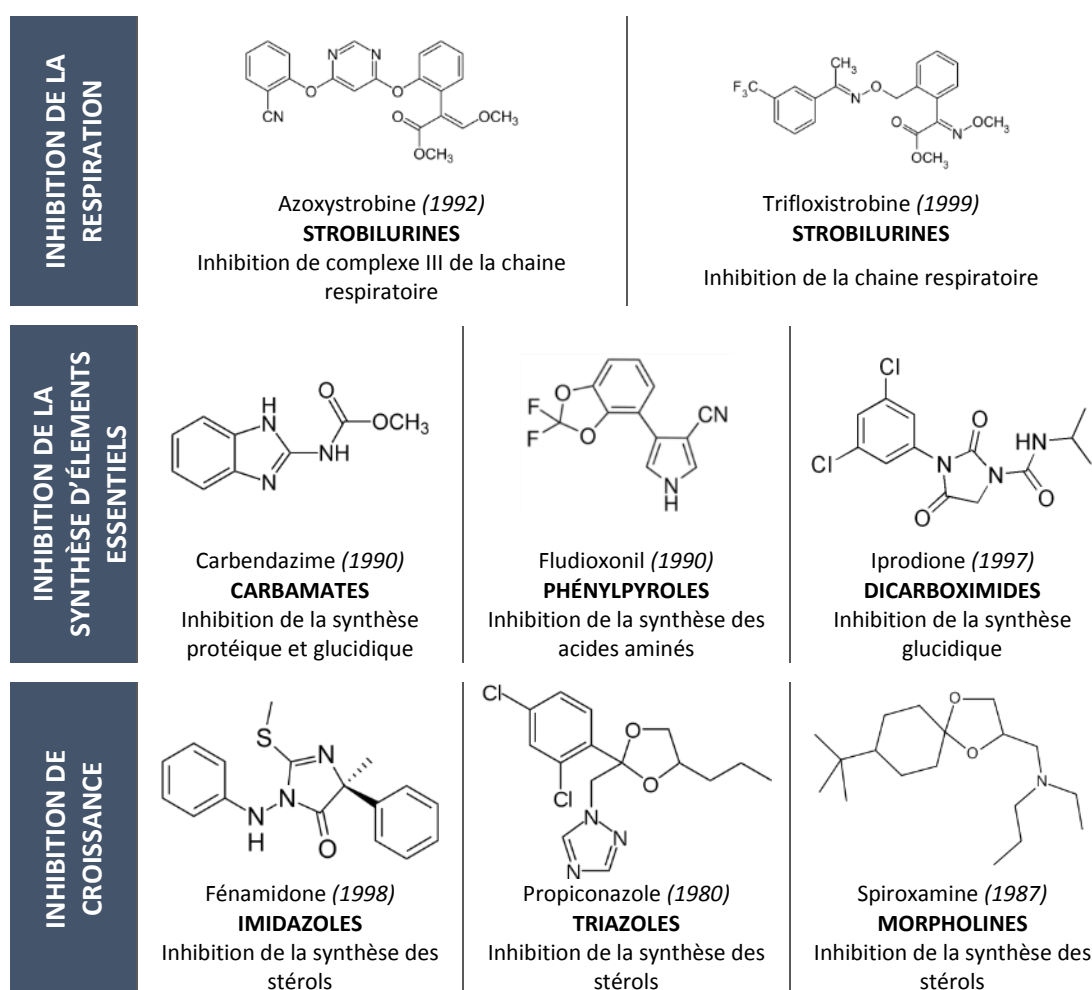


Figure 10. Exemples de fongicides : classification, date de première utilisation et mode d'action

- **Inhibition de la division cellulaire** : les carbamates, en plus d'avoir une action insecticide peuvent également être employés comme fongicides dans certains cas puisqu'ils bloquent la mitose en perturbant le fonctionnement des microtubules cytosquelettiques (voir partie I.2.2 de ce chapitre, page 56). En revanche, certaines molécules ont des modes d'actions spécifiques aux mycètes. Les fongicides de la famille des imidazoles, des morpholines, des pyrimidines et des triazoles empêchent la synthèse de stérols, des

constituants membranaires essentiels chez les champignons. En leur absence, la division cellulaire ne peut avoir lieu et l'organisme finit par mourir. Ces molécules peuvent à la fois être utilisées en tant que traitement curatif et en traitement préventif.

- Il existe 3 familles majoritaires de pesticides : Insecticides, Fongicides et Herbicides.
- Chaque famille est constituée de différentes classes chimiques possédant chacune des propriétés physico-chimiques et des modes d'actions différents.
- La liste des substances actives est en constante évolution du fait du changement continu dans les usages, la législation, les pressions sociales, etc.

### **I.3. Toxicité**

Les premières considérations vis-à-vis de la toxicité des pesticides envers l'homme et l'environnement apparaissent dans les années 1960, et gagnent le monde sociétal notamment suite à la parution de « Silent Spring » par Rachel Carson (Carson, 1962) qui réalise un synthèse de plusieurs études scientifiques sur le sujet. Elle y évoque notamment la capacité du DDT (alors largement employé comme antimoustique dans le cadre de la lutte vectorielle contre le paludisme) à perturber la reproduction de certaines espèces non cibles comme les rapaces. De par leur utilisation, les pesticides sont des molécules intrinsèquement toxiques. Pour une même molécule le mode d'action, la nature et l'intensité de l'effet toxique va être fonction de l'organisme à partir duquel est évaluée la toxicité, ainsi que de la voie d'exposition et du stade de développement de ce dernier.

#### ***1.3.1. Voies d'exposition***

Trois voies d'expositions sont possibles : la voie respiratoire (voie préférentielle pour les polluants atmosphériques), la voie transtégumentaire (traversée de la couche protectrice de l'organisme : épiderme, cuticule) ou la voie trophique (contamination via l'alimentation). La voie de pénétration d'un contaminant dans un organisme influe sur sa toxicité et le type de dommages entraînés puisqu'elle va conditionner les compartiments dans lesquels le contaminant va être retrouvé. La voie d'exposition trophique peut entraîner des phénomènes de bioamplification, c'est-à-dire l'accumulation du contaminant le long de la chaîne trophique comme c'est par exemple le cas des pesticides organochlorés dont fait partie le DDT (Leblanc, 1995). Les composé les plus bioamplifiables sont généralement les molécules les plus hydrophobes et les moins métabolisables.

### 1.3.2. Expression de la toxicité

La toxicité d'une substance représente la capacité de celle-ci à affecter le fonctionnement normal d'un organisme, d'une population ou d'un écosystème. Il est possible de distinguer la **toxicité aiguë** (mise en contact de l'organisme avec des doses importante de composé sur un court laps de temps et entraînant sa mort), la **toxicité sublétales** (mise en contact de l'organisme avec des doses importante de composé sur un court laps de temps et affectant durablement ses fonctions vitales), ainsi que la **toxicité chronique** (mise en contact d'un organisme avec de faibles doses mais sur une durée bien plus importante pouvant même s'étaler sur la durée de vie de l'organisme) (Ramade, 2010). Les effets en résultant peuvent être différents pour un même organisme selon le stade de développement : en plus d'une mortalité avérée, le contact d' $\alpha$ -cyperméthrine avec les œufs de la grenouille *Rana arvalis* va diminuer le succès d'éclosion de ce dernier. Les têtards vont eux développer des altérations physiques (tressaillements continus), alors que les stades adultes sont significativement plus petits que la moyenne (Greulich et Pflugmacher, 2003). Les stades embryonnaires semblent généralement plus affectés que les adultes pour des expositions similaires. La toxicité ne se cantonne pas à la mort de l'individu, mais peut affecter plusieurs niveaux d'organisation du vivant du niveau biochimique jusqu'à l'écosystème (**Figure 11**). Au niveau individuel, il est possible de distinguer :

- **Les altérations somatiques** : les premiers effets observables sont généralement des affections somatiques, c'est-à-dire des dommages causés aux tissus ou aux organes d'un individu. Ces affections peuvent être telles qu'elles vont entraver certains métabolismes et fonctions vitales comme la digestion, la croissance ou encore la respiration de l'individu. Au-delà de son effet neurotoxique sur les insectes (O'Brien, 1961; Benke et Murphy, 1974), le parathion est par exemple un néphrotoxique pour les mammifères (Kalender et al., 2007). Chez l'homme, l'exposition chronique aux pesticides pourrait être corrélée à de plus fortes proportions de développement de maladies neurologiques telles que la sclérose amyotrophique latérale (Bonvicini et al., 2010) ou les maladies dites d'Alzheimer et de Parkinson (Baldi et al., 2003; Elbaz et al., 2009; Firestone et al., 2005; Richardson et al., 2014).

- **Les altérations génétiques** : Les affections génétiques touchent le support de l'information génétique ou ADN. Certaines molécules peuvent entraîner des lésions de cette protéine et compromettre les informations qu'elle porte, entraînant des **mutations**. Dans le cadre des composés **mutagènes**, ou **cancérogènes**, il n'existe pas de dose seuil : la moindre exposition à un mutagène, aussi brève et faible soit elle, peut être suffisante pour induire l'apparition d'une mutation ; le temps de contact est un facteur aggravant. Ces mutations, surtout si elles affectent un stade précoce, peuvent affecter la structure de l'organisme et donner lieu à des déformations morphologiques ou à des dysfonctionnements physiologiques. Elles peuvent également être à l'origine du développement anarchique de certaines cellules, entraînant la formation de tumeurs. Certains pesticides tels que le diuron (Iyer, 2002) ou le parathion-méthyle (Cabello et al., 2001; Garcia et al., 2003) sont identifiés comme des cancérigènes. Bien que des études épidémiologiques

tendent à montrer que l'exposition aux pesticides est corrélée à une plus forte probabilité d'apparition de cancers chez l'homme (Dich et al., 1997; Bassil et al., 2007; Hoar Zahm et Ward, 2007), l'utilisation de mélanges de substance actives rend parfois difficile l'identification de la molécule responsable des effets observés.

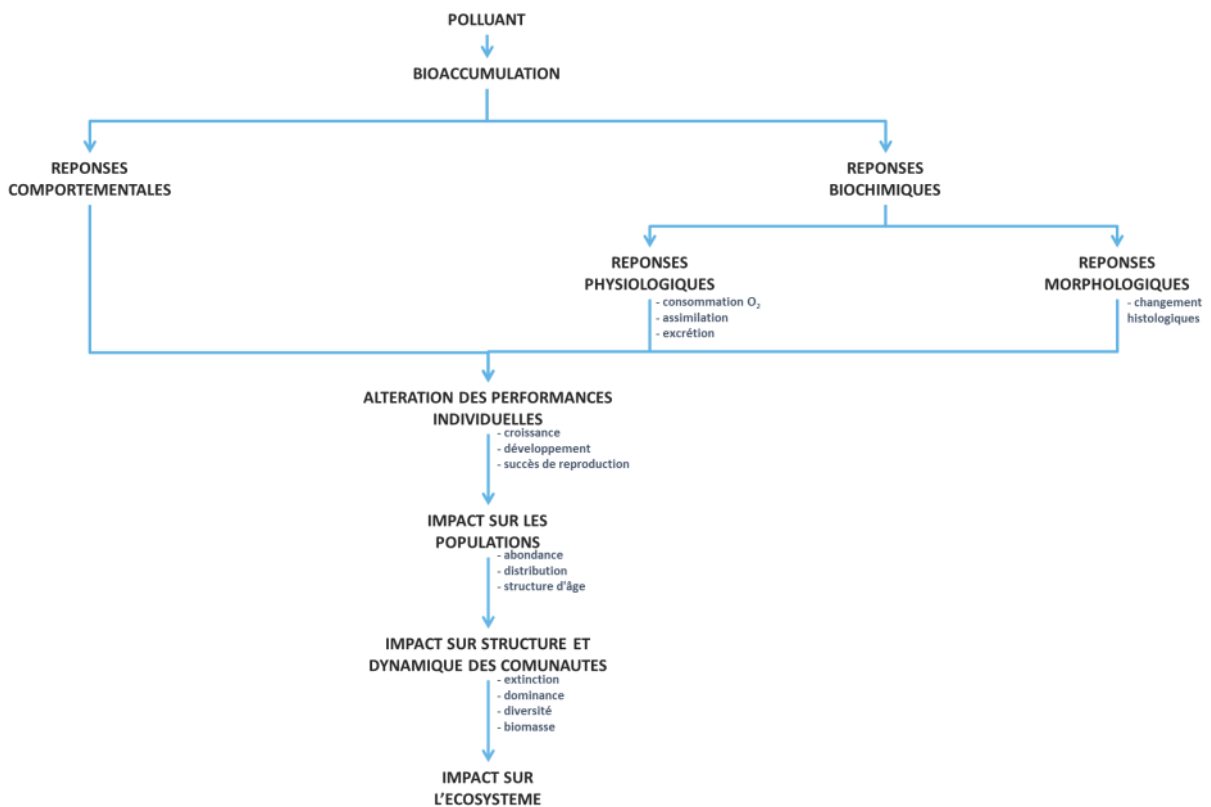


Figure 11. Séquence des effets écotoxicologiques d'un polluant depuis les individus jusqu'à l'écosystème pris dans sa totalité (Ramade, 2010)

Les mutations évoquées précédemment affectent l'individu, mais ne se transmettent pas de génération en génération à moins qu'elles ne touchent les cellules germinales de l'individu, c'est-à-dire les cellules à l'origine de la formation des gamètes. Dans ce cas, il y a alors potentiellement transmission de cette mutation aux descendants, et propagation de cette mutation ce qui peut affecter les capacités de maintien de l'espèce sur le long terme en fonction de la nature et de la gravité de la mutation.

- **Les troubles de la reproduction** : Certaines molécules peuvent entraîner des troubles de la reproduction chez les individus contaminés. Elles peuvent affecter les capacités de reproduction, soit en compromettant la fécondation, soit en entraînant la mortalité des stades embryo-larvaires. L'insecticide organochloré DDT est par exemple impliqué dans l'amincissement des coquilles d'œufs de certains rapaces, entravant le bon développement des embryons et pouvant provoquer une hausse de la mortalité prénatale (Ames, 1966; Kolaja et Hinton, 1977), alors que l'herbicide atrazine ou les insecticides diazinon et malathion peuvent affecter la motilité des spermatozoïdes (Betancourt, Reséndiz et Fierro, 2006) et ainsi réduire les

chances d'une fécondation fructueuse. A long terme, ce type de toxicité peut compromettre la pérennisation de l'espèce dans le temps.

- **La perturbation endocrinienne** : c'est à la perturbation de l'équilibre hormonal d'individus par une substance exogène, qui peut avoir un rôle a agoniste, antagoniste ou perturbateur de l'hormone elle-même. Plus d'une centaine de pesticides sont actuellement identifiés comme de potentiels perturbateurs endocriniens (Mnif et al., 2011). Ces substances vont pouvoir entrer en interaction avec les **hormones sexuelles** (androgènes, œstrogènes), les **glandes surrénales** ou encore la **thyroïde**. Ces groupes hormonaux ont la capacité de réguler différents métabolismes à de très faibles doses et leur perturbation peut interférer avec les capacités reproductrices d'un organisme. La carbendazime, utilisée pour ses propriétés fongicides peut induire une augmentation de la taille de la thyroïde et en perturber la production hormonale tout comme l'atrazine ou l'alachlore (Mastorakos et al., 2007).

### ***1.3.3. Evaluation de la toxicité et du risque environnemental***

La méthode la plus générale pour évaluer la toxicité d'une molécule consiste à la mettre en présence d'une cohorte d'organismes en doses croissantes et à rapporter le nombre d'organismes morts pour chacune des doses. Il est possible pour un même organisme d'évaluer la toxicité relative de plusieurs contaminants, et d'évaluer la toxicité d'une même substance sur plusieurs types d'organismes. Le tracé de courbes dose-réponse permet de déterminer la LD<sub>50</sub> (dose létale 50) pour laquelle 50% des organismes testés sont morts. Plus la LD<sub>50</sub> est faible plus la molécule est toxique pour l'organisme, cependant cette méthode ne donne aucune information sur la nature des altérations ayant entraîné la mort de l'organisme.

Des tests sub-létaux peuvent être mis en place ne suivant le même principe, mais en travaillant à des concentrations moindres et en se basant sur des tests plus spécifiques en ciblant un mode d'action (génétoxicité, perturbateurs endocriniens, hépatotoxicité, néphrotoxicité, etc.). Ces tests peuvent être réalisés sur des cellules, des organes ou des individus selon le niveau de représentativité recherché. Il est alors possible de déterminer une NOEC (No Observed Effect Concentration), c'est-à-dire une concentration ou dose de contaminant pour laquelle aucune atteinte n'a pu être observée. A partir des NOEC et par extrapolation il est possible de calculer des PNEC (Predicted No Effect Concentration), la plus haute concentration de la substance sans risque toxique. Selon le principe de précaution, les PNEC sont préférentiellement estimées à partir des tests chroniques, plus faibles que les tests de toxicité aiguë ou subaiguë et réalisés sur le plus grand nombre de niveaux d'intégration possible afin de minimiser l'erreur associée à l'extrapolation (**Tableau 2**).

**Tableau 2. Facteurs d'extrapolation utilisés pour évaluer la concentration prédite sans effets prévisibles (PNEC) d'une substance chimique dans les eaux aquatiques (CE<sub>50</sub> : concentration efficace médiane ; CL<sub>50</sub> : concentration létale médiane ; NOEAC : non observed effect concentration)**

<b>Evaluation de la toxicité</b>	<b>Facteur d'extrapolation</b>
Au moins une donnée de toxicité à court terme (C(E)L <sub>50</sub> ) pour chacun des trois niveaux trophiques du dossier de base	<b>1 000</b>
Une NOEC chronique (poissons ou daphnies ou un organisme représentatif des eaux salines)	<b>100</b>
Deux NOEC chroniques pour les espèces représentant deux niveaux trophiques (poissons et/ou daphnies ou un organisme représentatif des eaux salines et/ou algues)	<b>50</b>
NOEC chroniques pour au moins trois espèces (normalement poissons, daphnies ou un organisme représentatif des eaux salines et algues) représentant trois niveaux trophiques	<b>10</b>
Autres cas, y compris les données obtenues sur le terrain ou écosystèmes modèles, qui permettent de calculer et d'appliquer des facteurs de sécurité plus précis	<b>Evaluation au cas par cas</b>

Moins les données de toxicité rassemblées pour une substance sont représentatives, plus le facteur de précaution appliqué afin de calculer une PNEC est important (Marchand et Tissier, 2006). En termes de calcul de risque, la concentration dans le milieu est ramenée à la PNEC. Si le rapport des deux est inférieur à 1, alors le système n'est pas considéré comme impacté. Le fipronil est par exemple capable d'affecter les organismes aquatiques à des concentrations de l'ordre de la trace (EC<sub>50</sub> crevette : 140 ng.L<sup>-1</sup> (Gunasekara et al., 2007), PNEC : 0,8 ng.L<sup>-1</sup> (ANSES – AGRITOX)). C'est notamment ce qui lui vaut son interdiction d'utilisation en tant que phytopharmaceutique en France à partir de 2004, car il est suspecté de participer à l'effondrement des colonies d'abeilles (Vidau et al., 2011). Il faut ajouter que les produits de transformation (fipronil sulfide, fipronil sulfone) sont parfois même plus impactants sur les espèces benthiques que la molécule mère (Weston et Lydy, 2014), ce qui illustre la nécessité d'évaluer le risque intrinsèque pour chaque substance ainsi que pour ses potentiels produits de transformation.

### **1.3.4. Prise en compte de la toxicité**

#### *1.3.4.1. Aspect réglementaire*

Actuellement au niveau Européen, toute mise sur le marché de nouvelles molécules nécessite une autorisation (AMM) délivrée par l'ECHA (European Chemical Agency) dans le cadre de la réglementation REACH (règlementation n° 1907/2006/CE, Registration, Evaluation, Authorization and restriction of CHemicals). L'objectif de cette réglementation est la suppression progressive des substances considérées comme extrêmement préoccupantes au niveau du marché européen et de les remplacer par des substances plus sûres. L'AMM contient entre autre des évaluations des risques pour la santé humaine et l'environnement, réalisées par l'entreprise souhaitant commercialiser la substance. Actuellement ces évaluations des risques sont conduites sur la substance active uniquement, sans tenir compte de la formulation globale du produit. Il est cependant avéré que les adjuvants au contact de la molécule jouent

également un rôle dans la diffusion et la toxicité de cette dernière. Le POEA (polyoxy-ethyleneamine), un adjuvant employé dans certaines formulations en association avec du glyphosate, est par exemple responsable en grande partie des effets de certains mélanges comparés à la molécule active (Mottier, Pini et Costil, 2014). Cela questionne la pertinence de l'évaluation du risque telle qu'elle est pratiquée actuellement dans un cadre réglementaire.

De plus, il est parfois difficile, même dans un cadre légal, de définir clairement la toxicité d'une substance. Celle du glyphosate a par exemple été réévaluée en 2015 en vue de maintenir ou retirer les autorisations de mise sur le marché de cette substance en tant que phytopharmaceutique au niveau européen. Cette évaluation par l'EFSA (European Food Safety Authority) et les états membres de l'UE à partir d'une cohorte de travaux scientifiques sur le sujet a conduit à classer le glyphosate en tant que « substance improbablement génotoxique pour l'homme ». Cet avis est alors en opposition avec celui du CIRC (Centre International de la Recherche sur le Cancer) rendu quelques mois auparavant qui attribuait la mention de « cancérigène probable pour l'homme », également dans le cadre de la réévaluation du glyphosate. Le corpus d'articles scientifiques étant sensiblement le même entre les 2 études, la différence de classification porte en grande partie sur le poids accordé à chacune des études scientifiques considérées (European Food Safety Authority, 2015; Portier et al., 2016), ce qui met en évidence la difficulté qu'il peut y avoir à définir des critères génériques d'évaluation du risque.

#### *1.3.4.2. Perception individuelle*

Au-delà de l'aspect réglementaire, le rapport au risque peut être très subjectif car pour partie lié à la personne qui le perçoit du fait de son âge, son sexe, son éducation et son expertise dans le domaine (Bouyer et al., 2001). Du fait d'une forte médiatisation, les particuliers prennent peu à peu conscience de la notion de micropolluants et commencent à s'intéresser aux conséquences d'une exposition chronique pour eux-mêmes, leurs proches et leur environnement, notamment en ce qui concerne les pesticides. Cette prise de conscience est en lien avec des événements médiatiques qui, même s'ils sont décriés ou vivement critiqués, poussent les particuliers à se questionner sur une thématique jusqu'ici peu abordée par le grand public.

Parmi ces événements marquants, il est nécessaire de citer le documentaire « Cash Investigation » sur les pesticides du 26 janvier 2016 et qui ouvre alors un débat public autour de la notion de résidus de pesticides dans l'environnement, l'eau et l'alimentation, mais également chez l'homme. Plus récemment, l'enquête réalisée par l'ONG Génération Futures sur les résidus de perturbateurs endocriniens dans les cheveux de 7 personnalités publiques a entre autres révélé la présence de 9 à 25 pesticides selon la personne considérée (Rapport Générations Futures, 2017a). Cette association a également fait analyser l'urine de 30 personnes ce qui a mis en évidence la présence de glyphosate dans 100% des échantillons à des concentrations supérieures à 0,09 à 2,89 ng.mL<sup>-1</sup> (Rapport Générations Futures, 2017b).

Ces évènements ne font pas état d'un risque établi, mais questionnent les seuils acceptables en résidus de pesticides du point de vue du particulier, et avec sa propre perception du risque, et le confronte à la vision légale appliquée actuellement. Ces pressions médiatiques ont entraîné le vote d'un amendement interdisant la vente en libre-service des phytosanitaires aux particuliers depuis janvier 2017, afin d'en limiter l'impact sur les milieux, dans une logique de restriction à la source.

- La contamination d'un organisme peut se faire par la voie respiratoire, la voie transtégumentaire ou la voie trophique.
- La toxicité d'une substance peut s'exprimer sur différents niveaux d'organisation du vivant (moléculaire, cellulaire, tissulaire, organisme, populationnel, communautaire, écosystémique).
- La notion de risque environnement est exprimée au travers de la PNEC d'un composé au regard de la concentration environnementale.
- Dans le cadre de la réglementation REACH la mise sur le marché de nouvelles substances chimiques implique l'évaluation du risque environnemental en relation avec les futurs usages de la substance. Ces évaluations focalisent sur la substance active au détriment des adjuvants inclus dans la formulation, pourtant susceptibles de modifier la disponibilité et le devenir de celle-ci.

#### **I.4. Sources et mise sur le marché en lien avec la législation Française**

Au niveau réglementaire, le terme de pesticides s'étend à 4 textes de loi (**Figure 12**) : la réglementation « phytosanitaires » (1107/2009/CE), la réglementation « biocides » (528/2012/CE), la directive sur les antiparasitaires à usages humains (2004/27/CE), et la directive sur les antiparasitaires vétérinaires (2004/28/CE). Il est possible pour une même substance d'être autorisée ou interdite sur une ou plusieurs de ces réglementations.



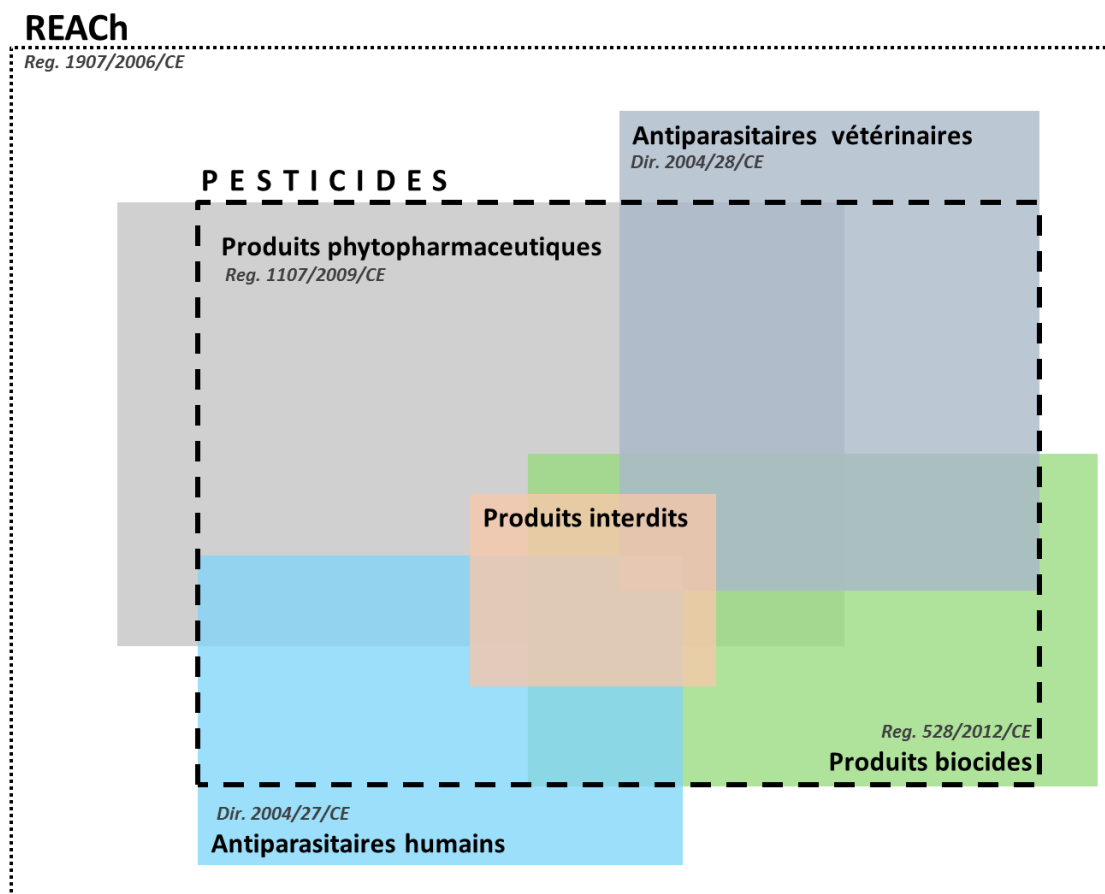


Figure 12. Définition des pesticides et interconnexion des réglementations en vigueur (source : IUPP)

### 1.4.1. Usages agricoles

La source d'introduction emblématique des pesticides vers l'environnement est l'agriculture qui représente l'usage majoritaire en termes de tonnages annuels utilisés. La mise sur le marché de phytopharmaceutiques ou phytosanitaires nécessite une autorisation préalable en lien avec la réglementation 1107/2009/CE.

L'utilisation de produits phytopharmaceutiques a permis d'augmenter les rendements de production agricoles, la France étant actuellement le premier utilisateur européen de phytopharmaceutiques et le troisième utilisateur mondial (en tonnes), en lien avec la grande surface de son sol dédié à l'agriculture. D'après les données de l'ANSES, ces substances représentent plus de 18 400 formulations et packagings différents dont 1 397 (~7%) sont actuellement interdits d'usages en France (ANSES – AGRITOX), pour 330 molécules référencées. En 2015, d'après les chiffres de l'UIPP, les herbicides sont les phytosanitaires les plus consommés en terme de ventes (44%), devant les fongicides (36,6%), les insecticides (6,8%) et autres pesticides (11,8%) en termes de part de marché (Repères -UIPP, 2017).

En usage agricole, les pesticides peuvent soit être épandus soit servir d'enrobage aux graines pour agir au plus tôt dans cycle du végétal. La **Figure 13** reprend les principales étapes de contamination des eaux

naturelles à partir de traitements agricole (1) : la fraction biodisponible joue son rôle de protection des végétaux ou de régulation des nuisibles. Pour la part restante, les composés les plus volatils migrent vers le compartiment atmosphérique (2) où ils peuvent être transportés sur plusieurs kilomètres (3) avant de finalement rejoindre les eaux naturelles via les précipitations (4). Les composés les plus hydrophobes ont généralement une plus forte affinité pour le sol, ce qui leur confère une stabilité et une rémanence. En revanche, les substances les plus hydrophiles vont pouvoir être mobilisées par l'eau (précipitation ou irrigation) et rejoindre les cours d'eau (5) ou encore les nappes phréatiques (6). Les interactions entre les nappes phréatiques et les eaux de surfaces sont complexes et il peut y avoir des passages des contaminants de l'un vers l'autre (7).

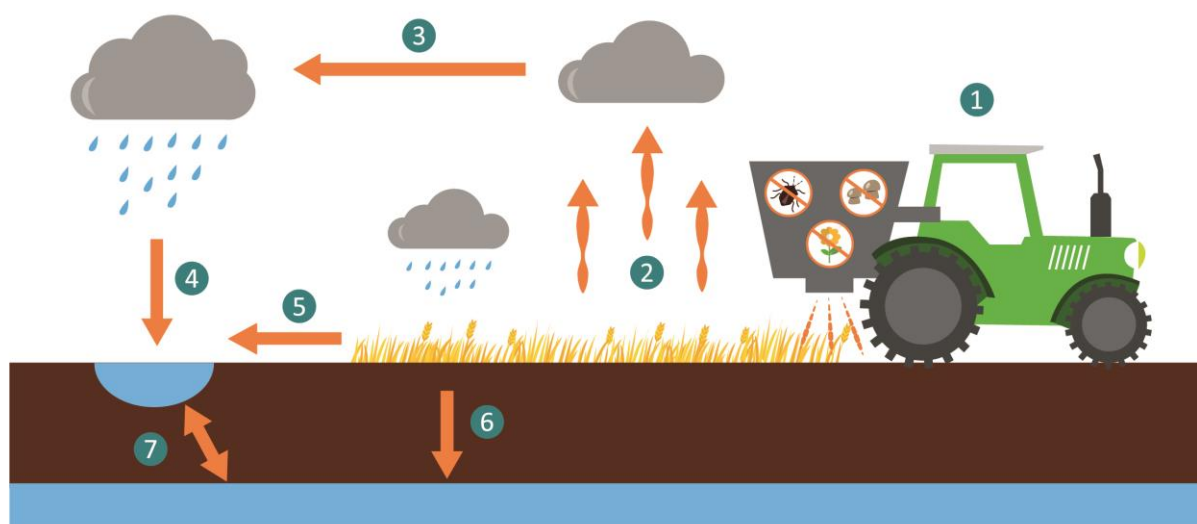


Figure 13. Devenir des pesticides à partir d'une application agricole, adapté de Majewski et Capel (1995), Neitsch et al. (2002), Grandcoïn et al. (2017) et U.S. Geological Survey (2014) avec : 1-application ; 2- transfert atmosphérique des substances volatiles ; 3- transport atmosphérique ; 4- dépôt atmosphérique sec ou humide sur les sols et eaux de surfaces ; 5- lessivage des sols et transfert vers les eaux de surface ; 6- lessivage des sols et transfert vers les eaux souterraines ; 7- transfert de contamination entre les eaux de surface et les nappes phréatiques

#### 1.4.2. Usages médicaux

Parmi les médicaments à visées humaines, il existe des substances classées comme des **antiparasitaires** et **insecticides**, généralement utilisées dans le cadre de traitement de parasitoses. Actuellement, plus d'une 20<sup>aine</sup> de pesticides sont régis par la directive 2004/27/CE dite « pharmaceutiques ». Selon le parasite à entraver, la molécule active peut être administrée de façon **externe**, **orale** ou encore par **injection**. Les traitements **externes** (crèmes, aérosols, shampoings) sont généralement réservés au traitement contre les ectoparasites comme les poux (malathion) ou la gale (benzoate de benzyle). Les traitements **oraux** (suspension buvable, comprimés, gélules, sirops etc.) concernent généralement le traitement des parasites internes ou intestinaux comme la giardiose (albendazole), les champignons (atovaquone), le paludisme (proguanil), ou encore les parasites intestinaux de type helminthes (niclozamide),

ou nématodes (triclabendazole) par exemple. Dans certains cas particuliers, notamment des traitements d'urgence, il arrive que certaines substances soient administrées par **injection ou perfusion** tel que cela peut être le cas pour les antipaludiques (quinidine).

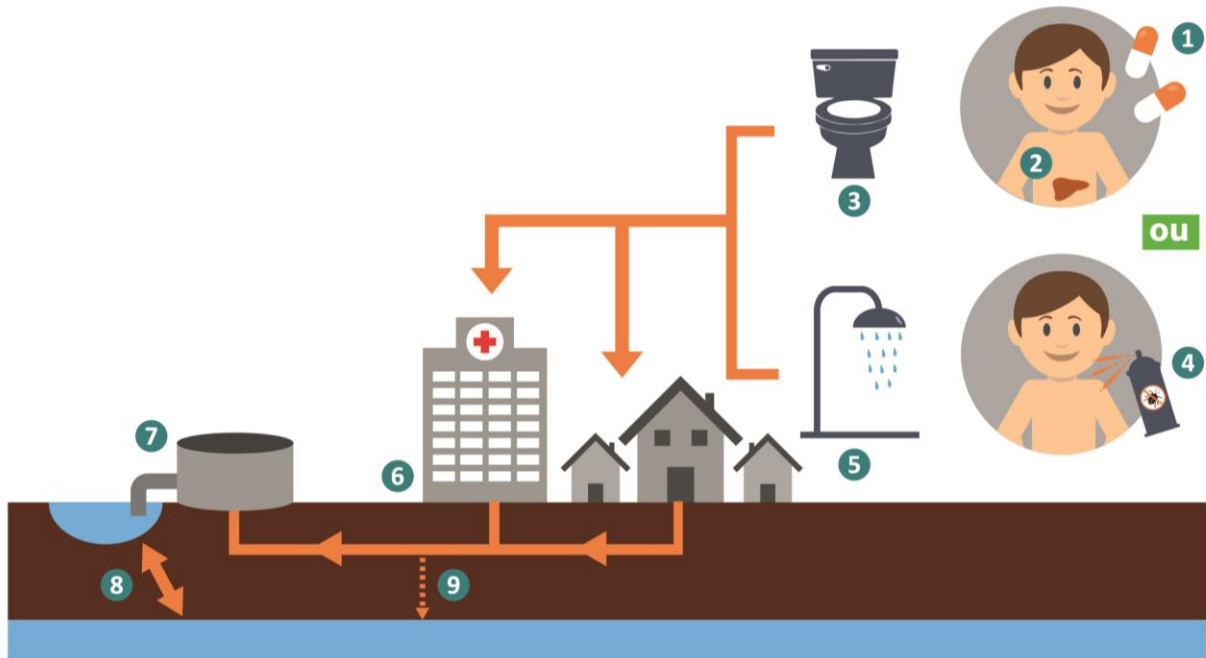


Figure 14. Devenir des antiparasitaires à usages médicaux, adapté de Heberer (2002), Pills (2010) et U.S. Geological Survey (2014) avec: 1- prise de la médication par voie orale ou injection ; 2-métabolisation d'une partie par l'organisme ; 3- élimination par voie urinaire ou fécale ; 4- prise de la médication par voie superficielle ; 5- élimination au cours des actions de nettoyage de la peau ; 6- acheminement jusqu'à la STEU via le réseau d'assainissement ; 7- rejet dans les eaux de surface ; 8- transfert de contamination entre les eaux de surface et les nappes phréatiques ; 9- contamination des nappes en cas de canalisations endommagées

Suite au traitement (1), les substances administrées par voie orale ou par injection vont être métabolisées au moins en partie par l'organisme (2) avant d'être excrétées par voie fécale ou urinaire (3). Les molécules utilisées en traitement superficiel (4) seront plutôt entraînées avec les eaux de rinçage (5). Dans tous les cas, les substances actives rejoindront le réseau d'assainissement avant d'être acheminées en station de traitement des eaux usées (STEU) (6). Ces dernières n'étant pas dimensionnées pour abattre les pesticides, les effluents contribuent donc à contaminer les eaux de surfaces (7). Les eaux de surface et les nappes souterraines communiquent généralement entre elles et les contaminants sont alors susceptibles de passer de l'une à l'autre (8). Il peut arriver que les canalisations soient lésées (affaissement, ancienneté, forte circulation, etc.), entraînant le déversement d'une partie des effluents vers les sols et les nappes de surface (9).

### 1.4.3. Usages vétérinaires

Les médicaments à usages vétérinaires sont régis par la directive 2004/28/CE. Celle-ci prend en compte plus de 650 matières actives réparties sur plus de 2 900 formulations et packagings différents.

Environ 40 des molécules inscrites dans cette liste sont des pesticides, parmi lesquels le fipronil et l'imidaclopride qui représentent les principales molécules utilisées dans le traitement des puces et tiques pour les animaux domestiques et qui peuvent également rejoindre les milieux aquatiques (**Figure 15**).

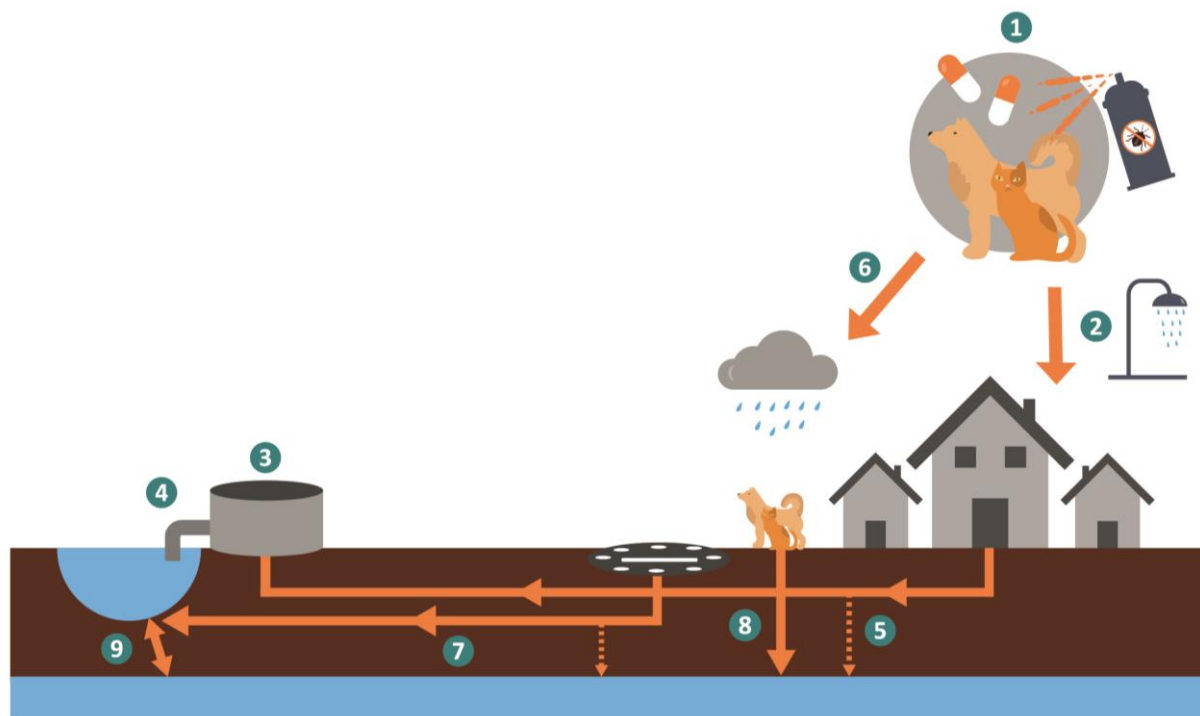


Figure 15. Devenir des antiparasitaires à usages vétérinaires adapté de Majewski et Capel (1995), U.S. Geological Survey (2014) et Sadaria et al. (2017), avec: 1- traitement oral ou cutané ; 2- transfert vers le réseau d'assainissement ; 3- prise en charge en STEU ; 4- rejet vers le milieu récepteur ; 5- contamination des nappes en cas de canalisations endommagées ; 6- lessivage possible en cas de précipitations ; 7- prise en charge par le réseau pluvial et rejet dans le milieu ; 8- infiltration des eaux de ruissellement ; 9- transfert de contamination entre les eaux de surface et les nappes phréatiques

Les molécules à usages vétérinaires peuvent être administrées par voie **orale**, par **injection** ou par dépôt **cutané** (1). Dans le cadre d'usages domestiques, les applications cutanées sont généralement majoritaires (protection antipuces et anti-tiques). Une partie de la substance active rejoint le réseau d'assainissement à l'occasion du nettoyage de l'animal (2). Dans le cadre d'un élevage, les eaux de rinçage ou les effluents animaliers sont normalement récoltés et redirigés vers le réseau d'assainissement (2). Les eaux usées sont conduites en STEU (3), cependant, en l'absence de traitement efficace une partie de la contamination rejoint les eaux de surface (4). Il arrive parfois que certaines portions du réseau d'assainissement ne soient plus étanche (ancienneté, contraintes physiques), ce qui peut entraîner une contamination des eaux souterraines (5).

Dans le cas d'animaux ayant un accès à l'extérieur, et dans le cas d'un traitement cutané, il est nécessaire d'envisager le passage des substances actives dans les eaux de ruissellement au cours d'évènement pluvieux (6). Ces eaux sont majoritairement prises en charge par les avaloirs en voirie puis par le réseau pluvial de l'agglomération pour être redirigées vers les eaux de surface sans traitement préalable (7). Il ne faut toutefois pas négliger la part pouvant être apportée aux eaux souterraines par infiltration des

eaux de ruissellement dans des zones non imperméabilisées ou en cas de rupture de canalisation (8). Enfin, les eaux de surface et les nappes souterraines communiquent généralement entre elles et les contaminants sont alors susceptibles de passer de l'une à l'autre (9).

#### 1.4.4. Usages biocides

Le terme de biocide est un terme générique comprenant les pesticides pour des usages non couverts par les législations précédentes. Leur mise sur le marché est régulée par la directive européenne « Biocides » (2012/128/CE). Ce texte de loi classe les biocides en 22 catégories selon 4 usages : les désinfectants, les produits de protection, les produits de lutte contre les nuisibles, ainsi qu'une catégorie « autre » (**Tableau 3**).

Tableau 3. Classification des molécules prises en compte par la directive BIOCIDE (2012/128/CE) en fonction de leurs usages (Tableau réalisé à partir des données disponibles sur le site de l'European Chemical Agency à la date du 04/11/2016)

CLASSIFICATION	CODES	USAGES
<b>GROUPE 1 : DESINFECTANTS</b>	TP-1	Hygiène humaine
	TP-2	Désinfectants et produits algicides non destinés à l'application directe sur des êtres humains ou des animaux
	TP-3	Hygiène vétérinaire
	TP-4	Surfaces en contact avec les denrées alimentaires et les aliments pour animaux
	TP-5	Eau potable
<b>GROUPE 2 : PRODUITS DE PROTECTION</b>	TP-6	Protection des produits pendant le stockage
	TP-7	Produits de protection pour les pellicules (peinture, recouvrement)
	TP-8	Produits de protection du bois
	TP-9	Produits de protection des fibres, du cuir, du caoutchouc et des matériaux polymérisés
	TP-10	Produits de protection des matériaux de construction
	TP-11	Produits de protection des liquides utilisés dans les systèmes de refroidissement et de fabrication
	TP-12	Produits anti-biofilm
	TP-13	Produits de protection des fluides de travail ou de coupe
<b>GROUPE 3 : PRODUITS DE LUTTE CONTRE LES NUISIBLES</b>	TP-14	Rodenticides
	TP-15	Avicides
	TP-16	Molluscicides, vermicides et produits utilisés pour lutter contre les autres invertébrés
	TP-17	Piscicides
	TP-18	Insecticides, acaricides et produits utilisés pour lutter contre les autres arthropodes
	TP-19	Répulsifs et appâts
	TP-20	Lutte contre d'autres vertébrés
<b>GROUPE 4: AUTRES BIOCIDES</b>	TP-21	Produits antisalissure
	TP-22	Fluides utilisés pour l'embaumement et la taxidermie

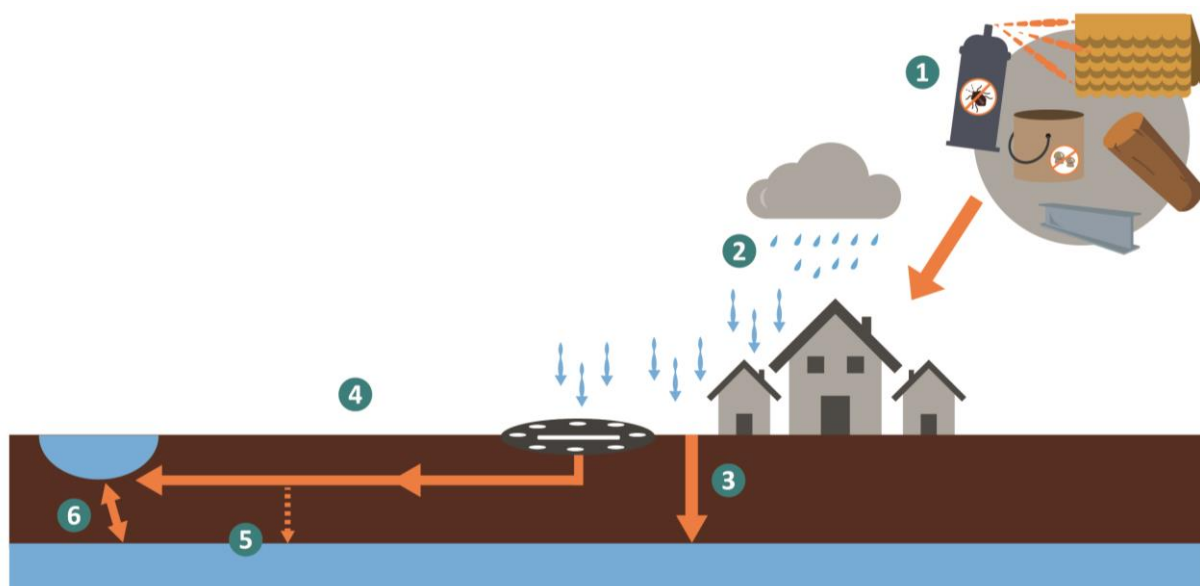


Figure 16. Devenir des biocides, adapté de Majewski et Capel (1995), U.S. Geological Survey (2014) et Grandcoin et al. (2017), avec : 1- traitement de surface ou application d'une peinture protectrice ; 2- lessivage par les précipitations ; 3- infiltration dans les sols jusqu'aux nappes de surface ; 4- prise en charge par le réseau pluvial et rejets vers le milieu naturel ; 5- contamination des nappes en cas de canalisations endommagées ; 6- transfert de contamination entre les eaux de surface et les nappes phréatiques

La régulation des biocides est effectuée au niveau européen par l'ECHA (European Chemical Agency) et en France par l'ANSES (Agence Nationale de Sécurité sanitaire, alimentation, Environnement, Travail) dans le cadre de REACH. Près de 150 formulations sont actuellement en cours d'évaluation pour 13 substances actuellement autorisées. Les molécules en cours de réévaluation sont pour l'instant toujours employées sauf cas d'avis défavorable suite à la demande d'AMM. Ce type de biocide, une fois appliqué (1) est susceptible d'être lessivé au cours de précipitations (2). Une fraction peut percoler au travers des sols et rejoindre les nappes souterraines (3), mais dans le cadre d'un usage urbain, les eaux de ruissellement sont prises en charge par le réseau d'eaux pluviales pour être redirigées vers le milieu naturel (4). En cas de rupture de la canalisation, il est également possible que les eaux pluviales s'infiltrent directement dans les sols pour rejoindre la nappe de surface la plus proche (5). Les eaux de surface et les nappes souterraines communiquent généralement entre elles et les contaminants sont alors susceptibles de passer de l'une à l'autre (6). Dans certains cas, du fait de l'ancienneté du réseau d'assainissement, les eaux pluviales sont collectées et mélangées avec les effluents urbains avant d'être redirigées en STEU. Toutefois, en l'absence de traitements performants, ces molécules ne sont pas abattues et peuvent contaminer les eaux de surface. Cet aspect sera discuté plus tard dans la partie II.1.2.1 sur le traitement des effluents urbains (page 76).

#### ***1.4.5.Sources identifiées***

La considération des différents types d'usages concernant les pesticides (phytopharmaceutiques, biocides, antiparasitaires à usage humain et antiparasitaires à usage vétérinaire) permet d'identifier **plusieurs voies d'apports** pour ces molécules. **L'agriculture** introduit de façon diffuse les phytopharmaceutiques dans le milieu naturel suite à l'application de ces derniers sur les surfaces agricoles.

Les sols peuvent ainsi être assimilés à des réservoirs pour ces molécules, entraînant leur lessivage au cours des précipitations.

Il ressort toutefois que certains effluents urbains peuvent jouer le rôle de vecteurs pour certains pesticides. Les **exutoires pluviaux** peuvent par exemple être identifiés comme des sources potentielles de pesticides, en lien avec les usages de biocides qui sont répandus dans les agglomérations. Ces derniers étant employés fréquemment dans les protections de différents matériaux, ils sont fréquemment exposés aux éléments et sont susceptibles de rejoindre les eaux de lessivage urbaines qui sont redirigées vers le milieu naturel via les exutoires pluviaux dans le cadre de réseaux séparatifs. De même, les **effluents de STEU** peuvent potentiellement être responsables des apports en antiparasitaires à usages vétérinaires ou humains, mais également de biocides dans le cadre de réseaux d'assainissement unitaire, si ces molécules ne sont pas abattues par le traitement mis en œuvre. Ces rejets seraient alors ponctuels contrairement aux apports diffus induits par l'agriculture.

- 4 textes de loi régissent actuellement les usages des pesticides sur le territoire français.
- Une même substance peut être régulée par plusieurs des réglementations en vigueur.
- Les phytopharmaceutiques représentent la plus grande part des ventes en substances actives et sont responsables d'une grande partie de la contamination diffuse.
- 2 voies supplémentaires d'apports sont identifiées en lien avec les pôles urbains : les exutoires pluviaux et les effluents de STEU.

## II. Les effluents urbains : des vecteurs de pesticides vers le milieu aquatique

Comme discuté précédemment, les effluents urbains sont identifiés comme des voies d'apports en pesticides vers le milieu naturel, et c'est pourquoi il est nécessaire de les étudier plus précisément.

### II.1. Réseau d'assainissement

Le réseau d'assainissement représente l'ensemble des canalisations permettant la collecte, le transport, le traitement et le rejet des effluents urbains d'une ville (**Figure 17**). Les effluents urbains peuvent être de nature industrielle ou domestique, avec des caractéristiques parfois totalement différentes. Mis en place tout d'abord afin d'évacuer rapidement les déchets générés par les villes pour des enjeux sanitaires, on assiste depuis plus de 30 ans à une prise de conscience collective qui surajoute une composante environnementale avec un enjeu de préservation des milieux récepteurs et des ressources en eau.

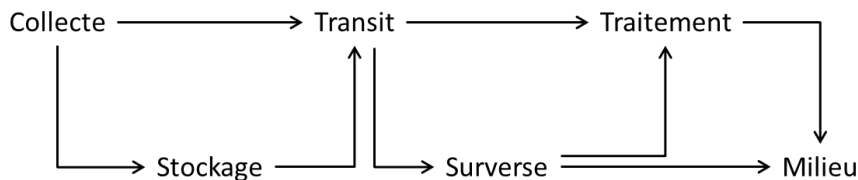


Figure 17. Les grandes étapes de l'assainissement (Bourrier, Satin et Selmi, 2010)

A l'heure actuelle, d'après le **texte de loi du 5 avril 1884** sur l'organisation municipale et de la loi sur l'eau, la commune est à la fois responsable et acteur de l'assainissement. Le système d'assainissement est donc en perpétuel changement afin de s'adapter à la croissance de population, aux modifications de pratiques, et aux modifications de normes à la fois sur le rejet et les traitements.

La bonne compréhension de l'origine des effluents, de leur prise en charge et des modalités de traitement avant leur renvoi vers le milieu naturel est essentielle pour appréhender les contaminations en micropolluants dont font partie les pesticides.

#### II.1.1. Apport via les eaux de ruissellement

L'augmentation de la population en ville entraîne une expansion des agglomérations, couplée à une augmentation de la part des surfaces imperméabilisées. D'après une estimation du Service de la Statistique et de la Prospective (SSP) et du Service de l'Observation et des Statistiques (SOeS) du ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer, les surfaces artificialisées françaises atteignaient 9,4% de la surface totale du territoire en 2015 (**Figure 18**). Ces surfaces ne permettent pas l'infiltration des précipitations dans le sol, et augmentent la part de ruissellement en milieu urbain ainsi que le risque d'inondations.



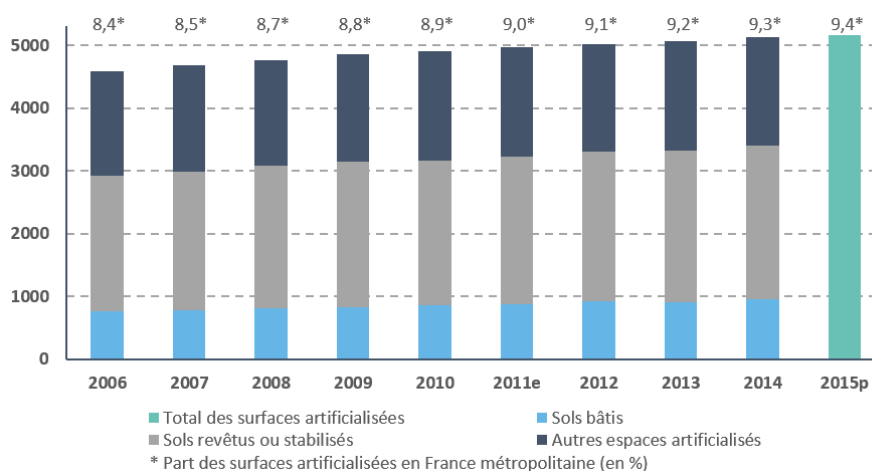
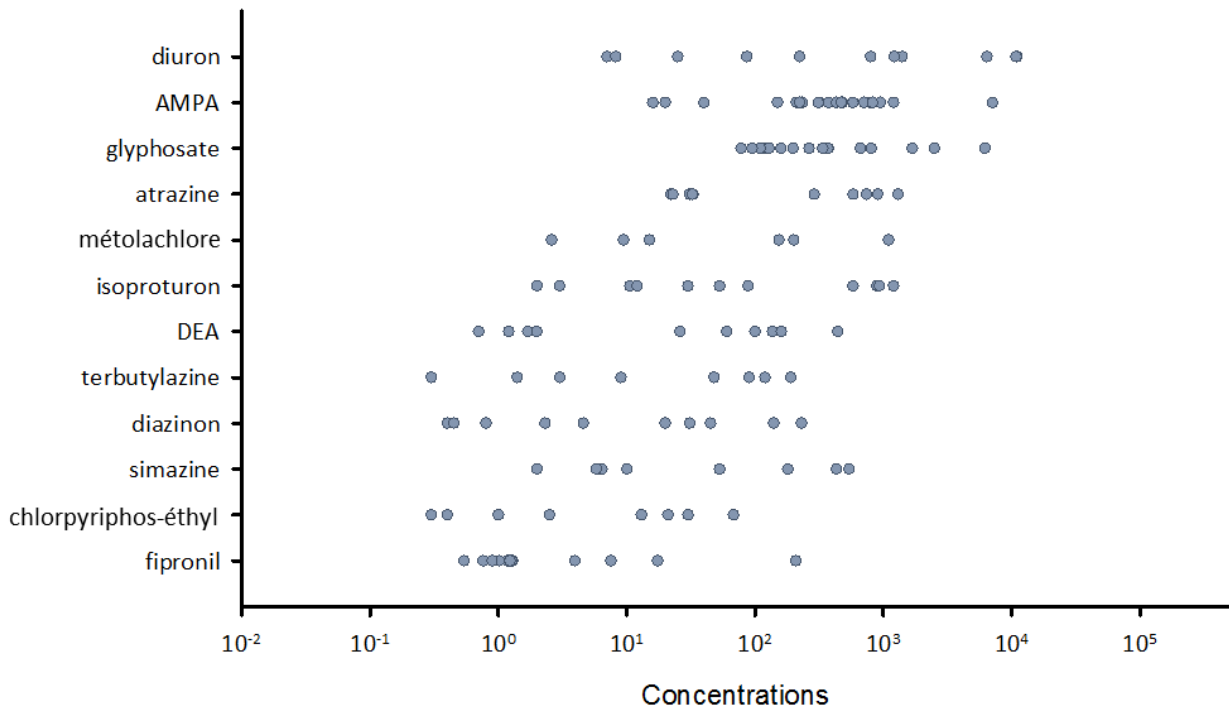


Figure 18. Artificialisation des sols français entre 2006 et 2015 (e : estimation ; p : données provisoires - Bottin, 2017)

Initialement, dans le cadre du réseau unitaire, ces eaux étaient collectées et redirigées vers le réseau d'assainissement. Cependant, il a été mis en évidence que ces eaux pouvaient perturber le bon fonctionnement du système de traitement des eaux usées, c'est pourquoi la tendance est à la construction ou à la modification des réseaux d'assainissement sur un modèle dit séparatif, pour lequel les eaux usées sont séparées des eaux pluviales. Ces dernières sont donc collectées puis redirigées vers le milieu. Le réseau séparatif permet de gérer plus efficacement les forts épisodes pluvieux et de limiter le risque d'inondations, notamment grâce à la mise en place de bassins de rétention permettant d'éviter la mise en charge des réseaux. De façon générale, aucun traitement n'est mis en place entre la collecte et le rejet dans le milieu, car à l'époque où cette ligne de conduite a été définie, les seuls éléments considérés comme perturbateurs pour le milieu étaient le carbone, l'azote et les phosphates, peu retrouvés dans les eaux de ruissellement urbain.

Les précipitations lessivent l'atmosphère et ce faisant, les eaux pluviales se chargent en diverses molécules dont des pesticides (Bucheli et al., 1998; Simmons et al., 1987). Les concentrations sont généralement quantifiées à l'état de traces, mais certaines substances peuvent dépasser le  $\mu\text{g/L}^{-1}$ , aussi bien en zone urbaine qu'en zone rurale. Il est ainsi par exemple possible de quantifier l'atrazine (6 à 6 248  $\text{ng.L}^{-1}$  selon la pluie considérée et le lieu) alors même que cette molécule est interdite d'utilisation depuis 2003 (Scheyer et al., 2007). En plus de se charger en contaminants par lessivage de l'atmosphère, les précipitations vont également lessiver les surfaces urbaines contaminées en micropolluants tels les hydrocarbures (transports) ou les pesticides (protection de maçonneries / toitures) comme la carbendazime, le diuron ou la terbutryne (Schoknecht et al., 2009). Le glyphosate et l'AMPA sont par exemple retrouvés dans les exutoires pluviaux, du fait d'une utilisation urbaine (Botta et al., 2009), à des concentrations de l'ordre de  $500 \text{ ng.L}^{-1}$ , mais pouvant atteindre plus de  $1\,000 \text{ ng.L}^{-1}$ . En l'absence de traitement, ces effluents déversent les contaminants qu'ils contiennent directement dans le milieu récepteur, et peuvent entraîner une augmentation locale des concentrations au niveau du point de déversement, avec un potentiel impact sur

les écosystèmes attenants. La **Figure 19** présente les concentrations en pesticides retrouvées dans des eaux de ruissellement urbaines. Comparativement aux eaux naturelles, les profils semblent comporter davantage de biocides (ex. diuron) que de phytopharmaceutiques (ex. métolachlore). Les concentrations référencées vont du  $\text{ng.L}^{-1}$  à plusieurs  $\mu\text{g.L}^{-1}$  mais avec une variabilité très forte au sein d'un même ouvrage pour différents évènements (Zgheib, Moilleron et Chebbo, 2012).



**Figure 19. Synthèse de concentrations en pesticides dans des effluents d'exutoires pluviaux ( $\text{ng.L}^{-1}$ )** (Battaglin et al., 2014; Bollmann et al., 2014b; Botta et al., 2009; Gasperi et al., 2014; Quaghebeur et al., 2004; Wu et al., 2015)

Dans le cadre du plan Ecophyto, la réduction de l'utilisation des pesticides en ville, notamment en ce qui concerne l'entretien des voiries (seules les structures sportives et les cimetières font actuellement exception en ce qui concerne le désherbage) permet la diminution des apports en pesticides via le lessivage des surfaces traitées. Cependant la présence de biocides dans les maçonneries, charpentes et toitures continue à contaminer les eaux de ruissellements puisque ces applications n'entrent pas en ligne de compte dans le cadre de cette réduction d'usages.

### **II.1.2. Apport par les eaux résiduaires urbaines**

Les eaux résiduaires correspondent aux effluents urbains d'origine humaine (urines, fèces, eaux grises). Elles peuvent être industrielles ou domestiques, et sont collectées par le réseau d'assainissement puis conduites pour rejoindre la STEU avant d'être rejetées dans le milieu naturel.

Les effluents urbains sont chargés en matières carbonées (fèces/urines). Dans le milieu et en présence de microorganismes, celles-ci sont dégradées, consommant du dioxygène dissous. En cas de trop

forte charge carbonée, le phénomène est tel que le milieu aquatique récepteur peut devenir anoxique. Ce phénomène peut très fortement perturber le fonctionnement d'un écosystème, allant même jusqu'à causer la mort de certaines espèces y résidant.

Les eaux résiduaires urbaines sont également riches en azote (urine) et phosphore (urines + fèces). En cas de rejet direct dans le milieu, il y a un risque d'eutrophisation pour le cours d'eau, c'est-à-dire une perturbation des taux en nutriments, pouvant entraîner une croissance végétale anarchique. Sur des cours d'eaux de faibles débits ou en période d'étiage, la respiration des végétaux peut, la nuit, aggraver l'anoxie déjà existante du fait de l'absence de photosynthèse. Les effluents urbains peuvent être positionnés vis-à-vis de la charge moyenne des eaux résiduaires : un équivalent habitant (EH) est défini par le **décret n° 2006-503 du 2 mai 2006** (relatif à la collecte et au traitement des eaux usées), comme étant équivalent à une DBO<sub>5</sub> de 60 g.j<sup>-1</sup>. La DBO<sub>5</sub> représente la demande biologique en oxygène (capacité auto-épuratoire d'un effluent estimée sur la consommation en O<sub>2</sub> de ce dernier en 5 jours, à 20°C et à l'obscurité). Ce paramètre fait partie avec les **MES** (matières en suspension), le **COD** (carbone organique dissous), la **DCO** (Demande chimique en oxygène, qui représente la quantité d'O<sub>2</sub> nécessaire à l'oxydation totale de matière organique d'un échantillon par des oxydants forts, en mg.L<sup>-1</sup>), l'**azote total Kjeldahl** (représente l'azote organique et ammoniacal), et le **phosphore total**, des paramètres considérés pour caractériser un effluent. Ces différents éléments renseignent sur la complexité et la nature de l'effluent. Le rapport DCO/DBO<sub>5</sub> permet de caractériser la biodégradabilité d'un effluent (<2 = facilement biodégradable ; >3 = non biodégradable).

La prise de conscience de ces différentes problématiques environnementales a entraîné la mise en place de STEU afin de limiter l'impact humain sur le milieu récepteur. Toutefois, le réseau d'assainissement doit régulièrement être contrôlé afin de garantir son intégrité ainsi que sa capacité à assurer le transport des effluents vers la STEU : une rupture de canalisation ou une fissure peut permettre une infiltration des eaux résiduaires dans les sols, potentiellement associée à une contamination des nappes souterraines (Tjandraatmadja et al., 2005). En 2008, d'après le Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire, 81% de la population était raccordée au réseau d'assainissement collectif ([www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr](http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr)). La part restante de population possède des systèmes d'assainissement autonomes, non raccordés à une STEU, mais permettant de traiter les eaux usées concernant les principaux éléments évoqués plus hauts.

#### *II.1.2.1. Traitement des effluents urbains*

Le système de traitement le plus retrouvé en France est basé sur un prétraitement, un traitement et un traitement secondaire, dont la structure générale est reprise **Figure 20**. Les généralités de fonctionnement qui vont suivre sont extraites pour partie de guides techniques sur l'assainissement (Valiron et Tabuchi, 1992;

Bourrier et al., 2010). Les procédés de traitement diffèrent selon l'ancienneté de la station, ainsi que les impératifs de traitement qui évoluent au cours du temps en parallèle des connaissances et de la législation :

- **1970** : l'accent est mis sur le traitement des contaminations particulières à carbonées uniquement. Un prétraitement des eaux brutes est réalisé (dégrillage, dessablage et déshuilage), puis les matières en suspensions sont décantées, souvent en présence d'un flocculant (chlorure ferrique ou sulfate d'alumine) ou d'une aération par microbulles d'air, afin de déstabiliser les colloïdes qui vont alors s'agréger en floccs et sédimenter plus facilement (traitement primaire). Enfin, les effluents sont répartis dans un bassin aéré en continu, au contact d'une flore bactérienne qui va dégrader la matière carbonée (traitement secondaire). Cette étape est un miroir optimisé du mécanisme naturel d'autoépuration des masses d'eau. Il y a formation d'une boue contenant la flore, qui est décantée, récupérée, puis réinjectée en tête de procédé afin de maintenir les capacités de traitement de la STEU. Après un certain nombre de recirculations, les boues sont épaissies puis déshydratées avant d'être valorisées par compostage, incinération ou épandage si elles sont compatibles avec la norme en vigueur (**NF U44-041**).

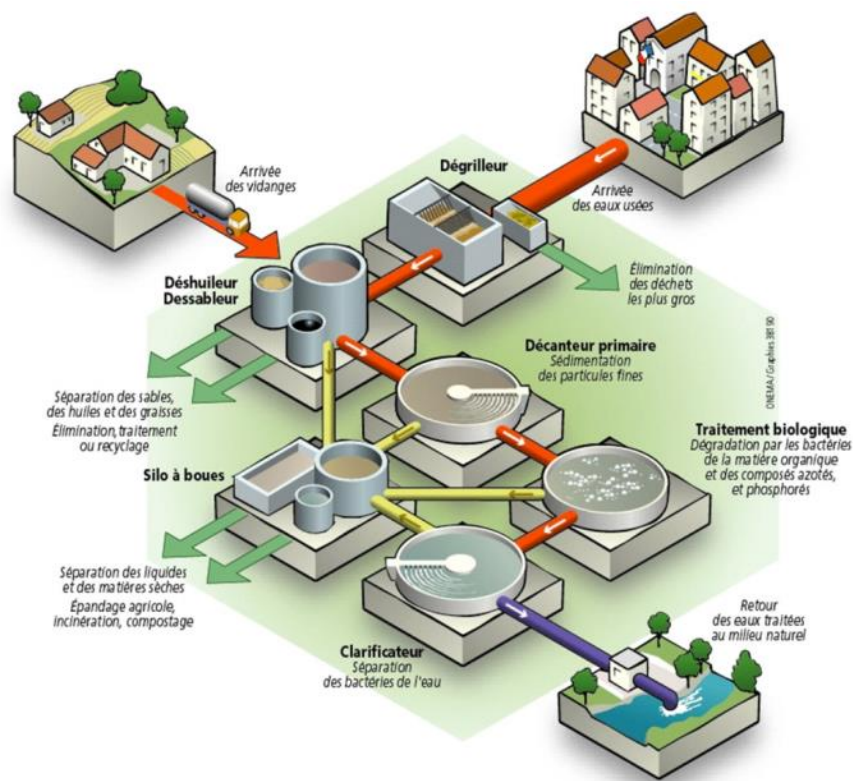


Figure 20. Traitement des eaux usées (www.services.eau.france.fr)

- **1991** : l'UE fait pression pour la prise en compte des contaminations nitrées et phosphatées avec la directive du 21 mai 1991 relative aux eaux urbaines résiduaires (**91/271/CE**) à laquelle fera écho la loi sur l'eau (loi n°92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau) afin de limiter l'eutrophisation des milieux aquatiques et permettre une gestion équilibrée des ressources en eau. En même temps que la dégradation du carbone organique dissous (COD), si le temps de contact est suffisamment long entre les bactéries et l'effluent,

l'ammonium de ce dernier peut être oxydé en nitrites puis en nitrates (nitrification). Enfin, une mise à l'anoxie de l'effluent permet de minéraliser les nitrates précédemment formés (dénitrification). Cette étape permet également d'abattre la charge en phosphates d'un effluent urbain selon un rendement de 15-30%, qui peut être amélioré avec l'adjonction de sels ferriques afin de faire précipiter cet élément qui sera ensuite éliminé par décantation avant d'être récupéré dans les boues.

- **2002** : avec la prise de conscience de la contamination en micropolluants la France se dote d'un plan d'action national RSDE pour la Recherche et la réduction des rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux, obligeant les exploitants à contrôler régulièrement les micropolluants des effluents de STEU. A cette fin, il est mené une action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux (RSDE) par le Ministère chargé de l'Environnement, en lien avec l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques). Elle se base sur la directive européenne **2000/60/CE** qui établit un cadre pour la gestion communautaire de l'eau, sur la **circulaire du 4 février 2002** du ministère chargé de l'environnement qui cherche à suivre les rejets de installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) en terme de micropolluants, et enfin sur (3) la **circulaire du 5 janvier 2009** ou Plan National sur les Micropolluants, qui vise à définir une stratégie de réduction des micropolluants dans les milieux aquatiques, en lien entre autres avec les STEU. Cette action (prolongée de 2009 à 2013) a défini une liste de 106 substances et de paramètres à contrôler dans les effluents d'entrée et de sortie de chacune des unités de traitement possédant une capacité de traitement supérieure ou égale à  $600 \text{ kg.j}^{-1}$  de  $\text{DBO}_5$ , afin de pouvoir générer un document d'aide à la décision à partir des données récoltées. Cette liste contient entre autre 10 pesticides : alachlore, atrazine, chlorfenvinphos, chlorpyriphos, diuron, endosulfan I et II, hexachlorocyclohexane, isoproturon, simazine, trifluraline.

- **2007** : la France se dote de l'arrêté du 22 juin 2007 relatif à la collecte, au transport et au traitement des eaux usées. Dans ce cadre, des valeurs de références de rejets ainsi que des efficacités minimales de traitement sont définies pour la  $\text{DBO}_5$ , la DCO, les MES, l'azote et le phosphore. Ces paramètres sont contrôlés dans le cadre de la surveillance des STEU dont la charge brute est supérieure à  $1,2 \text{ kg.j}^{-1}$  en  $\text{DBO}_5$ . Ce décret prévoit aussi la recherche de surveillance de 13 micropolluants dans les effluents et les boues, dont 6 pesticides (alachlore, chlorfenvinphos, chlorpyriphos, diuron, isoproturon, et composés du tributylétain).

#### *II.1.2.2. Cas des pesticides*

Au vu de la structuration des STEU décrites précédemment, il transparait clairement que le traitement n'est pas tourné vers l'abattement des micropolluants en général. La **Figure 21** ci-dessous représente les concentrations en pesticides dans les eaux de STEU au niveau mondial. Elle met en évidence une forte variabilité de concentrations entre les différentes stations. Toutefois, les profils de concentrations semblent très proches entre les eaux brutes et les effluents traités, avec des concentrations individuelles

allant du  $\text{ng.L}^{-1}$  à plus de  $4 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Les effluents sont généralement plus suivis que les eaux brutes puisque ce sont eux qui conduisent à contaminer le milieu. De plus, l'accès au réseau d'assainissement est restreint pour des raisons de sécurité et de ce qui peut représenter un frein à la caractérisation des eaux brutes.

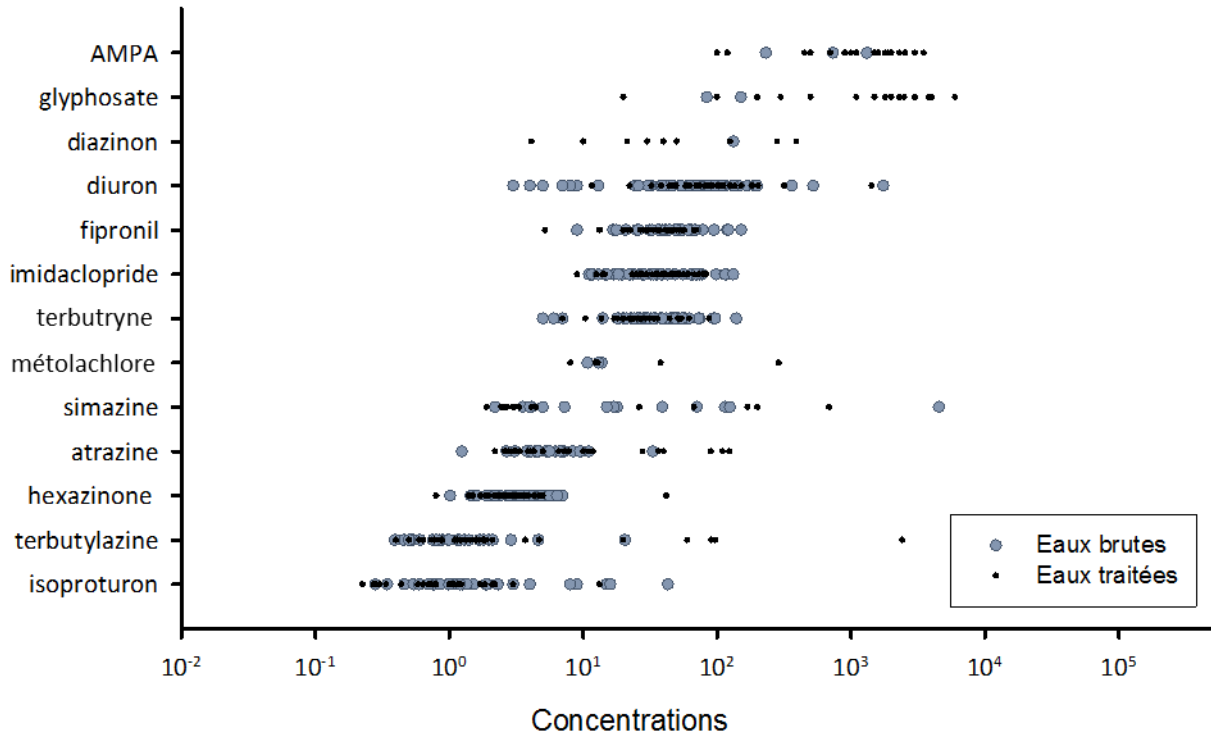


Figure 21. Synthèse de concentrations ( $\text{ng.L}^{-1}$ ) en pesticides dans les effluents d'entrée et de sortie de STEU (Ollers et al., 2001; Kolpin et al., 2006; Kahle et al., 2008; Botta et al., 2009; Campo et al., 2013; Köck-Schulmeyer et al., 2013; Loos et al., 2013; Battaglin et al., 2014; Bollmann et al., 2014a; Weston et Lydy, 2014; Cruz, 2015; Mailler et al., 2016)

Les travaux réalisés dans le cadre des projets de recherche et AMPERES, ARMISTIQ et ECUIBIOTEB mettent entre autre en évidence que les micropolluants de façon générale sont seulement en partie abattus par les STEU (dans le cadre de stations à traitement secondaire par boues activées). A partir des concentrations et débits des différents compartiments il est possible de calculer un flux en contaminants, puis d'estimer un taux d'abattement pour chaque substance. Les pesticides font partie des molécules les plus réfractaires, avec pour la majorité d'entre elle un abattement inférieur à 30% (Choubert et al., 2017, 2011a). Les STEU sont donc actuellement considérées comme des sources importantes de pesticides vers le milieu naturel, ce qui explique pourquoi certains pesticides sont suivis de façon récurrente dans le cadre du plan RSDE tel que décrit plus haut. De plus il semblerait que dans le cadre de petits cours d'eaux alimentés en grande partie par une STEU, le risque pour le milieu, et notamment pour les invertébrés, est principalement induit par 3 pesticides : diuron, diazinon et clothianidine (Köck-Schulmeyer et al., 2013; Munz et al., 2017; Münze et al., 2017).

Il est toutefois possible de traiter plus efficacement les pesticides réfractaires en mettant en place du piégeage par charbon actif, l'ultrafiltration (Martin Ruel et al., 2011), ou encore des procédés d'oxydation

avancés comme : la dégradation photochimique (UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), la photocatalyse (TiO<sub>2</sub>/UV) ou l'oxydation chimique (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) (Oller, Malato et Sánchez-Pérez, 2011). L'efficacité de ces procédés est variable selon le temps de contact et la molécule considérée. De plus, la compréhension des phénomènes mis en jeu ainsi qu'une évaluation fine des performances est nécessaire avant le déploiement à grande échelle de ces nouveaux outils de traitement. L'ozonation est par exemple testée à grande échelle sur la STEU de Sophia Antipolis à Nice (Penru et al., 2016). Ces méthodes posent toutefois la question de la génération de produits de transformation et du risque associé à ces nouvelles molécules (Belfroid *et al.*, 1998; Sinclair et Boxall, 2003) dont la plupart sont inconnues.

Une partie des pesticides les plus hydrophobes peuvent en revanche être piégés dans les boues générées par la STEU. C'est par exemple le cas du DDT (0 - 75 µg.kg<sup>-1</sup> poids sec (Stiborova et al., 2017)) ou de l'hexachlorobenzène (6,4 – 260 µg.kg<sup>-1</sup> poids sec (Stevens et al., 2003)). Toutefois des composés plus polaires tels que le diuron ou la carbendazime, très présents dans les effluents traités, peuvent également être retrouvés dans les boues (Yang et al., 2017). La présence de pesticides dans les boues pose la question de leur devenir dans le cadre de la valorisation de ces dernières par épandage.

- Les eaux de ruissellement représentent une voie d'apport en pesticides vers les eaux de surface, d'autant plus qu'elles sont rarement traitées avant rejet.
- Les STEU sont actuellement considérés comme une source importante de pesticides pour les eaux de surface. Ces molécules sont généralement réfractaires au traitement tels que pratiqué en France (<30% d'abattement).
- Des traitements avancés existent mais dont les performances sont variables selon les molécules considérées, et qui posent pour certains la question de l'impact des produits de transformation créés.
- L'estimation de taux d'abattement est difficile du fait de la variabilité de composition des effluents associé à de forts effets matriciels pouvant interférer avec les méthodes d'analyse.



## II.2. L'exemple de Bordeaux Métropole : entre usages urbains et usages agricoles

### II.2.1.1. Métropole Française

Avec l'accroissement de la mondialisation couplée à l'augmentation de la population, les villages français tendent à disparaître au profit des grandes villes. Actuellement, 75% de la population se concentre sur 20% du territoire. Dans ce contexte, la formation de métropoles sur le territoire français débute avec la loi du 16 décembre 2010 (renforcée par la loi du 27 janvier 2014 sur la modernisation de l'action publique territoriale. Selon l'article L5217-1 du code général des collectivités territoriales, une métropole est un établissement public de coopération intercommunale (EPCI) qui regroupe plusieurs communes "d'un seul tenant et sans enclave" qui s'associent au sein d'un espace de solidarité pour élaborer et conduire ensemble un projet d'aménagement et de développement économique, écologique, éducatif, culturel et social de leur territoire afin d'en améliorer la compétitivité et la cohésion". Ce statut est accessible sur une base de volontariat pour un regroupement de plus de 400 000 habitants.

Le **Tableau 4** repositionne Bordeaux Métropole au sein des 18 autres métropoles françaises en termes de population, de territoire et de capacité de traitement des effluents urbains. La métropole se classe 7<sup>ème</sup> en terme de densité de population derrière le Grand Paris, la métropole de Lyon, la Métropole Européenne de Lille ; le Grand Nancy, Toulouse Métropole, et Strasbourg Eurométropole. Elle se classe 6<sup>ème</sup> en terme de traitement des effluents urbains, avec une capacité globale de 1 157 333 EH traités par an pour seulement 6 STEU. A titre de comparaison, la métropole de Montpellier possède une capacité épuratoire deux fois moindre mais répartie sur deux fois plus d'ouvrages, alors que la densité de population est comparable.

**Tableau 4. Positionnement de Bordeaux Métropole au sein des 18 métropoles françaises (\*: données issues du Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire pour l'année 2015 et données complémentaires récupérées auprès de la Direction Eau & Assainissement du Pôle Service & infrastructures pour le Grand Nancy, de l'Eau du Ponant pour Brest Métropole, le SIAAP pour Le Grand Paris, Rapport du prix de l'eau et de la qualité de l'assainissement pour la Métropole de Tours)**

NOM	DATE FONDATION	NOMBRE DE COMMUNES	POPULATION (hab)	SUPERFICIE (km <sup>2</sup> )	DENSITE DE POPULATION (hab/km <sup>2</sup> )	NOMBRE DE STEU*	CAPACITÉ DE TRAITEMENT* (EQ ha)
Métropole du Grand Paris	2016	131	6 968 051	814	8 560	6	5 218 000
La Métropole de Lyon	2015	59	1 281 971	538	2 383	12	2 474 066
Métropole européenne de Lille	2015	90	1 119 877	611	1 832	10	1 480 866
Métropole du Grand Nancy	2016	20	262 445	142	1 799	1	500 000
Toulouse Métropole	2015	37	725 091	466	1 556	15	1 191 923
Strasbourg Eurométropole	2015	33	482 384	340	1 421	2	1 003 300
<b>Bordeaux Métropole</b>	<b>2015</b>	<b>28</b>	<b>737 492</b>	<b>579</b>	<b>1 273</b>	<b>6</b>	<b>1 157 333</b>
Nantes Métropole	2015	24	602 923	523	1 152	22	839 952
Dijon Métropole	2017	24	256 113	240	1 067	2	481 000
Montpellier Méditerranée Métropole	2015	31	434 101	434	1 000	14	568 451
Brest Métropole	2015	8	206 719	218	947	2	9 140
Orléans Métropole	2017	22	279 549	334	836	6	565 833
Grenoble-Alpes Métropole	2015	49	439 974	541	813	2	535 000
Tours Métropole Val de Loire	2017	22	292 932	390	750	16	446 480
Métropole Rouen Normandie	2015	71	488 630	665	735	23	792 020
Rennes Métropole	2015	43	420 707	705	597	26	604 100
Métropole d'Aix-Marseille-Provence	2016	92	1 841 459	3 148	585	10	2 093 735
Métropole Nice Côte d'Azur	2011	49	537 769	1 466	367	5	906 183



### II.2.1.2. Réseau d'assainissement et réseau pluvial

Le réseau d'assainissement de Bordeaux Métropole est très diversifié. Au cœur de Bordeaux, la majorité des réseaux d'assainissement sont unitaires, de par l'ancienneté du cœur de l'agglomération et de son tracé. Ainsi, la STEU de Louis Fargue, est raccordée à un réseau à 80% unitaire. En revanche, sur les secteurs urbains plus récents ou encore sur les nouveaux lotissements, les réseaux mis en place sont préférentiellement séparatifs (la STEU de Cantinolle compte près de 70% de son réseau en séparatif). L'ensemble du réseau d'assainissement bordelais avoisine les 1 500 km de canalisations.

Le réseau d'eaux pluviales de Bordeaux Métropole comprend 44 bassins de récolte et de stockage répartis sur l'ensemble de l'agglomération, afin de permettre l'acheminement des eaux de ruissellement hors des zones urbanisées et limiter le risque d'inondations (**Figure 22**). Cela représente un total de 1 980 km de réseau dédiés à cette problématique. Des mesures compensatoires sur près de 450 sites sont également mises en œuvre afin de différer l'acheminement des eaux pluviales dans le temps et limiter le risque de mise en charge du réseau (bassins de rétention). En parallèle, le centre de télécontrôle RAMSES, basé sur le site de la STEU de Louis Fargue, permet de suivre en temps réel et en continu les équipements et ouvrages pluviaux et d'assainissement afin de les piloter en temps réel et gérer au mieux la prise en charge des épisodes de pluie par les différents ouvrages.

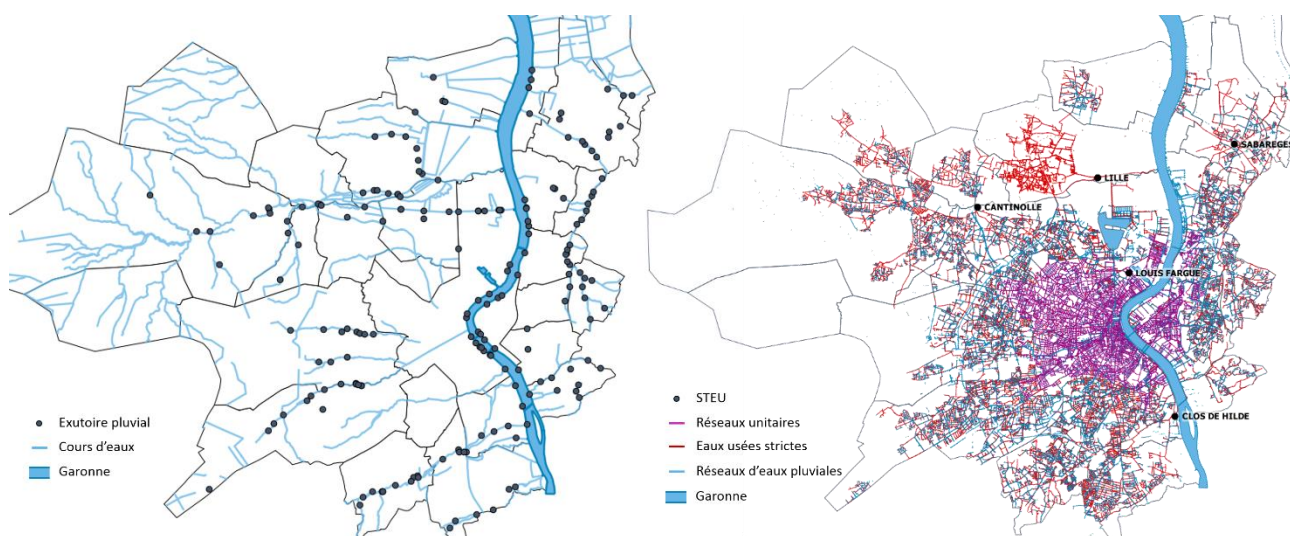


Figure 22. Positionnement des exutoires pluviaux, réseaux d'assainissement et STEU sur le territoire de Bordeaux Métropole

Concernant les eaux résiduaires, l'agglomération comprend 6 bassins versants de collecte, chacun raccordé à une station de traitement des eaux usées. Les caractéristiques de traitement des 5 STEU principales de la métropole sont détaillées dans la **Figure 23**. A l'occasion de la thèse de J. Cruz, certains pesticides ont été recherchés dans les STEU de Louis Fargue et Clos Hilde, révélant des concentrations totales de l'ordre plusieurs centaines de  $\text{ng.L}^{-1}$ , pour des flux globaux allant d'une centaine jusqu'à plus de  $30\,000\text{ mg.j}^{-1}$  selon la substance considérée. Le fipronil est par exemple quantifié à des concentrations moyennes de l'ordre de  $50\text{ à }100\text{ ng.L}^{-1}$ , dans les gammes de concentrations référencées par la **Figure 21**. De

même des concentrations non négligeables en diuron (50 à 150 ng.L<sup>-1</sup>) ou en imidaclopride (50 à 100 ng.L<sup>-1</sup>) avaient également été mises en évidence dans les effluents de ces deux STEU, contribuant à la contamination de la Garonne (de 2 000 à 20 000 mg.j<sup>-1</sup> pour le diuron et de 1 500 à 5 000 mg.j<sup>-1</sup> pour l'imidaclopride).

Selon ces mêmes travaux, les STEU Louis Fargue et Clos de Hilde rejettent en moyenne 34 g de substances actives par jour dans la Garonne et présentent des taux d'abattement relativement faibles pour les pesticides considérés, généralement inférieurs à 30% sauf en ce qui concerne la terbutryne qui présente des taux d'abattement légèrement supérieurs à 30%. Les performances de traitement des STEU de Bordeaux Métropole sont donc représentatives des autres stations de traitement des eaux usées.

STEU	Louis Fargue	Clos de Hilde	Sabarège	Cantinolle	Lille Blanquefort
Commune	Bordeaux	Bègles	Ambarès	Eysines	Blanquefort
Usagers (hab)	286 753	274 005	69 495	72 504	31 505
Rejet	Garonne	Garonne	Gua	Jalle de Blanquefort	Garonne
Capacité (EH)	477 000	408 333	117 000	85 000	67 000
Filière de trait.	aire Biofiltre	aire Biofiltre	aire Biofiltre	aire Biofiltre	aire Boues activées p.
Trait. MES* (%)	92	95	94	95	99
Trait. DCO* (%)	83	88	89	91	96
Trait. DBO <sub>5</sub> * (%)	89	93	93	95	98
Trait. NTK* (%)	N.A.	N.A.	N.A.	80	97

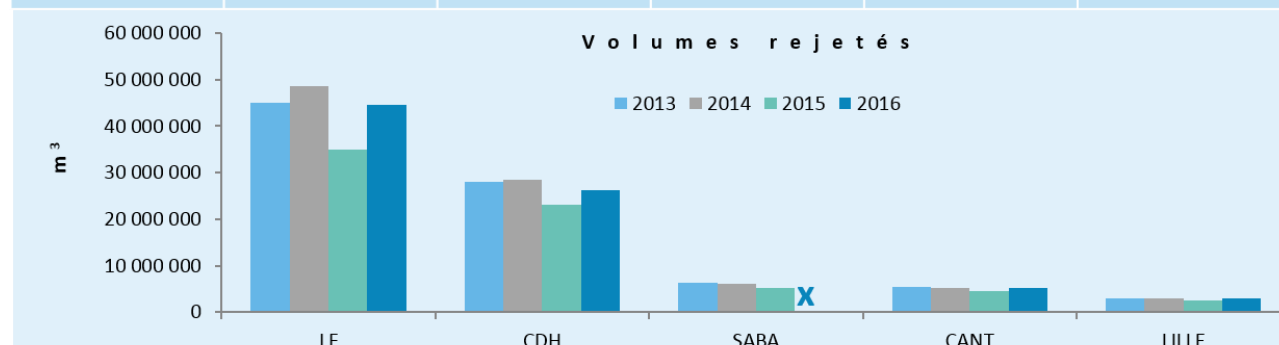


Figure 23. Caractéristiques des 5 plus grosses stations de traitement des eaux usées de Bordeaux Métropole (trait. : traitement du paramètre ; \* : basé sur les rapport de fonctionnement de 2004 (Blasco et al., 2014a, 2014b, 2014c, 2014d, 2014e, 2014f))

### II.2.1.3. Une métropole dans un paysage agricole

La métropole de Bordeaux est située dans le sud-ouest de la France, dans la région Nouvelle Aquitaine, à 40 km des côtes atlantiques. Elle est actuellement constituée du regroupement de 28 communes et compte près de 750 000 habitants sur 57 000 hectares. Bordeaux Métropole est parcourue par la Garonne du sud vers le nord, ainsi que par les nombreuses rivières qui s'y rejettent, pour une 50<sup>aine</sup> de cours d'eau au

total (près de 20% de l'eau distribuée sur Bordeaux Métropole provient des sources de Thil-Gamarde au nord-est de celle-ci, une nappe phréatique connectée à des cours d'eau relativement anthropisés et bordé d'activités maraichères). De fait, cette agglomération est implantée dans une région fortement tournée vers l'agriculture avec 176 exploitations agricoles rien que sur l'agglomération d'après les données officielles ([www.bordeaux-metropole.fr](http://www.bordeaux-metropole.fr)). Elle comprend plus de 150 parcs ou espaces vert susceptibles d'être soumis à des pressions en micropolluants. La **Figure 24** représente l'occupation des sols sur le territoire. D'après un rapport sur l'agriculture dans l'agglomération datant de 2010 (Quevremont, 2010), l'agriculture mobiliserait 10% de la surface du territoire avec plus de 170 exploitations agricoles, contre 50% de surfaces industrialisées, 34% de forêts et d'espaces naturels, et 6% de zones humides. Avec près de 1 millier d'hectares, la viticulture est très ancrée sur le territoire.

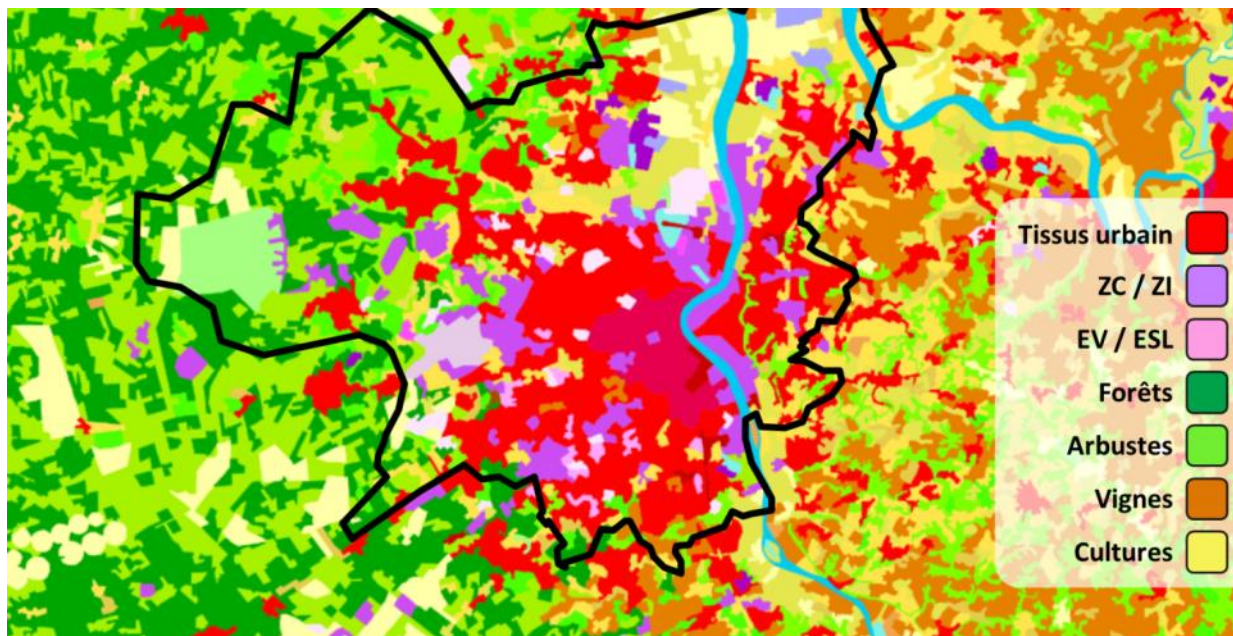


Figure 24. Occupation du sol sur le territoire de Bordeaux Métropole (sources : SOeS, CORINE Land Cover)

Au cours des travaux de thèse de J. Cruz (2015), un petit cours d'eau périurbain situé au nord-ouest de l'agglomération a été caractérisé. Elle y met en évidence des concentrations totales en pesticides de l'ordre de 300 ng.L<sup>-1</sup>, avec notamment la présence du fipronil (insecticide à usage vétérinaire) à des concentrations supérieures à la PNEC, mais également des pesticides issus d'usages agricoles comme le métolachlore et ses métabolites à des concentrations de l'ordre de 20 ng.L<sup>-1</sup>, ou de biocides tels le diuron (de 100 à 200 ng.L<sup>-1</sup>) et la carbendazime (de 1 à 30 ng.L<sup>-1</sup>). Cet exemple illustre la pression anthropique qui peut s'exercer sur les cours d'eaux, en tant que milieux récepteurs finaux des usages urbains mais aussi agricoles.

#### II.2.1.4. *Prise en compte de la problématique des micropolluants*

La métropole prend position dans le débat des micropolluants et de leur impact en lien avec les écosystèmes. A l'origine, l'étude des micropolluants à grande échelle s'est mise en place avec le projet

**ETIAGE** (Etude Intégrée de l'effet des Apports amonts et locaux sur le fonctionnement de la Garonne Estuarienne) lancé en 2010 et clôturé en 2014, porté par l'université de Bordeaux et l'IRSTEA de Bordeaux. A l'occasion de ce projet, des médicaments (Aminot, 2013) et des pesticides (Cruz, 2015) ont été suivis en Garonne et dans l'Estuaire de la Gironde afin de réaliser un état des lieux large de cette contamination moins bien documentée que pour d'autres fleuves majeurs telle la Seine (Fisson, 2015; GIP Seine-Aval, 2008). Dans le cadre de cette étude, certaines des STEU majoritaires de Bordeaux ont été caractérisées pour les pesticides, mettant en évidence l'absence d'efficacité de traitement vis-à-vis de ces contaminants.

En 2013 est lancé le **Plan Micropolluants – Bordeaux Métropole**, un projet de recherche visant à caractériser l'apport en contaminants émergents dans les eaux de surfaces, mais également dans les effluents urbains de la métropole. Ce projet rassemble l'Université de Bordeaux ainsi que le LyRE (centre de recherche SUEZ à Bordeaux) et fait partie des premiers à l'échelle de la métropole à s'intéresser directement au réseau d'assainissement ainsi qu'aux exutoires pluviaux. S'ensuivent les projets **RESEAU** (Etude de la contamination chimique des RESsources en EAU en lien avec la pression urbaine et les changements globaux – Application à l'agglomération Bordelaise) en 2014 et **REGARD** (REduction et Gestion des micropolluants sur la métropole bordelaise) lancé en 2016.

Le projet **RESEAU**, cofinancé par la Région Aquitaine et porté par l'Université de Bordeaux rassemble le LyRE, l'IRSTEA de Bordeaux, Bordeaux Métropole, et le CHU Pellegrin de Bordeaux autour de la question des micropolluants. Il vise entre autres à caractériser la contamination chimique de différentes masses d'eaux naturelles mais aussi urbaines, et à identifier les sources majoritaires en micropolluants sur le système étudié. Ce projet questionne aussi, par le biais d'une étude sociologique, le positionnement de professionnels de la santé quant à la problématique des micropolluants et plus particulièrement les médicaments, tout en essayant de définir la place qu'occupe un centre de professionnels de la santé dans le cadre des apports en médicaments en STEU.

Le projet **REGARD** vise à réaliser un état des lieux de la contamination des eaux naturelles par les micropolluants, à en identifier les sources majoritaires et tenter d'en limiter les contributions en envisageant une réduction à la source. Il est porté par Bordeaux Métropole, et le LyRE, et associe l'Université de Bordeaux, l'IRSTEA de Bordeaux, l'INERIS, le CIRSEE (SUEZ) ainsi que le centre culturel bordelais Cap Science. **REGARD** fait partie des 13 projets sélectionnés par l'Agence Française pour la Biodiversité (anciennement Onema), les agences de l'eau et le Ministère chargé de l'Environnement dans le cadre de l'appel à projet sur les micropolluants. Il fait un focus sur les sources pluviales, domestiques, industrielles et hospitalières, de la caractérisation jusqu'à la mise en œuvre et l'évaluation d'actions de réduction sur le terrain. En plus d'apporter de nouvelles connaissances sur les sources en micropolluants, le projet entend informer et sensibiliser le grand public sur leurs pratiques et les conséquences qui en découlent, tout en proposant des comportements alternatifs. En fonction des avancées, des impacts identifiés et des tendances observées, des

propositions économiquement viables seront également proposées aux gestionnaires de la ressource dans l'optique de réduire les apports vers le milieu.

- **Bordeaux Métropole est représentative se situe dans une gamme moyenne de population et de capacité de traitement des effluents urbains comparé aux autres métropoles françaises.**
- **Elle regroupe de nombreuses activités génératrices de pesticides à la fois urbaines mais aussi agricoles, susceptibles de contaminer les multiples cours d'eaux périurbains.**
- **Au niveau de l'agglomération la problématique des micropolluants est de plus en plus prise en compte, notamment en ce qui concerne les pesticides et leur apport via les rejets urbains pour, à terme, mettre en place des mesures de gestions efficaces.**

## **II.3. Réduction à la source**

### ***II.3.1. Définition***

Il existe différentes voies d'apports en pesticides qui peuvent être caractérisées selon leur aspect spatial et temporel (Figure 25). Au niveau de la localisation spatiale, un rejet peut être ponctuel, c'est à dire que le lieu d'apport est bien identifié comme c'est le cas pour un rejet de station de traitement des eaux usées, ou au contraire diffus à l'instar du lessivage de surfaces traitées par les précipitations. Au niveau temporel, il est possible de différencier un apport en continu comme un effluent de STEU, d'un rejet discontinu comme c'est le cas pour les exutoires pluviaux qui ne se déversent vers le milieu qu'en période de précipitations. L'ensemble de ces caractéristiques en lien avec les usages conditionne l'occurrence des pesticides dans l'environnement.

L'ambition portée par les projets RESEAU et REGARD cités précédemment est la connaissance des sources de contaminants et la réduction de cette contamination à la source. Dans le cadre des apports en pesticides vers le milieu naturel, il existe deux moyens de préserver les ressources en eau.

Le premier consiste à collecter et traiter l'ensemble des rejets. Le principal frein à cette méthode vient du fait que les rejets diffus ne sont pas pris en compte par cette méthode puisque ils sont par définition répartis sur une très large surface et non collectés. Le second frein réside dans le fait que les traitements existants concernant les micropolluants dans les eaux sont des méthodes parfois couteuses, généralement

basées sur des processus avancés d'oxydation de l'effluent ou l'utilisation de charbon actif afin de piéger les substances problématiques. La lyse des molécules actives pose la question de la nature des produits de dégradations générés ainsi que de leur stabilité et toxicité respective. Concernant l'agriculture, il est possible de mettre en place des zones enherbées qui retiendront une partie des substances avant leur apport vers le milieu aquatique (Lacas et al., 2005). Toutefois, la stabilité et le transfert des pesticides dans les sols sont encore mal évalués.

Dimension spatiale → Dimension temporelle ↓	PONCTUEL	DIFFUS
CONTINU	Rejets d'effluents de STEU vers le milieu récepteur	Transferts depuis une rivière vers une nappe souterraine
DISCONTINU	Rejets d'exutoires pluviaux vers le milieu récepteur	Ruissèlement de précipitations depuis des champs traités

Figure 25. Caractérisation spatio-temporelle des contaminations vers le milieu aquatique et exemples de sources en pesticides

La seconde approche consiste à réduire les apports directement à la source en substituant les usages chimiques par une action physique (désherbage à la main ou au chalumeau par exemple) ou à défaut par une substance moins toxique pour une efficacité équivalente lorsque cela est possible. Lorsque l'usage n'est pas substituable, les doses sont alors réduites au strict minimum afin de limiter les apports vers le milieu.

### **II.3.2. Freins à la mise en place d'une démarche de réduction à la source**

#### *II.3.2.1. Frein sociaux*

Les principales difficultés résident dans le fait qu'il n'est pas toujours possible de substituer efficacement une molécule par une autre. Il est de plus difficile dans la conscience collective de passer d'une action chimique demandant peu de temps et peu d'effort pour l'opérateur à une action manuelle nécessitant un investissement humain sur le long terme. Dans le cadre de la mise en place du plan Ecophyto et de l'interdiction de traitement des voiries avec des herbicides, le désherbage manuel par les intervenants des collectivités est parfois vu comme une régression ou comme une incohérence à la fois pour les employés, mais aussi pour les usagers.

De plus, le résultat obtenu est généralement moins pérenne dans le temps. Dans le cadre encore une fois du désherbage des voiries, l'absence de rémanence dans le traitement oblige à pratiquer un désherbage mécanique plus fréquent pour un même niveau de rendu.

A fréquence d'action équivalente, il peut donc y avoir une insatisfaction des usagers entre deux traitements, ce qui peut alors être perçu comme une nuisance. Il est nécessaire d'accompagner et d'informer les usagers afin que la transition entre les deux pratiques se fasse sans encombre.



### *II.3.2.2. Freins analytiques*

Il existe certains freins de nature plus analytiques en amont de la réduction à la source. En effet, cette démarche nécessite au préalable de lier usage et présence dans l'environnement ce qui n'est pas toujours le cas à l'heure actuelle. Cela implique entre autre de caractériser la contamination de chacune des sources préalablement identifiées (agriculture, exutoires pluviaux, effluents de STEU, etc.) en calculant des flux en contaminants pour chacun d'entre eux.

Pour être représentatif, le calcul de flux doit être réalisé à partir du plus grand nombre d'échantillons possible et sur la plus longue durée possible, afin d'intégrer les variations de débit et/ou de concentrations. Cela demande des suivis environnementaux lourds, parfois même pluriannuels afin de prendre en compte toute la variabilité de certaines masses d'eau comme par exemple les exutoires pluviaux. Cette démarche est relativement lourde et peut représenter une forte contrainte à la fois en termes de temps mais également en termes de coûts (échantillonnage, analyse). De plus, compte tenu de la toxicité intrinsèque de certaines substances actives, il est nécessaire de travailler avec les limites de quantification les plus basses possible afin d'intégrer au mieux les notions de risque environnemental.

La nature de la matrice échantillonnée susceptible d'introduire des biais analytiques dans la quantification. Il en résulte alors une mauvaise estimation des concentrations qui se répercute sur le calcul de flux qui peuvent même conduire à calculer des taux d'abattement négatifs dans le cadre de la caractérisation de STEU par exemple (Köck-Schulmeyer et al., 2013). En effet, de par leur nature les effluents urbains sont des matrices très complexes et peuvent engendrer des effets matriciels importants, susceptibles d'augmenter les limites de quantification ou diminuer la justesse de quantification (Matuszewski, Constanzer et Chavez-Eng, 2003).

La principale méthode utilisée pour contrer ces effets matriciels est l'emploi de dilution isotopique comme méthode de quantification. Elle consiste à ajouter dans la molécule enrichie en isotopes stables (C13, D, N15, etc.) en quantité connue. La molécule isotopiquement enrichie servira de référence de quantification (étalon interne), adoptant le même comportement que l'analyte (phénomènes de pertes, reconcentration, effets matriciels, etc.) tout au long de l'extraction, de l'analyse et de la quantification. La dilution isotopique permet de lever l'ambiguïté de justesse de la mesure dans le cas où la molécule marquée est le pendant de l'analyte (Marín et al., 2009). Dans le cas contraire, il est toujours possible que le comportement de l'analyte diffère de celui l'étalon interne, conduisant à des quantifications plus approximatives pour ce type de matrices. Toutefois cette approche ne permet pas de juguler l'augmentation des limites de quantifications (LQ - la plus petite concentration quantifiable dans un échantillon) dans les matrices complexes (Köck-Schulmeyer et al., 2013).

Une alternative consiste à mettre en place des étapes de purification suite à l'extraction afin de réduire la complexité de l'échantillon et améliorer les performances (Chambers et al., 2007). La purification peut engendrer des pertes, et peut donc être difficile à mettre en œuvre dans le cas d'extractions multirésidus de composés ayant des propriétés physicochimiques très différentes.

Dans tous les cas, la justesse de quantification associée à une limite de quantification basse est essentielle pour calculer des flux représentatifs.

- La réduction à la source peut représenter une voie de protection des milieux aquatiques.
- Cette démarche s'oppose à un traitement systématique des rejets en contrôlant et substituants les usages responsables des contaminations observées dans le milieu récepteur.
- La réduction à la source nécessite l'accompagnement des usagers afin d'éviter qu'ils y voient une régression et qu'ils démissionnent de la nouvelle pratique.
- Cette approche nécessite toutefois de faire le lien entre usages et présence dans le milieu naturel.
- Réduction à la source ne peut être mise en place qu'après l'identification des sources et leur hiérarchisation afin de prioriser les efforts à conduire.



### III. L'échantillonnage passif : un outil d'intérêt pour le suivi des masses d'eaux et l'identification de sources en pesticides au niveau ultra-traces

#### III.1. Echantillonnage traditionnel

##### III.1.1. Echantillonnage ponctuel et échantillonnage moyenné

Comme discuté précédemment, l'échantillonnage est une étape cruciale pour toute analyse car elle doit permettre d'obtenir un échantillon représentatif de la masse d'eau à caractériser. Il est entre autres choses nécessaire de prendre des précautions afin de ne pas contaminer l'échantillon ni entraîner la perte de composés ce qui engendrerait une mauvaise évaluation de la contamination.

Classiquement, l'échantillonnage d'une masse d'eau en vue de caractériser les pesticides est effectué par **prélèvement ponctuel**. Se pose alors la question de la représentativité de l'échantillon par rapport à la variabilité de la contamination sur le temps. En effet les concentrations dissoutes fluctuent dans le temps (**Figure 26**) selon une amplitude et une fréquence variable en lien avec les usages et les conditions environnementales. Un prélèvement ponctuel de trop faible fréquence ne permet pas de prendre en compte ces variations et il est possible de rater des pics de contamination ou au contraire de les sur-échantillonner. Il est alors nécessaire de réaliser des prélèvements ponctuels rapprochés afin de prendre en compte d'éventuels pics de contaminations ou d'éventuelles dilutions. Cette démarche augmente le nombre d'échantillons ainsi que le coût global de l'analyse.

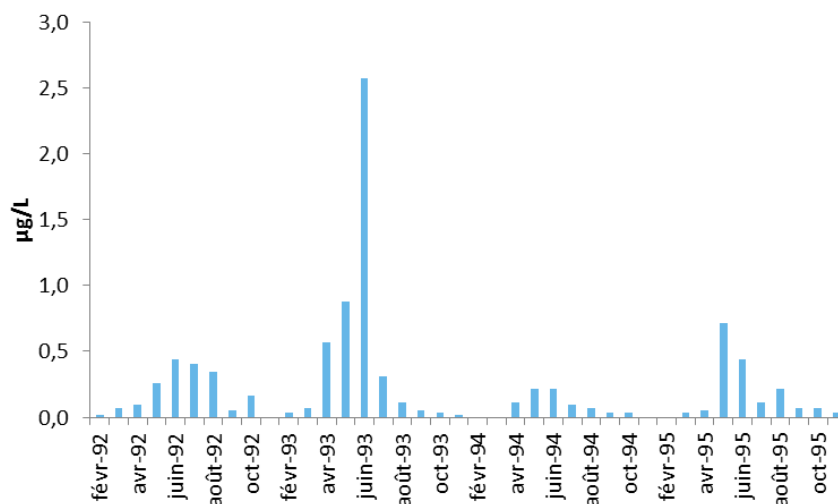


Figure 26. Concentrations totales en pesticides dissous dans la rivière Arno (Italie), de 1992 à 1995 (Griffini et al., 1997)

Une approche complémentaire aux prélèvements ponctuels est le **prélèvement moyenné**, constitué par le cumul de prélèvements successifs dont la fréquence et la durée peuvent être modulés afin d'être le plus représentatif possible et intégrer les fluctuations de concentrations en contaminants. Il y a ainsi un prélèvement composite représentatif de la contamination moyenne sur la plage de temps définie. Cette approche est aujourd'hui totalement automatisable, mais demande en contrepartie une source d'énergie

afin de permettre le fonctionnement des préleveurs automatisés, ainsi que la réfrigération nécessaire à la bonne conservation des échantillons afin de limiter les phénomènes de dégradation.

Une variante de cette méthodologie est l'échantillonnage moyenné asservi au débit : les prélèvements successifs ne sont plus basés sur la durée comme pour les prélèvements moyennés, mais sur le débit de la masse d'eau. Ce type d'échantillonnage permet de tenir compte des variations de débits qui peuvent amener des variations de composition de la masse d'eau vis-à-vis des contaminants.

### **III.1.2. Échantillonnage, prétraitement et conservation**

Dans le cadre d'analyses ultra-traces, il est important de veiller à ce que l'échantillon ne soit ni dégradé, ni contaminé afin de garantir une bonne représentativité environnementale (Capdeville et Budzinski, 2011). Dans le cadre d'échantillonnage ponctuel ou composite, plusieurs paramètres sont à prendre en compte.

**La nature du flaconnage** employé doit être considérée car elle peut être source de pertes d'analytes, ce qui compromettrait la représentativité de l'échantillon. Les flaconnages en polyéthylène sont par exemple à proscrire pour les molécules plutôt hydrophobes, qui peuvent alors quitter la phase dissoute pour se sorber sur le contenant. C'est pourquoi des flaconnages en verre sont généralement utilisés dans ce cas de figure. A l'inverse, des flaconnages en polyéthylène seront davantage adaptés à la caractérisation des composés de nature plutôt polaire qui ont davantage tendance à se sorber sur des contenants en verre comme c'est le cas pour le glyphosate (Ibáñez et al., 2005). De même il convient de s'assurer de la bonne **propreté des flaconnages** avant emploi afin de limiter la part de contamination apporté par celui-ci. Les flaconnages sont généralement nettoyés avec des détergents ou de l'acide et les flacons en verre peuvent même être calcinés à haute température (450°C) afin d'éliminer les composés organiques (Capdeville et Budzinski, 2011).

Les **étapes préparatoires** peuvent également affecter l'intégrité de l'échantillon. Dans le cadre de l'analyse de la fraction dissoute d'une eau il est nécessaire de réaliser une étape de filtration afin de séparer le dissous du particulaire. Comme pour le flaconnage, la nature et la propreté de l'unité de filtration doivent être considérées. Il peut être nécessaire de réaliser les étapes préparatoires dans des espaces dédiés, selon le niveau de contamination de l'échantillon, afin que l'ambiance de contamination de la salle n'entraîne pas de faux positifs. Les **conditions de conservation** influencent l'évolution de l'échantillon dans le temps. Il est important de ne pas négliger les possibilités de contamination de l'échantillon, en choisissant le flaconnage approprié. Afin de protéger les molécules thermosensibles ou photosensibles, il est courant de conserver les échantillons à l'abri de la lumière et à des températures négatives (Belles, 2012; Desgranges, 2015; Dufour et al., 2015; Wund, 2013).

Afin de contrôler les **faux positifs**, il est nécessaire de réaliser des blancs : une matrice propre (eau ultrapure, eau LC-MS, ou eau en bouteille par exemple) est exposée en vis-à-vis de l'échantillon aux différentes étapes d'échantillonnage et de préparation (mise en contact avec le matériel de prélèvement, le flaconnage, les unités de filtration, filtres, etc.). En réalisant ces blancs protocoles aux différentes étapes de l'échantillonnage et de préparation de l'échantillon il est possible de tracer les contaminations, d'en identifier l'origine, mais aussi d'en tenir compte pour la quantification finale (U.S. Geological Survey, 2006; Focazio et al., 2008; Capdeville et Budzinski, 2011). L'utilisation de matériel adapté et d'équipements de protection peut permettre de réduire la part apportée par les manipulateurs.

Pour tenir compte des **faux négatifs** qui correspondent à une perte des analytes, il est possible de réaliser des échantillons artificiellement dopés qui vont suivre les étapes de préparation. Ils permettent de calculer un pourcentage de pertes au cours des différentes étapes qui pourra servir à corriger les concentrations initialement calculées.

## **III.2. Echantillonnage passif**

### **III.2.1. Généralités**

Les échantillonneurs passifs ont été élaborés afin de s'affranchir des contraintes liées à l'utilisation de modèles vivants, telles que la variabilité inter-organismes, la mort du modèle (par prédation, maladie, ou contamination excessive), ou les besoins en nourriture, qui vont influencer sur les résultats obtenus et être une contrainte supplémentaire pour l'expérimentateur (Alvarez et al., 2004). Ce sont des dispositifs compacts, légers, faciles d'emplois et fonctionnant sur le principe de diffusion des espèces chimiques de l'eau jusque dans une phase réceptrice, ce qui permet de s'affranchir des systèmes de pompes et de réserves énergétiques (Dévier et al., 2011).

De par leur structure ils possèdent la capacité de concentrer la contamination environnante au cours du temps ce qui permet d'abaisser le seuil de détection des molécules. De plus, étant immergé en continu, ils intègrent les variations de concentrations de la masse d'eau et permettent de calculer des concentrations moyennes sur la durée d'échantillonnage ou TWAC (Time Weighted Average Concentration), permettant de caractériser une ambiance de contamination (Vrana et al., 2005a). En ce sens, ils sont complémentaires aux approches plus classiques d'échantillonnage qui ne permettent de caractériser la masse d'eau que pour un instant t.

Du fait de ces avantages, ces dispositifs peuvent donc servir dans le cadre d'analyses ciblées sur certaines espèces chimiques, ou en tant qu'outil de screening large afin d'identifier des produits de transformation, permettant finalement de renseigner sur la dispersion et le devenir des contaminants dans le milieu (Vrana et al., 2005a).

Ce type d'échantillonnage est considéré comme plus représentatif de la fraction biodisponible qu'un simple échantillonnage ponctuel (Greenwood, Mills et Vrana, 2009), c'est pourquoi il peut être utilisé dans le cadre de tests toxicologiques en vue de caractériser le risque toxique d'une eau associée à la présence de contaminants dissous, ou à des techniques de spectrométrie de masse haute résolution dans le cadre d'identification de composés non ciblés (Gardia-Parèze, 2015; Soulier, Coureau et Togola, 2016).

### III.2.2. Accumulation

L'échantillonnage passif est basé sur la diffusion de molécules depuis le milieu jusque dans une phase accumulatrice. L'accumulation des analytes répond à une loi du premier ordre (**Équation 1**), et qui a pour solution l'**Équation 2** (Vrana et al., 2005a). Dans un premier temps, en se plaçant dans le domaine inférieur au temps de demi-accumulation (ou  $t_{1/2}$  décrit plus tard dans l'**Équation 7**), il est possible de faire l'approximation d'une relation linéaire entre le temps d'immersion et la quantité accumulée. L'équation peut donc être simplifiée en l'**Équation 3** qui admet pour solution l'**Équation 4**.

$$\frac{dC_S}{dt} = k_u \times C_W - k_e \times C_S \quad \text{Équation 1}$$

$$C_S = C_W \times \frac{k_u}{k_e} \times (1 - e^{-k_e \times t}) \quad \text{Équation 2}$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_u \times C_W \quad \text{Équation 3}$$

$$C_S = k_u \times C_W \times t \quad \text{Équation 4}$$

$$C_S \times m_s = R_S \times C_W \times t \quad \text{Équation 5}$$

Avec :

- $C_S$  : Concentration dans l'échantillonneur passif (ng.g<sup>-1</sup>)
- $C_W$  : Concentration en phase dissoute (ng.L<sup>-1</sup>)
- $k_e$  : Constante d'élimination de la molécule (j<sup>-1</sup>)
- $k_u$  : Constante d'accumulation (L.g<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup>)
- $m_s$  : Masse de phase accumulatrice (g)
- $t$  : Temps (j)

Il est alors possible d'introduire la notion de taux d'échantillonnage ( $R_S$ ) dans l'équation (**Équation 5**) ; celui-ci correspondant à la capacité de l'outil à échantillonner un volume d'eau par jour. Le taux d'échantillonnage est spécifique à chaque molécule pour un dispositif donné et doit être déterminé en conditions contrôlées avant le déploiement de l'outil sur le terrain, afin de pouvoir calculer des concentrations moyennes sur la durée d'immersion.

L'échantillonnage passif est généralement utilisé sur une période d'échantillonnage ne dépassant pas la phase linéaire de la cinétique c'est-à-dire le temps de demi-équilibre (**Équation 7**). La proportionnalité entre le temps d'immersion et l'accumulation permet de calculer très facilement des concentrations moyennes sur la durée d'exposition (Booij, Vrana et Huckins, 2007). De plus, l'immersion en continu du dispositif permet la prise en compte de pics de contamination ou de phénomènes de dilution au cours de la période d'échantillonnage.

Toutefois, l'échantillonnage passif peut également être utilisé à l'équilibre : si le temps d'exposition est long, un équilibre se met en place entre la constante d'accumulation et la constante d'élimination. Dans ce cas de figure, l'Équation 1 est égale à 0 et peut être transformée en l'Équation 6 ci-dessous. Ce type d'utilisation nécessite une période d'immersion suffisamment longue pour que la quantité de substance active accumulée soit proportionnelle à la concentration environnementale au moment du retrait de l'outil. Bien que ne donnant aucune information sur les concentrations moyennes au cours de la période d'échantillonnage, cette méthode permet de bénéficier d'un abaissement des limites de quantification du fait des capacités accumulatives de l'outil.

$$\frac{k_u}{k_e} = \frac{C_S}{C_W} = K_{SW} \quad \text{Équation 6}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_e} \quad \text{Équation 7}$$

Avec :  $K_{SW}$  : Coefficient de partage entre l'eau et la phase accumulatrice (L.g<sup>-1</sup>)  
 $t_{1/2}$  : Temps de demi-équilibre (j)

### III.2.3. Echantillonneurs passifs pour la caractérisation des pesticides en phase dissoute

Il existe actuellement plus d'une vingtaine d'échantillonneurs passifs pour l'analyse des contaminants dissous (Vrana, Allan, *et al.*, 2005; Seethapathy, Górecki et Li, 2008), cependant il n'en existe aucun capable d'échantillonner l'ensemble des contaminants organiques d'une masse d'eau, et tous possèdent leurs propres avantages et inconvénients. La principale contrainte concerne le choix d'un échantillonneur adapté aux molécules à analyser, puisqu'il est possible de grossièrement définir une gamme de polarité pour laquelle chaque type d'échantillonneur va être efficace. La **Figure 27**, page 98 (bilan intermédiaire de cette partie), propose une classification des différents échantillonneurs présentés en fonction de leur fenêtre d'échantillonnage.

#### III.2.3.1. Le SPMD

Le **SPMD** (Semi-Permeable Membrane Device) fut le premier échantillonneur passif créé, élaboré en 1990 au début des années 1990 (Huckins, Tubergen et Manuweera, 1990), et devait servir à déterminer la fraction en contaminants organiques apolaires dissous, biodisponibles pour les organismes aquatiques (Vrana *et al.*, 2005a). Il permet de mimer les mécanismes de diffusion des composés apolaires au travers des membranes cellulaires qui peuvent se trouver sous forme libre ou couplés à d'autres éléments comme de la matière organique.

L'échantillonnage est proportionnel à la taille du SPMD. Le dispositif standard est constitué d'une membrane cylindrique de polyéthylène de faible densité (LDPE) d'une épaisseur de 70 à 90 µm, contenant

de la trioléine d'un très haut degré de pureté, et clos aux deux extrémités. La membrane laisse apparaître des cavités transitoires de 10Å de diamètre. La trioléine est un des lipides majoritaires des organismes aquatiques et possède la capacité de solubiliser les composés apolaires mais c'est la nature hydrophobe à la fois de la membrane et de la phase réceptrice (trioléine) qui permet l'échantillonnage ciblé des composés non polaires, généralement caractérisés par un log KOW > 3. A ce titre, il permet principalement l'échantillonnage des eaux souterraines et de surface concernant les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ou les PCB (Esteve-Turrillas et al., 2008; Petty et al., 2000) mais peut également être utilisé pour certains pesticides notamment les composés organochlorés (Karacik et al., 2013; Verweij et al., 2004; Wang et al., 2009).

La capacité d'échantillonnage des SPMD varie avec la taille du dispositif. On qualifie alors de « standard » tout SPMD dont le rapport volume/superficie de la trioléine est de 460 cm<sup>2</sup>.mL<sup>-1</sup>. Mais des modifications dans la structure du SPMD ont permis de modifier leur capacité d'échantillonnage. Ainsi en retirant la trioléine et en ne formant qu'une bande de polyéthylène constituée de plusieurs couches, un nouvel échantillonneur passif est créé, le Low Density PolyEthylene ou **LDPE** (Müller et al., 2001).

De par son ancienneté et ses nombreuses applications, le SPMD est actuellement l'échantillonneur passif pour lequel le recul scientifique est le plus grand (Vrana et al., 2005a).

### *III.2.3.2. Echantillonneurs passifs en polyéthylène*

Comme expliqué précédemment, le **LDPE** (Low Density Polyéthylène) découle de travaux sur le SPMD (Müller et al., 2001). Seule la membrane de ce dernier est exposée, de par sa capacité à accumuler le contaminant les plus hydrophobes. Le polyéthylène se comporte ici comme une phase accumulatrice et permet l'échantillonnage d'hydrocarbures, de dioxines ou de polybromodiphényléthers (PBDE), mais également de pesticides organochlorés (Hale et al., 2010), dans le milieu aquatique, mais également dans le compartiment atmosphérique (Lohmann, 2012). Le temps d'accumulation est généralement court car la phase accumulatrice n'est plus protégée par une membrane semi-perméable afin de restreindre la diffusion des contaminants, et de ce fait, l'équilibre entre l'eau et le LDPE est atteint rapidement (Rusina et al., 2007). De plus il semblerait que ce dispositif soit relativement sensible à la température en ce qui concerne ses capacités d'accumulation (Hale et al., 2010).

### III.2.3.1. Les silicones

Les **silicones** et plus particulièrement le **PDMS** (polydiméthylsiloxane) sont reconnus pour avoir des propriétés accumulatrices pour certaines molécules (Rusina et al., 2010, 2007), et peuvent être utilisés en tant qu'échantillonneurs passifs dits « SR » (Silicon Ruber). La surface exposée conditionne la quantité d'analytes accumulés, le modèle classiquement employé possédant une épaisseur de 0,4 mm (Rusina et al., 2007). Ce type d'échantillonneur s'utilise à l'équilibre, la quantité accumulée étant reliée à la concentration dans l'eau par le coefficient de partage  $K_{sw}$  tel que décrit précédemment (III.2.2 Accumulation).

D'autres échantillonneurs passifs ont vu le jour à partir de ce principe d'accumulation tels que le **MESCO** (Membrane Enclosed Sorbent COating), la « **Passive SBSE** » ou encore la **nd-SPME** (negligible depletion solid phase microextraction). Ces deux méthodes sont basées sur l'utilisation de barreaux SBSE (Stir Bar Sorbent Extraction) dont le fonctionnement découle des propriétés accumulatrices des silicones : les barreaux SBSE sont des barreaux aimantés recouverts de polymère (généralement du PDMS), qui, au contact d'un échantillon vont accumuler les contaminants dissous (Baltussen et al., 1999), présentant l'avantage de coupler une étape de purification à une étape d'extraction. Ils sont généralement utilisés pour la caractérisation des contaminants organiques possédant un  $\log K_{ow} > 3$ , et analysables par chromatographie en phase gazeuse, suite à une désorption thermique ou une extraction par solvant organique.

Dans le cadre de la « **Passive SBSE** », un barreau SBSE est directement immergé dans une masse d'eau sur la durée d'échantillonnage (Assoumani et al., 2013). C'est une méthode très simple basée sur un matériel calibré puisque commercialement disponible, ce qui assure une bonne reproductibilité, et permet de quantifier des pesticides moyennement hydrophobes à très hydrophobes ( $\log K_{ow} > 3$ ) tout en abaissant les limites de quantification (Assoumani et al., 2015, 2013). Toutefois, cette méthode est semi-quantitative puisqu'elle ne donne pas un aperçu de la concentration moyenne sur la durée totale de l'immersion, mais plutôt une concentration représentative des dernières heures d'exposition (Margoum et al., 2015).

Le **MESCO** est en réalité un barreau SBSE enfermé dans un milieu aqueux par une membrane en cellulose (Paschke et al., 2007). Les analytes diffusent à travers la membrane jusque dans le milieu aqueux, avant de s'accumuler dans la phase réceptrice du barreau SBSE. C'est un dispositif compact et simple d'utilisation, bien adapté au suivi des eaux de rivières notamment pour les pesticides organochlorés (Vrana et al., 2001).

Enfin, la **nd-SPME** est une méthode d'échantillonnage utilisée à la fin des années 1990 (Heringa et al., 2002; Vaes et al., 1996). Elle met en jeu de l'extraction en phase solide (SPME), mise au point en 1990 (Arthur et Pawliszyn, 1990) : selon le même principe de la SBSE, une fibre est recouverte d'un polymère (généralement PDMS) lui conférant des capacités accumulatrices en lien avec la nature de ce dernier. Ce procédé permet une extraction des composés soit thermiquement, soit à l'aide de très faibles volumes de

solvants. La nd-SPME s'utilise une fois l'équilibre atteint entre la phase dissoute et la fibre en lien avec le  $K_{sw}$  de la molécule considérée afin de calculer la concentration dissoute au moment du retrait de l'échantillonneur. Selon la nature de la fibre, il est possible d'échantillonner différentes substances (HAP, PCB, pesticides), dans différentes matrices telles que l'eau, le sol, ou encore du sang (Heringa et Hermens, 2003).

### III.2.3.2. Le Chemcatcher®

Le **Chemcatcher**® est un outil constitué d'une phase accumulatrice plane (« Empore » disk) protégée par une membrane semi-perméable, le tout maintenu par une structure rigide. Il est possible d'utiliser des membranes et des phases de natures, épaisseurs et propriétés différentes, ce qui en fait un outil très adaptable. Il en ressort toutefois deux versions plus particulièrement employées : une version pour contaminants organiques apolaires (Empore disk C18 de 45 mm + membrane en LDPE), et une version pour contaminants organiques polaires (Empore disk C18 de 45 mm + membrane en polyéther sulfone (Kingston et al., 2000)), pour lesquelles de nombreuses données de calibration sont disponibles.

La phase C18 est conservée pour la version polaire, car bien qu'elle échantillonne préférentiellement les composés apolaires du fait des groupements octadécyles greffés, elle possède des sites non substitués capables de lier des composés plus polaires (Kingston et al., 2000). En revanche, la membrane en PES est plus perméable aux composés polaires ce qui est un atout dans le cadre du suivi de pesticides plus polaires. Ces outils sont utilisés pour la caractérisation de pesticides en eaux de surface (Gunold et al., 2008; Moschet et al., 2015; Schäfer et al., 2008) mais aussi en STEU (Münze et al., 2017).

Des études tentent à partir du Chemcatcher® de créer un nouvel outil en exposant uniquement la phase accumulatrice, afin d'échantillonner les composés polaires sur une courte période de temps dans l'optique de visualiser de façon plus précise les épisodes ponctuels de contamination. La phase est alors libre dans l'eau, seulement protégée par une cage et un treillis métallique : la résistance à la diffusion est réduite à celle induite par la couche limite à la surface de la phase. En contrepartie d'une plus forte sensibilité au débit et au biofouling, le  $R_s$  est augmenté et l'analyse des TWAC est plus précise (Shaw et Mu, 2005).



- Les échantillonneurs passifs sont des dispositifs capables d'estimer une concentration moyenne en contaminants sur une longue période d'échantillonnage.
- Ce sont des dispositifs compacts, simples d'utilisation, capables d'abaisser les limites de quantification tout en intégrant les variations des concentrations sur la durée.
- Il en existe une grande variété capable d'estimer les contaminations dissoutes en pesticides avec chacun leurs propres avantages et inconvénients.
- Chaque échantillonneur possède sa propre fenêtre d'échantillonnage, basée sur une gamme de polarité comme le résume la Figure 27 ci-dessous.

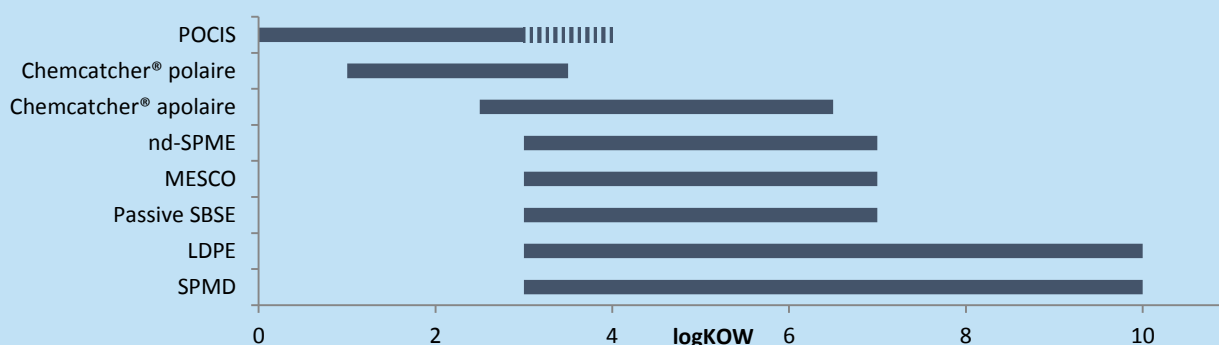


Figure 27. Fenêtre d'échantillonnage des principaux échantillonneurs passifs présentés, en fonction du logK<sub>ow</sub> des pesticides ciblés (Namieśnik *et al.*, 2005; Vrana, Allan, *et al.*, 2005; Seethapathy, Górecki et Li, 2008)

### III.3. Le POCIS

#### III.3.1. Caractéristiques

Le POCIS ou Polar Organic Chemicals Integrative Sampler a été créé par Alvarez en 1999 au cours de ses travaux de thèse (Alvarez, 1999). Les POCIS sont des échantillonneurs passifs pour les contaminants polaires ( $\log K_{ow} < 3$ ). Ils sont constitués d'une phase accumulatrice piégée entre deux membranes semi-perméables en polyéther sulfone par deux anneaux en inox (**Figure 28**). Les membranes ont un seuil de coupure de à 0,1  $\mu\text{m}$  permettant d'échantillonner majoritairement la fraction dissoute des masses d'eaux (**Figure 28**). Deux configurations de l'outil existent selon la nature de la phase employée :

- **Configuration « pesticides »** : c'est la première phase accumulatrice introduite dans les POCIS (Alvarez, 1999). Elle est constituée par un mélange de plusieurs polymères : (1) un copolymère styrène/divinylbenzène 80% - Insoluble ENV+®, (2) un adsorbant carboné – Ambersorb 1 500®, et (3) un copolymère d'exclusion stérique - S-X3 Biobeads®. Il est nécessaire pour l'expérimentateur de réaliser le mélange des phases avant le montage de l'outil.

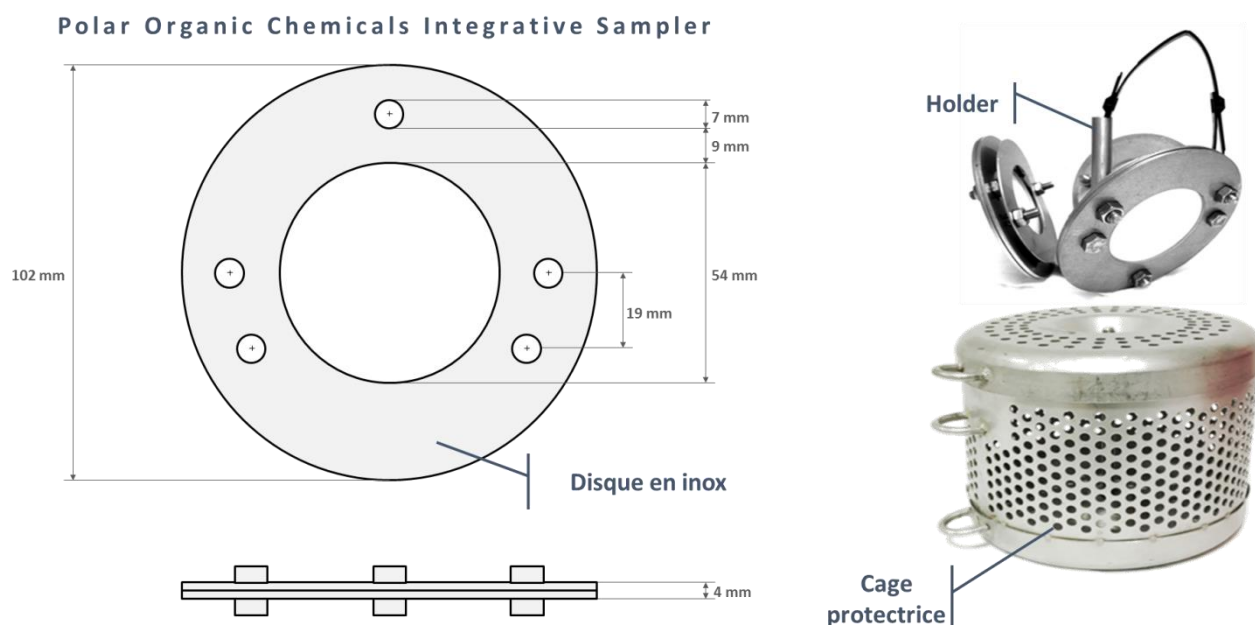


Figure 28. Schéma structurel du POCIS, système d'exposition sur "holder" et cage de protection en inox

- Configuration « pharmaceutiques »** : la phase accumulatrice de ce dispositif est une phase Oasis HLB® (Hydrophilic Lipophilic Balanced), formée par un copolymère de divinylbenzène et de n-vinylpyrrolidone (Vrana et al., 2005a). Le premier étant plutôt apolaire du fait des cycles benzéniques et le second plutôt polaire de par la présence de la fonction pyrrolidone. Des travaux ont mis en évidence que cette configuration permettait d'échantillonner de façon satisfaisante les herbicides polaires (Mazzella, Dubernet et Delmas, 2007). De plus, il est possible de se la procurer sous sa forme définitive, prête à l'emploi, ce qui assure des lots homogènes de POCIS. C'est pour ces raisons que dans le cadre d'analyses multirésidus, ce modèle est très souvent employé, même en ce qui concerne la caractérisation de pesticides (Zhang, Hibberd et Zhou, 2008; Pesce *et al.*, 2011; Belles, 2012; Charlestra *et al.*, 2012; Fauvelle, 2012; Munaron *et al.*, 2012; Wund, 2013; Cruz, 2015; Metcalfe *et al.*, 2016; Van Metre *et al.*, 2017).

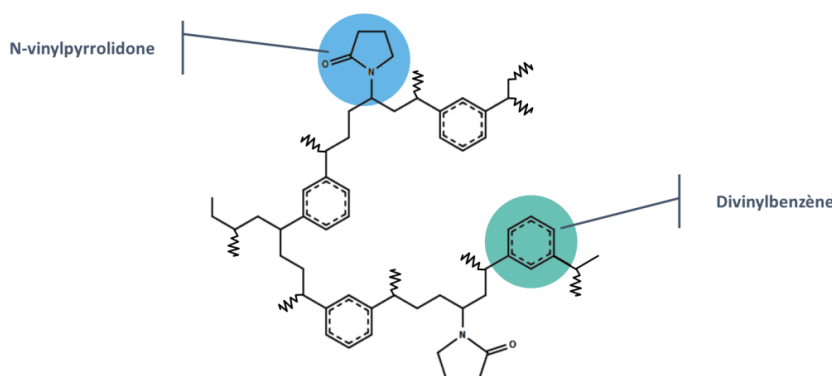


Figure 29. Structure de la phase Oasis® HLB

Il est toutefois possible de changer la nature de la phase accumulatrice (Kaserzon et al., 2012; Soulier, 2012; Wund, 2013, Iparraguire et al., 2017) ainsi que la membrane (Belles et al., 2014a; Soulier, 2012; Wund,

2013) afin de modifier la fenêtre d'échantillonnage de POCIS, ce qui en fait un dispositif très adaptable. Une équipe de recherche du BRGM a développé et commercialisé l'AFFINIMIP, un échantillonneur passif de type POCIS capable de prendre en charge le glyphosate et son métabolite l'AMPA (Berho et al., 2017). L'innovation porte sur la phase accumulatrice à base d'un polymère à empreinte moléculaire, le MIP (Molecular Imprinted Polymer (Puzio et al., 2014)). De par leur polarité très élevée, ces molécules ne s'accumulaient dans aucun autre échantillonneur passif existant, ce qui représentait un réel challenge. L'exposition des POCIS se fait généralement en triplicata, sur des supports en inox, protégés par une cage ajourée en inox également (**Figure 28**). Ce dispositif permet d'exposer les POCIS de façon homogène tout en les protégeant d'objets flottants ou de forts courants, susceptibles de les endommager.

De façon générale, le POCIS est en mesure d'accumuler les contaminants présentant une polarité moyenne ( $0 < \log K_{ow} < 3$ ) (Vrana et al., 2005a; Alvarez et al. 2007), même s'il est admis que la polarité n'est pas le seul paramètre intervenant dans la détermination de la fenêtre d'échantillonnage de l'outil. Cette capacité à accumuler les contaminants permet un abaissement des limites de quantification d'un facteur 2 à 10 par rapport à des approches plus conventionnelles (Alvarez et al., 2004; Guibal et al., 2017; Poulhier et al., 2014), ce qui conduit à une augmentation des fréquence de quantification et à un suivi plus précis de la contamination d'une masse d'eau.

### **III.3.2. Calibration**

#### *III.3.2.1. Principes généraux*

Comme expliqué précédemment, il est nécessaire de disposer des taux d'échantillonnage afin de pouvoir utiliser le POCIS dans le cadre de suivi de masses d'eau. Ces paramètres doivent être déterminés pour chacun des composés et être associés à un  $k_{e\text{ PRC}}$  (constante d'élimination du PRC) dans le cas où cette démarche est appliquée (voir partie III.5, page 108). La détermination de ces paramètres est obtenue à par calibration de l'outil, au cours de laquelle des échantillonneurs passifs sont exposés pour des durées croissantes à des concentrations connues en contaminants. Le calcul du facteur de concentrations (correspondant au rapport entre la concentration dans le POCIS et la concentration dissoute) permet de modéliser la cinétique d'accumulation de chacun des analytes, et de déterminer le taux d'échantillonnage (Mazzella et al., 2014).

#### *III.3.2.2. Calibration en laboratoire*

Afin de contrôler l'ensemble des paramètres d'exposition (température, pH, salinité, vitesse de courant, etc.), il est plus approprié de réaliser des calibrations en laboratoire. Les POCIS sont généralement exposés dans un contenant rempli d'une solution aqueuse de concentrations en contaminants connue. Comme les  $R_s$  ne sont pas influencés par la concentration en analytes dans l'eau, il est possible de travailler

à des concentrations dissoutes relativement hautes et qui vont permettre d'alléger les protocoles analytiques.

Il existe plusieurs modalités possibles afin de calibrer l'outil (Booij, Vrana et Huckins, 2007; Wund, 2013) : (1) par **dopage initial** de l'eau, (2) par **renouvellement régulier** de l'eau, ou (3) en **flux continu**.

- **Le dopage initial de l'eau** permet de tester de nombreuses conditions facilement puisqu'elle consiste à doper de façon unique le milieu d'exposition en début d'expérimentation et à considérer la quantité finale accumulée dans l'outil (Li, Helm et Metcalfe, 2010; Fauvelle, 2012). Cependant, il est possible de questionner la représentativité des données générées dans ces conditions qui contrastent avec celle du milieu naturel : un abaissement de la concentration dissoute au cours du temps est susceptible d'introduire une plus forte variabilité du fait de la diminution progressive des concentrations dissoutes, d'une part du fait de l'accumulation par le POCIS, mais également du fait de potentiels phénomènes de sorption ou de dégradation des substances au cours du temps.

- La calibration par **renouvellement régulier** du milieu d'exposition est basée sur le même principe que le dopage initial, si ce n'est que le milieu d'exposition est régulièrement changé afin de maintenir une concentration dissoute relativement constante (Alvarez *et al.*, 2004; Ibrahim, Togola et Gonzalez, 2013b). Cette méthode d'exposition est plus représentative du fonctionnement de l'outil sur le terrain et donne accès à des Rs en théorie plus robustes. Ici encore, un bémol est apporté quant à la variabilité des concentrations dissoutes, du fait du renouvellement du milieu d'exposition.

- Enfin, la calibration en **flux continu** est basée sur un renouvellement constant du milieu d'exposition par apport continu d'une solution de dopage et d'eau (Zhang, Hibberd et Zhou, 2008; Morin *et al.*, 2013; Belles *et al.*, 2014; Belles, Pardon et Budzinski, 2014; Iparraguirre *et al.*, 2017). Ce dispositif est relativement complexe à mettre en œuvre et nécessite de plus grandes quantités d'analytes ainsi que de grands volumes d'eau qu'il faudra retraiter en fin d'expérimentation. En revanche il présente l'avantage d'exposer de très nombreux POCIS en vis-à-vis, à des concentrations constantes de contaminants sur de longues durées et offre un large panel des conditions expérimentales différentes. Le flux continu semble être la calibration en laboratoire la plus proche des conditions environnementales en terme de fonctionnement.

### III.3.2.3. Calibration in-situ

Les calibrations *in-situ* sont des alternatives aux calibrations en laboratoire (Bailly et al., 2013; Ibrahim et al., 2013b). Elles ont lieu directement sur le terrain par anticipation des futures campagnes. Elles permettent alors de calibrer l'outil de façon plus fine et plus représentative que celles réalisées en laboratoire. Elles peuvent en revanche présenter davantage de variabilité dans la modélisation des taux d'échantillonnage de par l'absence de maîtrise des conditions d'exposition. Elles nécessitent donc un suivi

régulier des concentrations dissoutes. De plus, la calibration est limitée aux composés présents dans le milieu au moment où a lieu l'immersion, ce qui peut restreindre le nombre de molécules testées.

Dans certaines conditions (Morin et al., 2012; Zhang et al., 2008), l'obtention de taux d'échantillonnage *in-situ* peut même permettre de s'affranchir de la démarche corrective PRC (Performance Reference Compounds - partie III.5, page 108) mise en place afin de pallier l'influence des conditions environnementales sur les Rs (voir partie III.4, page 106).

Des critiques peuvent toutefois être formulées concernant les calibrations. La première est qu'il n'y a actuellement aucun consensus scientifique sur la méthodologie à adopter afin de calibrer les POCIS, que ce soit en termes de durée de cinétique, de fréquence de caractérisation de la phase dissoute. De même il n'y a pas de consensus quant à la meilleure façon de déterminer un taux d'échantillonnage, que ce soit par calcul ou modélisation.

### III.3.3. Un outil « multicouches »

#### III.3.3.1. Transfert de l'analyte dans la phase accumulatrice

Comme expliqué précédemment, le fonctionnement du POCIS, comme les autres échantillonneurs passifs, peut être réduit à une loi du premier ordre débutant par une phase d'accumulation proportionnelle au temps d'immersion, puis laissant place à un équilibre progressif entre la concentration dissoute et la quantité accumulée dans l'outil. Cette approche admet le POCIS comme étant constitué d'un seul compartiment d'accumulation.

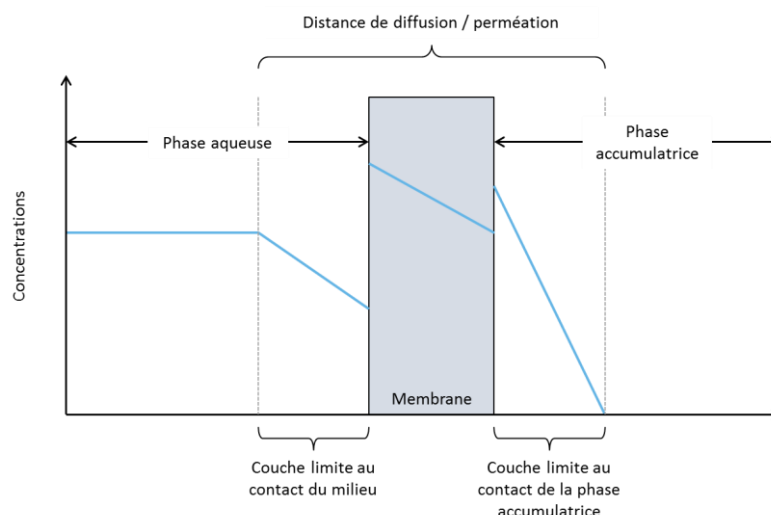


Figure 30. Profil des concentrations relatives observables dans les échantillonneurs passifs, adapté de Seethapathy et al. (2008)

Cependant, ce dispositif peut être considéré comme « multicouche » dans le sens où l'accumulation est conditionnée par la diffusion des molécules au travers de plusieurs strates : (1) la couche limite formée autour de l'outil, (2) la membrane semi-perméable, (3) la phase accumulatrice elle-même, se comportant

comme puits infini. La membrane faisant la séparation entre la phase réceptrice et le milieu peut également jouer un rôle dans la sélection des composés échantillonnés en fonction de la taille des pores et la nature de celle-ci. Vrana et son équipe ont démontré que le transfert de masse d'un composé depuis le milieu vers la phase réceptrice est affecté par la capacité des différentes couches du dispositif à laisser diffuser les analytes (Vrana et al., 2006), tel qu'exposé **Figure 30**.

En ce sens, les règles d'accumulations exprimées précédemment peuvent être considérées comme trop simplistes. Il est alors possible, en extrapolant à partir des premiers développements conduits sur SPME (Booij et al., 2007), de calculer la résistance au transfert de l'analyte comme étant la somme de la résistance au transfert de chacune des couches identifiées ; la phase accumulatrice se comportant comme un puits infini (**Équation 8** ci-dessous). La résistance au transfert est fonction de l'épaisseur de la couche ainsi que de coefficients de partage et de diffusion de l'analyte dans celle-ci. Le coefficient de transfert de masse global influence donc le  $R_s$ , en lien avec la surface exposée, tel que le démontre l'**Équation 9**.

$$\frac{1}{k_0} = \sum_i \frac{\delta_i}{K_{iw} D_i} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_m}{D_m \times K_{mw}} \quad \text{Équation 8.}$$

$$k_e = \frac{k_0 \times A}{K_{sw} \times m_s} = \frac{R_s}{K_{sw} \times m_s} \quad \text{Équation 9.}$$

Avec :

$k_0$ : coefficient de transfert de masse global ( $L \cdot j^{-1} \cdot cm^{-2}$ )

$\delta_w$ : épaisseur de la couche limite d'eau (cm)

$D_w$ : coefficient de diffusion de l'analyte dans l'eau ( $cm^2 \cdot j^{-1}$ )

$\delta_m$ : épaisseur de la membrane (cm)

$D_m$ : coefficient de diffusion de l'analyte au travers de la membrane ( $cm^2 \cdot j^{-1}$ )

$K_{mw}$ : coefficient de distribution de l'analyte entre l'eau et la membrane (cm)

$A$ : surface exposée ( $cm^2$ )

Chacune des différentes strates va pouvoir modifier l'accumulation des analytes dans le POCIS. La couche limite d'eau à l'extérieur du POCIS contraint le transfert des analytes au seul mécanisme de diffusion, en lien avec son épaisseur. La diminution de cette couche limite par augmentation du courant de la masse d'eau ou par la présence de turbulences permet une augmentation de la vitesse de diffusion (Alvarez, 2004 ; Belles, 2012). La membrane semi-perméable permet le passage des analytes soit au travers des pores, soit par diffusion au travers du polymère. Elle peut exercer un certain contrôle sur le transfert des contaminants : les plus hydrophobes ayant tendance à s'y accumuler, retardant ainsi leur transfert vers la phase accumulatrice (Alvarez et al., 2007; Belles et al., 2014a; Kingston et al., 2000). L'impact de la membrane sur le transfert dépend de sa nature, de sa porosité, de son épaisseur, mais également des contaminants considérés. Enfin, une dernière couche limite d'eau fait le lien entre la membrane et la phase accumulatrice. Celle-ci est relativement peu renouvelée. Le transfert de contaminants est alors, comme pour la première couche limitée, limité à de la diffusion stricte.

Il est possible de rajouter des termes à l'**Équation 8** afin de tenir compte de couches supplémentaire (cf. partie III.4.5 page 107 sur l'influence du biofouling).

### III.3.3.2. Lag-effect

Dans certains cas, l'analyte possède une forte faible affinité pour la membrane, ce qui va freiner son accumulation : le passage de l'analyte dans la phase accumulatrice ne sera possible qu'après un certain degré de saturation de la membrane (Kingston et al., 2000). Cela entraîne un effet retard ou « Lag Effect » de l'accumulation dans la phase Oasis® HLB. Ce phénomène est particulièrement visible pour les molécules avec un fort  $\log K_{ow}$  dans le cadre du POCIS, tel qu'en atteste la **Figure 31** qui présente l'accumulation en 4-nonylphénol (tensioactif avec  $\log K_{ow}=5,8$ ) dans les membranes et phase Oasis® HLB du POCIS dans le cadre d'une calibration.

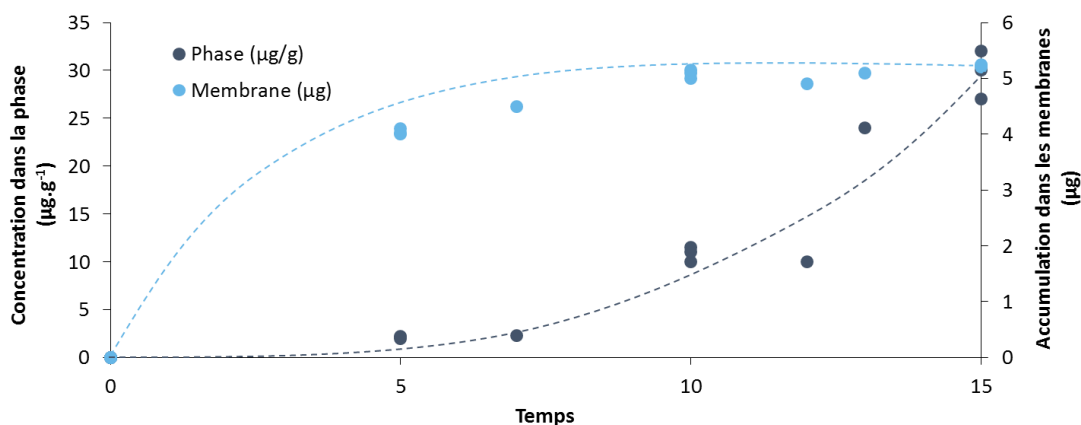


Figure 31. Accumulation du 4-nonylphénol dans la phase accumulatrice et les membranes du POCIS (Soulier, 2012)

Le temps de « lag effect » dépend de l'épaisseur de la membrane ainsi que de sa nature, et le temps de latence peut être calculé à l'aide de l'**Équation 10** (Booij et al., 2007). La cinétique d'accumulation n'étant pas linéaire, calculer un  $R_s$  pertinent dans le cadre d'une calibration s'avère alors difficile : il est possible de s'affranchir de la partie exponentielle et de ne considérer que la portion linéaire de l'accumulation bien que cela entraîne une surestimation du  $R_s$ , ou bien il est possible de calculer le  $R_s$  à partir de l'ensemble de la cinétique, ce qui donne une valeur plus représentative sur le long terme mais qui se révèle peu pertinente sur des expositions courtes.

Dans tous les cas, il y a perte de l'aspect quantitatif de l'outil dans le cadre du calcul de TWAC, et le  $R_s$  doit être appliqué avec un regard critique car les composés présentant un « lag-effect » seront systématiquement sous-estimés dans le milieu, l'accumulation n'étant pas effective aux premiers temps d'exposition. La durée du retard peut être variable selon les conditions du milieu, et il n'est pas possible de renseigner ce paramètre dans le cadre de suivis environnementaux. L'approche d'échantillonnage passif pour les composés concernés ne permet une approche semi-quantitative tout au plus.

$$t_{lag} = \frac{\delta_m^2}{6D_m} \quad \text{Équation 10.}$$

Avec :  
 $t_{lag}$  : temps de latence à l'accumulation (j)  
 $\delta_m$  : épaisseur de la membrane (cm)  
 $D_m$  : coefficient de diffusion de l'analyte au travers de la membrane (cm<sup>2</sup>.j<sup>-1</sup>)

Afin de diminuer ce temps de latence, certaines équipes travaillent sur des échantillonneurs passifs dont la phase réceptrice est directement exposée, du fait d'une plus grande porosité membranaire (Belles, 2012; Belles et al., 2014a; Morrison et Belden, 2016). Ce dispositif vise à l'échantillonnage de substances pour de courtes périodes ou dans les eaux à très faible renouvellement comme les eaux souterraines par exemple. D'autres études se penchent sur l'intérêt d'un changement de nature de la membrane afin de linéariser les cinétiques d'accumulation. Les membranes en nylon sont par exemple en mesure de limiter le lag-effect dans de nombreux cas (Soulier, 2012; Wund, 2013), alors que les membranes en polycarbonates sont peu efficaces à ce niveau (Wund, 2013).

### III.3.3.3. *Burst-effect*

Pour certaines molécules, l'accumulation au sein de la phase débute par une accumulation très importante en début de cinétique. La première hypothèse sur le sujet relie cette forte accumulation à la première étape de mouillage de la phase lors de l'immersion de l'outil (Harman et al., 2008b), de laquelle résulterait un  $R_s$  plus important. Cette approche reste semi-quantitative puisque l'utilisation des  $R_s$  estimés à partir d'une régression linéaire entrainera une surestimation systématique de la concentration dissoute dans le cadre de suivis environnementaux. Comme pour les composés présentant un « lag-effect », il n'est pas possible de prévoir la durée de la suraccumulation.

Toutefois, des travaux récents portant sur le remplacement des membranes PES 0,1  $\mu\text{m}$  par des membranes nylon 30  $\mu\text{m}$  (Belles, 2012; Belles et al., 2014a) proposent une autre hypothèse : le burst-effect serait lié la nature particulière de la phase accumulatrice. Dans la majorité des cas, la membrane serait le principal facteur limitant les contaminants, mais pour les composés diffusant trop facilement au travers de celle-ci, l'étape limitante à l'accumulation serait alors la diffusion poreuse intra-particulaire selon le modèle de diffusion développé par Weber et Morris (1963) et présenté par l'**Équation 11**.

$$m_t = k_{id} \times t^n \leftrightarrow \log(m_t) = \log(k_{id}) + n \times \log(t) \quad \text{Équation 11.}$$

Avec :  
 $m_t$  : masse d'analyte accumulé (ng.g<sup>-1</sup>)  
 $k_{id}$  : le coefficient de diffusion intraparticulaire (ng.g<sup>-1</sup>.t<sup>-n</sup>)  
 $n$  : fonction du mécanisme d'adsorption

Pour la plupart des composés,  $n$  serait proche de 1, permettant finalement d'expliquer l'accumulation par la loi du premier ordre (**Équation 2** page 93), alors qu'il sera inférieur à 1 dans le cadre du burst-effect et permettrait d'expliquer la forte accumulation en début de cinétique.



### III.4. Incidence de l'environnement sur les capacités d'échantillonnage du POCIS

Les démonstrations précédentes mettent en évidence que selon l'épaisseur des différentes couches, la diffusion va être facilitée ou ralentie, ce qui peut avoir pour conséquence une approximation de la concentration dissoute estimée. En réalité, plusieurs paramètres environnementaux sont à même d'interférer avec la capacité d'accumulation de l'outil, donc de modifier le taux d'échantillonnage tel que l'illustre la **Figure 32** (Belles, 2012). Le détail de ces paramètres est donné ci-après.

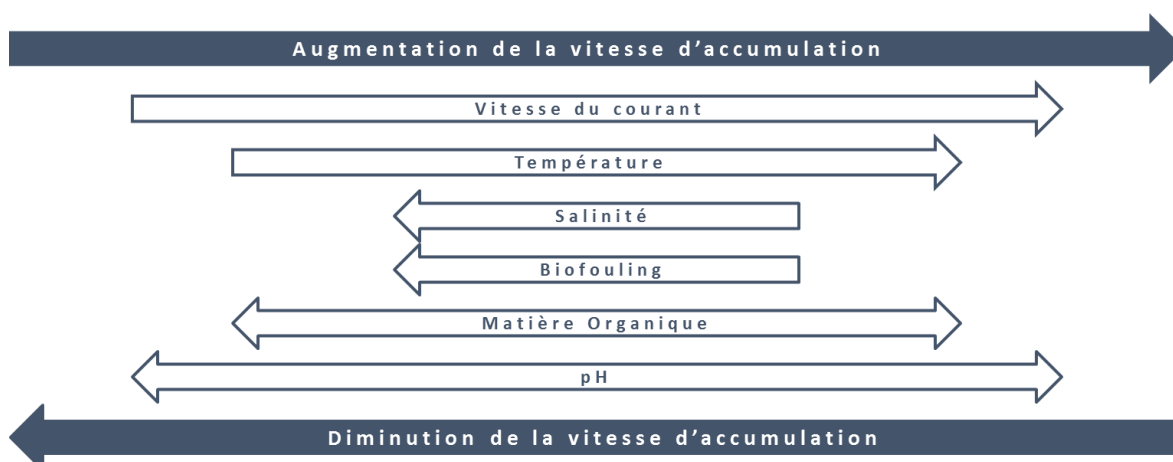


Figure 32. Processus impliquant une modification du taux d'échantillonnage Adapté de Belles (2012)

#### III.4.1. La vitesse du courant

L'influence du régime hydrodynamique sur les taux d'échantillonnage du POCIS est relativement bien documentée (Alvarez et al., 2004; Baz-Lomba et al., 2017; Charlestra et al., 2012) et il semblerait que ce paramètre soit l'un des plus influents concernant le Rs.

Comme expliqué précédemment, l'échantillonnage passif est avant tout basé sur le transfert de molécules de la masse d'eau vers l'échantillonneur. Il se forme une couche limite en surface de l'outil lors de son déploiement dans une masse d'eau. Celle-ci restreint le passage des molécules vers la phase accumulatrice au seul principe de diffusion. Plus celle-ci est épaisse, plus la diffusion sera lente. L'augmentation du débit de la masse d'eau provoque un amincissement de la couche limite, entraînant une diminution de la résistance globale opposée au transfert des analytes. Cela a pour effet d'augmenter la vitesse de transfert de ces derniers, donc le taux d'échantillonnage associé (Booij et al., 2000). Selon ce même principe, la turbulence de l'eau est également associée à une augmentation du Rs (Vrana et al., 2005b). Toutefois, passé une certaine vitesse ou un certain niveau de turbulences dépendant du milieu et modalités d'exposition, la couche limite est dissipée et ce paramètre n'influence plus le taux d'échantillonnage.

### **III.4.2. La température**

Plusieurs équipes de recherche ont mis en évidence que l'augmentation de la température amène une augmentation de taux d'échantillonnage. Li et al. font état d'une augmentation d'un facteur 2 en moyenne entre une calibration à 5°C et une autre à 25°C (Li et al., 2010a). Ces observations rejoignent celles de Wund qui met également en évidence une légère augmentation des Rs entre une exposition à 5°C et une exposition à 20°C, associé à une plus forte variabilité des taux d'échantillonnages au sein d'un même triplicata de POCIS, notamment en ce qui concerne les pesticides (Wund, 2013). Togola et Budzinski rapportent des fait similaires pour la calibration de médicaments entre une eau à 15° et une eau à 21°C (Togola et Budzinski, 2007). Ces observations rejoignent celles d'autres équipes sur des échantillonneurs passifs (Booij et al., 2002a; Kingston et al., 2000; Vrana et al., 2006)

### **III.4.3. Le pH**

Le pH va influencer la forme chimique d'une molécule si celle-ci est acide ou basique, à la fois en terme de charge globale et de spéciation. Ainsi, les molécules acides ou basiques possédant un pKa compris dans la fenêtre de variation du pH peuvent voir leur Rs modifié (Belles, 2012; Zhang et al., 2008). En parallèle les molécules neutres ou possédant un pKa hors de la fenêtre de variation du pH vont conserver un Rs stable (Li et al., 2011).

### **III.4.4. La salinité**

Togola et Budzinski citées précédemment, ont mis en évidence que la salinité pouvait jouer un rôle dans la capacité d'échantillonnage des composés. L'accumulation des molécules basiques est affectée de façon mineure, avec toutefois une tendance à la diminution pour une salinité de 35 PSU (eau salée) par rapport à une salinité de 0 PSU (eau douce). L'accumulation des composés acides ne semble toutefois pas influencée par ce paramètre (Togola et Budzinski, 2007). Ces résultats semblent être confirmés par des étude plus récentes (Bayen et al., 2014; Belles, 2012)

La salinité augmenterait la force ionique de l'eau entraînant une diminution de l'hydrophilie des analytes, ce qui ralentirait la cinétique d'accumulation (Belles, 2012). Le faible nombre de données sur le sujet ne permet pas un recul important sur l'influence que peut avoir ce paramètre environnemental.

### **III.4.5. Le biofouling**

Le fait d'immerger un dispositif artificiel dans une eau en fait un lieu potentiellement propice au biofouling, c'est-à-dire à la formation de biofilms bactériens, algaux, ou encore à la fixation d'une grande variété d'organismes vivants. Ce biofouling va s'opposer au passage de l'eau au travers de l'échantillonneur

de par un épaissement de la membrane ou un colmatage des pores (Harman et al., 2012). Un terme peut être ajouté à l'Équation 8 (page 103) pour obtenir l'Équation 12 afin que celle-ci tienne compte du biofouling (Vrana et al., 2007). Les membranes PES sont relativement peu sensibles au biofouling (Alvarez et al., 2004; Morin et al., 2012). Ce phénomène peut par ailleurs difficilement être contrôlé, si ce n'est au détriment des limites de quantification par une diminution de la durée d'immersion. Les travaux de thèse de Wund mettent en évidence une diminution du taux d'échantillonnage de l'ordre de 30% du fait du biofouling membranaire, dans le cadre de calibrations en STEU (Wund, 2013).

$$\frac{1}{k_0} = \frac{\delta_W}{D_W} + \frac{\delta_M}{D_M K_{MW}} + \frac{\delta_B}{D_B K_{BW}} \quad \text{Équation 12.}$$

Avec :

- $\delta_B$ : épaisseur du biofilm (cm)
- $D_B$  : coefficient de diffusion de l'analyte au travers du biofilm (cm<sup>2</sup>.j<sup>-1</sup>)
- $K_{BW}$ : coefficient de distribution de l'analyte entre l'eau et le biofilm (cm)

### III.5. Démarche corrective PRC

La complexité de l'échantillonnage passif en conditions environnementales entraîne des variations du  $R_{s\text{in situ}}$  conduisant généralement à une mauvaise estimation des concentrations en analytes dans les eaux (Kingston et al., 2000; Vrana et al., 2005a). Afin de compenser cette variabilité entre les  $R_s$  calculés en conditions contrôlées en laboratoire et les  $R_s$  du terrain, un facteur de correction a été mis en place (Mazzella et al., 2007; Vrana et al., 2005a), découlant d'une approche similaire pour les SPMD (Booij et al., 2002b; Huckins et al., 2002).

#### III.5.1. Principe

Cette démarche PRC (Performance Reference Compound) est basée sur la désorption de molécules déjà présentes dans la phase au moment de l'immersion, afin de corriger le  $R_s$ . Elle considère que la sorption des analytes et la désorption des PRC suivent des lois isotropes, c'est-à-dire qu'elles sont régies selon les mêmes principes et par les mêmes contraintes (Huckins et al., 2002, 1993; Vrana et al., 2005a). Idéalement, le PRC doit posséder des propriétés physico-chimiques et une structure proche de celles des composés recherchés afin d'adopter le même comportement vis à vis de l'échantillonneur.

La sélection d'un PRC est basée sur plusieurs critères :

- la molécule doit être absente du milieu naturel
- la molécule doit être capable de désorber du POCIS
- la molécule doit toujours être quantifiable à la fin de l'exposition

$$C_{PRC} = C_{PRC0} e^{(k_e t)} \leftrightarrow k_{e \text{ in-situ}} = \frac{\ln\left(\frac{C_{PRC}}{C_{PRC0}}\right)}{t} \quad \text{Équation 13.}$$

Avec :  
 $C_{PRC}$  : concentration en PRC à la fin de l'exposition *in-situ* (ng.g<sup>-1</sup>)  
 $C_{PRC0}$  : concentration en PRC à T<sub>0</sub> (ng.g<sup>-1</sup>)  
 $k_e$  : constante théorique de dissipation du PRC (j<sup>-1</sup>)

Il convient de calibrer les molécules pressenties afin de valider leur comportement en conditions contrôlées. Il est alors possible de déterminer le  $k_e$  de la molécule, associé au Rs des analytes recherchés (**Équation 13**).

Le premier PRC employé est la DIA-d<sub>5</sub> ou désisopropylatrazine-d<sub>5</sub> (Mazzella et al., 2010), mais d'autres molécules ont été testées en tant que potentiels PRC (Iparraguirre et al., 2017; Vallejo et al., 2013), tels la cafeine-C<sub>13</sub> ou le salbutamol-d<sub>3</sub> par exemple (Belles et al., 2014a, 2014b). En effet, la détermination de nouvelles molécules pouvant faire office de PRC permet de couvrir une large gamme de comportements et d'accroître la représentativité des données générées. Toutefois, peu de travaux se penchent actuellement sur cette problématique qui reste à l'heure actuelle peu documentée. Au cours de ses travaux de thèse, Belles (2012), propose de tracer le pH d'exposition en introduisant un nouveau PRC : le nicosulfuron-d<sub>7</sub>. La désorption de ce composé étant influencée par le pH, le ratio  $k_{e \text{ nicosulfuron-d7}} / k_{e \text{ DIA-d5}}$ , permettrait de renseigner la gamme de valeur de ce paramètre au cours de l'exposition, susceptible d'influencer l'échantillonnage des substances présentant un pKa.

### III.5.2. Correction du taux d'échantillonnage

Suite à une exposition *in-situ*, il est possible à partir de l'**Équation 13** de calculer un  $k_{e \text{ in-situ}}$ . C'est la confrontation du  $k_{e \text{ in-situ}}$  avec le  $k_e$  qui permet de corriger le Rs en calculant un  $Rs_{in-situ}$  tel que l'exprime l'Équation 14.

Ce  $Rs_{in \text{ situ}}$  est alors appliqué directement dans l'**Équation 5** (page 93) afin de calculer une concentration moyenne sur la durée d'échantillonnage, plus proche de la réalité environnementale. Un travail de Mazzella et al. (Mazzella et al., 2007) a permis de mettre en évidence que sans la démarche PRC les concentrations des composés échantillonnés étaient généralement sous-estimées comme c'est le cas pour la DIA dans cette même étude avec 60 à 80% de sous-estimation.

$$Rs_{in \text{ situ}} = Rs_{th} \times \frac{k_{e \text{ in-situ}}}{k_{e \text{ th}}} \quad \text{Équation 14.}$$

Avec :  
 $C_{PRC}$  : concentration en PRC à la fin de l'exposition *in-situ* (ng.g<sup>-1</sup>)  
 $C_{PRC0}$  : concentration en PRC à T<sub>0</sub> (ng.g<sup>-1</sup>)  
 $k_{e \text{ th}}$  : constante théorique de dissipation du PRC (j<sup>-1</sup>)  
 $k_{e \text{ in-situ}}$  : constante de dissipation *in-situ* du PRC (j<sup>-1</sup>)  
 $Rs_{in-situ}$  : taux d'échantillonnage *in-situ* (L.j<sup>-1</sup>)  
 $Rs_{th}$  : taux d'échantillonnage théorique issu de calibration (L.j<sup>-1</sup>)

Dans le cadre de cette correction et dans l'hypothèse où plusieurs PRC seraient utilisés en parallèle, il est nécessaire de sélectionner la molécule la plus représentative des conditions d'immersion. Afin de sélectionner un PRC de façon pertinente suite à une exposition, Belles (2012) propose une table permettant de guider l'expérimentateur en tenant compte du taux de désorption du PRC ainsi que du temps d'exposition, par rapport à la valeur de  $k_e$  initial. Il conseille également de croiser l'utilisation de plusieurs PRC afin de s'affranchir des erreurs apportées par l'utilisation d'une seule molécule référente.

La démarche PRC appliquée aux POCIS est cependant critiquée. Pour Harman et al. (2011), il n'y a actuellement pas assez de recul dans la compréhension des phénomènes conduisant à l'accumulation des composés dans le POCIS. Ils questionnent notamment la possibilité que des composés présents dans le milieu et ayant une plus forte affinité soient en mesure de forcer la désorption d'autres composés (aussi bien PRC qu'analytes) au moment de leur sorption. Il pourrait alors en résulter une dissipation plus importante des PRC, ce qui conduirait à une surestimation des concentrations environnementales. Il convient selon eux de pousser plus en avant la compréhension des lois régissant l'accumulation des analytes dans les POCIS avant de le considérer comme totalement quantitatif.

De plus, tel que le soulèvent certaines équipes de recherche (Mazzella et al., 2010), le fait que l'approche fonctionne pour certains composés et dans certaines conditions ne suffit pas à garantir qu'elle est applicable à grande échelle. Elle doit donc être extrapolée avec précaution.

### **III.6. Des utilisations très diversifiées**

#### ***III.6.1. Suivis environnementaux***

Malgré les bémols exprimés plus haut, les POCIS sont fréquemment utilisés dans le cadre du suivi de masses d'eaux. Ils sont entre autre utilisés pour suivre des eaux naturelles telles que les rivières (Gonzalez-Rey et al., 2015; Van Metre et al., 2017; Zhang et al., 2016), les eaux lacustres (Alvarez et al., 2012; Writer et al., 2010) ou encore des eaux côtières (Moschino et al., 2017; Munaron et al., 2012). Zhang et al. (2016) utilisent même le POCIS pour calculer des flux en pesticides sur la rivière Ugie en Ecosse, et estiment à  $1,8 \text{ kg.an}^{-1}$ , la quantité de pesticides apportés par ce cours d'eau. Certains travaux mettent au point des dispositifs capables d'échantillonner les eaux souterraines, difficilement accessibles et très peu mobiles (Belles, 2012). En effet, de par leurs capacités d'accumulation, les POCIS permettent de travailler sur des quantités plus importantes de contaminants pour un même échantillon. Il en résulte un abaissement des limites de quantifications par rapport à des approches plus conventionnelles, en général d'un facteur 2 à 10 (Alvarez et al., 2004; Guibal et al., 2017; Poulier et al., 2014). Cela permet une meilleure intégration des contaminations associé à une plus grande fréquence de détection, ce qui est un bénéfice non négligeable dans le cadre de suivis environnementaux où les concentrations dissoutes peuvent être de l'ordre de la trace voire de l'ultra-trace.

Alors qu'ils sont fréquemment employés pour caractériser les contaminations dissoutes des eaux naturelles, les études faisant état de l'utilisation de POCIS dans des effluents urbains sont moins nombreuses et surtout plus récentes. Certaines font état de son utilisation dans des effluents de STEU (Amdany et al., 2014; Luo et al., 2014; Metcalfe et al., 2016; Zhang et al., 2008) voire même dans le réseau d'assainissement (Bailly et al., 2013). Toutefois, les études conduites dans ces milieux particuliers traitent préférentiellement les médicaments, les drogues ou les hormones, et aucune information n'a été mise en évidence concernant la caractérisation des pesticides dans des eaux brutes à l'aide des POCIS à l'heure actuelle.

### ***III.6.2. Couplage à des tests de toxicité***

Il est possible d'analyser des extraits de POCIS à l'aide de tests biologiques afin de mettre en évidence les potentiels effets toxiques de contaminants présents dans la masse d'eau échantillonnée. Le choix du test appliqué va permettre la mise en évidence d'effets précis : androgénomimétisme, oestrogénomimétisme, dioxine-like, génotoxicité, cytotoxicité, etc. L'intérêt de tester des extraits de POCIS plutôt que des échantillons d'eau réside dans la capacité de ces outils à accumuler la contamination sur de longues périodes, permettant une réduction des volumes nécessaire, une meilleure résolution temporelle, et un abaissement des limites de quantifications. De telles approches pourraient être appliquées en tant que mesures de gestion afin suivre l'évolution de la contamination d'une masse d'eau par ses effets et de n'engager des analyses chimiques lourdes qu'en cas d'anomalies. Elles peuvent également permettre de caractériser l'impact de rejets urbains dans le milieu tout en servant à identifier des sources en substances actives. Cependant, une vision exhaustive des effets va nécessiter l'utilisation de nombreux tests afin de couvrir un maximum de modes d'actions.

Le POCIS a par exemple été couplé avec des tests cellulaires afin de mettre en évidence la présence de perturbateurs endocriniens dans les effluents d'entrée et de sortie d'une station de traitement des eaux usées (Creusot et al., 2010), mais également dans le milieu récepteur, la rivière Svatka en République Tchèque (Jálová et al., 2013). Des études similaires ont été réalisées sur des eaux de rivière d'un affluent de la Garonne (Tapie et al., 2011), dans des rivières au Danemark (Long et al., 2014), ainsi que dans des fossés et un petit lac de Grande Bretagne (Pickford et al., 2015).

### ***III.6.3. Identification de nouvelles molécules***

La capacité du POCIS à échantillonner une large gamme de molécules, associée à de faibles limites de quantification peut être mise à contribution dans le cadre du criblage non ciblé d'un échantillon. Le POCIS a par exemple été couplé à de la spectrométrie de masse haute résolution par temps de vol dans des eaux souterraines pour l'identification de nouvelles molécules (Soulier et al., 2016). Dans ce cas de figure, il a démontré sa supériorité par rapport à un échantillonnage ponctuel en permettant la détection de près de 2

fois plus de molécules (65 au lieu de 35), et a permis de mettre en évidence des produits de transformation (suspectés) comme par exemple le 2-aminobenzimidazole (produit de transformation de la carbendazime), à l'aide d'approches non ciblées par LC-QTOF.

- L'échantillonnage passif présente le double avantage d'échantillonner les molécules organiques d'une masse d'eau sur une longue période tout en intégrant les variations de concentrations sur la durée.
- Les POCIS permettent d'abaisser les limites de quantifications donc de caractériser la contamination organique d'une masse d'eau à l'ultra-trace.
- L'utilisation de PRC permet d'améliorer la représentativité des concentrations moyennes calculées à partir des POCIS bien que les limites et domaines d'applicabilité de cette méthode nécessitent d'être mieux étudiés.
- Les principaux challenges concernent la compréhension des mécanismes régissant l'accumulation et la désorption des composés dans la phase du POCIS afin de parfaire son aspect quantitatif.

#### IV. Objectifs et enjeux des travaux de thèse

Plusieurs problématiques ont été soulevées au cours de cette première partie. Les pesticides se révèlent être des micropolluants à forts enjeux. Les études antérieures mettent en évidence une contamination en pesticides dans les milieux aquatiques, à des concentrations parfois supérieures à la PNEC, donc présentant un risque potentiel pour l'écosystème. Du fait de leurs nombreuses utilisations, à la fois en tant que phytopharmaceutiques, mais aussi en tant que biocides ou antiparasitaires, ils présentent une grande diversité de sources, en lien avec leurs usages.

Bien que les usages agricoles soient souvent pointés du doigt quant à la contamination de la ressource en eau, plus particulièrement en France au vu de la surface dédiée à l'agriculture et à sa consommation en phytopharmaceutiques, ils ne représentent pas la totalité des apports. Les exutoires pluviaux ainsi que les effluents de STEU ont également été identifiées comme des sources en pesticides vers les eaux de surfaces. Actuellement, aucune hiérarchisation précise n'a cependant été mise en évidence entre les différents apports. De plus, l'augmentation globale de population est en lien avec la formation de métropoles au niveau national, rassemblant plusieurs agglomérations en une seule entité afin de gagner en attractivité. De ce fait, les usages et rejets biocides et antiparasitaires cités précédemment sont susceptibles d'augmenter dans les années à venir. En l'absence de traitement efficace des effluents urbains concernant les micropolluants organiques, un potentiel accroissement de la pression chimique sur les eaux de surface et sur l'environnement en général doit être envisagé et pris en considération.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans les projets Micropolluants Bordeaux Métropole, RESEAU et REGARD, et visent à identifier les principales sources responsables de la présence de pesticides dans les eaux de surfaces. Ils se focalisent sur l'agglomération Bordelaise pour laquelle il est possible de définir des cadres d'étude soumis à la fois à une pression rurale, c'est-à-dire principalement agricole, ainsi qu'à une pression urbaine représentative des autres grandes agglomérations françaises. La caractérisation des sources permettra d'avoir une meilleure vision d'ensemble d'un point de vue à la fois quantitatif et qualitatif. La hiérarchisation des apports permettra d'envisager des mesures de gestion efficaces de cette contamination avec entre autre l'exploration d'une possible réduction à la source afin de limiter la présence de ces derniers dans le milieu.

Le POCIS est un outil adapté en ce qui concerne le suivi des pesticides dissous de par sa capacité à échantillonner une large gamme de molécules (notamment polaires), à abaisser les limites de quantification, et à intégrer au cours du temps les variations de concentrations. Ce dispositif permet en outre de calculer une concentration moyenne pour une durée d'échantillonnage relativement importante, ce qui permettra le calcul de flux plus précis que *via* un simple prélèvement ponctuel ou moyenné. Il sera ainsi plus aisé d'identifier les sources. Le POCIS est relativement bien maîtrisé en ce qui concerne le suivi de contaminants dissous en eaux de surfaces, toutefois il n'y a que peu de recul à l'heure actuelle sur son fonctionnement



dans des milieux plus complexes tels que les exutoires pluviaux, les effluents de STEU ou encore le réseau d'assainissement lui-même. Ainsi, il sera nécessaire de s'assurer de ses performances dans ces conditions particulières avant d'envisager des modifications structurales nécessaires à son bon fonctionnement dans ces cas très particuliers.

**Ces travaux vont ainsi se focaliser sur deux aspects :**

- La détermination et la hiérarchisation de sources en pesticides sur le bassin versant d'une rivière péri-urbaine du territoire de Bordeaux Métropole, en considérant à la fois des usages agricoles, mais également des rejets urbains avec la caractérisation d'exutoires pluviaux, d'effluents de STEU et d'eaux usées provenant directement du réseau d'assainissement.**
- L'utilisation et le développement de POCIS afin de faciliter l'investigation des différentes sources préalablement identifiées, notamment en ce qui concerne les sites difficiles d'accès tel le réseau d'assainissement et pouvant présenter une certaine variabilité.**





# CHAPITRE 2 : MATÉRIELS ET MÉTHODES



## CHAPITRE 2 : Matériels et méthodes

---

Comme discuté précédemment, les travaux présentés dans ce document sont interconnectés aux programmes Micropolluants – Bordeaux Métropole, RESEAU et REGARD, ces trois projets complémentaires ayant pour finalité l'identification des sources en micropolluants en contexte urbain en vue de leur réduction à la source. Ces travaux présentent plus particulièrement le cas des pesticides, sur la base du suivi de la contamination à la fois d'une rivière péri-urbaine de Bordeaux Métropole, mais également d'effluents urbains identifiés comme de potentiels vecteurs (eaux usées, effluents d'exutoires pluviaux).

Dans ce contexte, le présent chapitre détaille l'ensemble des matériels et méthodes nécessaires à la réalisation des échantillonnages, des extractions et des analyses. Un focus est plus particulièrement réalisé sur les pesticides recherchés, en retraçant les différents impératifs et enjeux pris en compte dans le cadre de leur sélection. Les méthodes analytiques nécessaires à la caractérisation des différents échantillons pour la détermination de la contamination en phase dissoute en pesticides fait l'objet d'une section à part, référençant à la fois les protocoles utilisés, mais également les performances obtenues tout au long cette étude, permettant d'assurer un contrôle qualité continu vis-à-vis des analyses conduites.

Les modalités d'échantillonnage des différents compartiments sont également exposées. Les sites de prélèvement sont décrits et traités selon la nature de l'échantillon, avec une précision quant à leurs localisations respectives, aux types de prélèvement mis en jeux, ainsi qu'à la fréquence d'échantillonnage.

Enfin, dans une dernière partie, l'approche par échantillonnage passif est plus particulièrement abordée, retraçant les prérequis nécessaires à leur déploiement dans le milieu pour une caractérisation plus fine de la contamination organique dissoute que ne le permettent les approches plus classiques. De nouveaux, les sites échantillonnés dans ce cadre sont détaillés en lien avec les périodes d'immersion. Chaque calibration réalisée dans le cadre de cette étude est exposée d'un point de vue méthodologique afin de permettre une compréhension rapide des enjeux et attentes concernant chacune d'entre elles.



## Plan du chapitre 2

<b>I. Matériels mis en jeux.....</b>	<b>123</b>
I.1. Choix des molécules étudiées .....	123
I.2. Liste des références du matériel utilisé.....	134
<b>II. Extraction et analyse des pesticides dissous .....</b>	<b>135</b>
II.1. Prétraitement et conservation des échantillons .....	135
II.2. Tests de conservations .....	135
II.3. Méthodes analytiques .....	137
II.3.1. Chromatographie couplée à la spectrométrie de masse en tandem .....	137
II.3.2. Dilution isotopique .....	138
II.4. Extraction des pesticides en phase solide (SPE) .....	139
II.4.1. Protocole d'extraction et méthode analytique .....	139
II.4.2. Performances analytiques .....	141
II.4.2.1. <i>Blancs protocoles</i> .....	141
II.4.2.2. <i>Rendements de quantification</i> .....	143
II.4.2.3. <i>Rendements d'extraction</i> .....	144
II.4.2.4. <i>Évaluation du volume de fuite</i> .....	145
II.5. Analyse du glyphosate et de l'AMPA.....	146
II.5.1. Protocole appliqué et méthode analytique.....	146
II.5.2. Performances .....	147
II.6. Analyse des pesticides hydrophobes par microextraction en phase solide.....	147
II.7. Traceurs médicaments .....	149
II.8. Impact de la matrice sur les limites de quantification .....	149
<b>III. Sites et stratégies d'échantillonnage .....</b>	<b>152</b>
III.1. La Jalle de Blanquefort : un cours d'eau péri-urbain.....	152
III.1.1. Choix du cours d'eau .....	152
III.1.2. Localisation des sites d'échantillonnage .....	153
III.1.3. Modalités de prélèvement .....	155
III.2. Les exutoires pluviaux de Bordeaux Métropole.....	155
III.2.1. Caractérisation des exutoires pluviaux.....	155
III.2.2. Site de Bois Gramond .....	156
III.2.2.1. <i>Pollutogramme</i> .....	156
III.2.2.2. <i>Comparaison temps sec et temps de pluie</i> .....	157
III.3. Effluents urbains.....	157
III.3.1. Stations de traitement des eaux usées .....	158
III.3.2. Eaux usées et effluents domestiques .....	159
<b>IV. Calcul des flux en pesticides .....</b>	<b>161</b>
IV.1. Mesure des débits .....	161
IV.2. Calcul des flux .....	161
<b>V. Echantillonnage passif : méthodologies et performances .....</b>	<b>163</b>
V.1. Montage .....	163
V.2. Extraction.....	163
V.3. Performances analytiques.....	164
V.4. Calcul de concentrations moyennes (TWAC) .....	166



<b>VI. Suivis environnementaux et urbains.....</b>	<b>168</b>
<b>VII. Calibrations POCIS .....</b>	<b>169</b>
VII.1. Calibration <i>in-situ</i> sur la Jalle de Blanquefort.....	169
VII.2. Calibration <i>in-situ</i> dans les eaux brutes de la STEU de Louis Fargue .....	170
VII.3. Calibration de nouveaux POCIS et calibration en laboratoire.....	171
VII.4. Calibration de nouveaux POCIS dans les eaux brutes de la STEU de Louis Fargue et validation en réseau d'assainissement.....	173
VII.5. Evaluation de l'impact de la nature/porosité de la membrane semi-perméable sur l'accumulation de contaminants organiques polaires dans les POCIS.....	175

## I. Matériels mis en jeux

### I.1. Choix des molécules étudiées

Les pesticides étudiés au cours de ces travaux ont été sélectionnés en tenant compte de plusieurs paramètres : la présence de ces molécules dans la littérature scientifique internationale concernant les différents compartiments étudiés (House et al., 1997; Planas et al., 1997; Griffini et al., 1997; Bucheli et al., 1998; Ollers et al., 2001; Quaghebeur et al., 2004; Wulf et Quaghebeur, 2004; Kolpin et al., 2006; Kahle et al., 2008; Alvarez et al., 2009; Botta et al., 2009; Weston et Lydy, 2010; Rasmussen et al., 2011; Köck-Schulmeyer et al., 2012, 2013; Belles, 2012; Loos et al., 2013; Campo et al., 2013; Battaglin et al., 2014; Bollmann et al., 2014b; Gasperi et al., 2014; Hladik et Kolpin, 2015; Weston et al., 2015; Cruz, 2015; Mailler et al., 2016), des résultats de projets de recherches nationaux ou locaux (AMPERES, ARMISTIQ, ETIAGE), ainsi que des données de consommation à l'échelle et locale (Agence de l'eau Adour-Garonne, 2012; Agence Française pour la Biodiversité, ANSES).

De plus, la sélection comprend également des molécules considérées comme prioritaires d'après la DCE (European Community, 2000) ou d'après la littérature scientifique via les concentrations prédites sans effets (ANSES, 2017a; INERIS, 2017; Tousova et al., 2017). Les produits de transformation de certaines substances actives ont été considérés car nécessaires à la compréhension du devenir des pesticides dans les différents compartiments étudiés (Gunasekara et al., 2007; Phillips et al., 1999). Enfin, il était impératif de couvrir un maximum de comportements différents, ce qui passe par la considération à la fois des organismes cibles (herbicides, insecticides, fongicides, etc.), mais également des différents usages possibles en lien avec les réglementations existantes (biocides, médicales, phytopharmaceutiques ou vétérinaires). Un total de 121 molécules ont été analysées au cours de la première année de suivi (Figure 33).

Au vu de la lourdeur de la démarche mettant en jeu 10 méthodologies différentes d'analyses, associée à une faible fréquence de quantification pour une grande partie des molécules, cette liste a été réduite afin de ne conserver que les substances pertinentes compte tenu de leur fréquence de quantification (Figure 33). Les molécules quantifiées moins de deux fois au cours de la première année de suivi, c'est-à-dire présentant des fréquences de quantifications inférieures à 4%, ont été retirées des listes pour les années 2014 à 2016. Lorsque la molécule mère était conservée, les produits de transformation ont également été conservés par précaution. De plus, les molécules communes avec les listes de surveillance de la DCE (alachlore, atrazine, chlorfenvinphos, chlorpyriphos-éthyle, cyperméthrine, dichlorvos, diuron, endosulfan, isoproturon, simazine, terbutryne, trifluraline) ont également été conservées malgré de faibles fréquences de quantifications pour certaines (dichlorvos jamais quantifié par exemple) car elles représentent des molécules identifiées comme problématiques au niveau national et Européen.

La liste finale comporte 62 molécules et met en jeu 5 méthodologies analytiques différentes. Elle couvre 17 herbicides, 16 insecticides, 13 fongicides et 16 produits de transformation. Cela représente 11

biocides, 20 phytopharmaceutiques, 8 molécules couplant ces deux usages, 5 molécules à usage vétérinaire et 18 substances interdites.

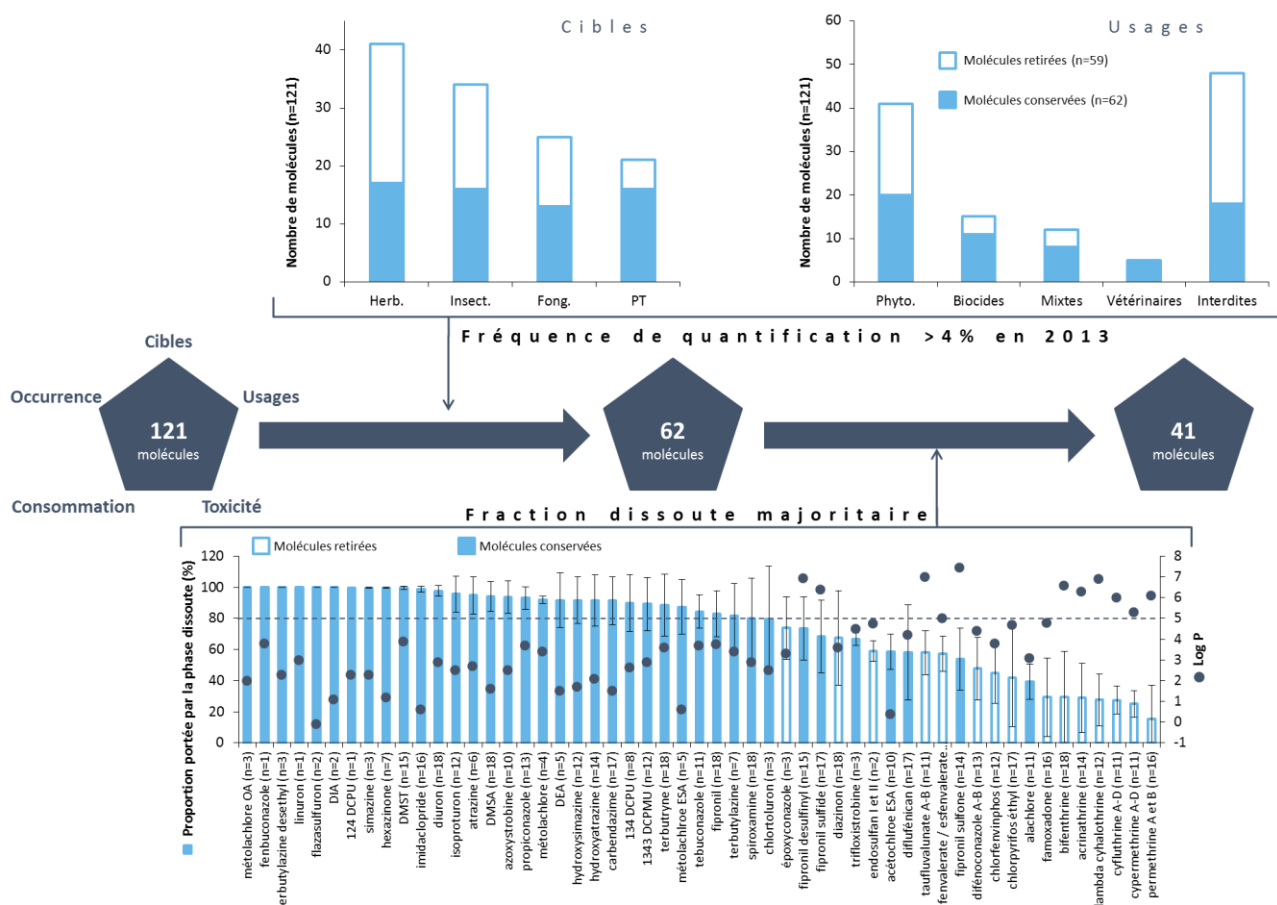
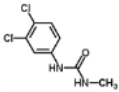
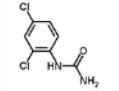
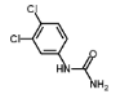
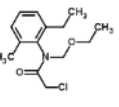
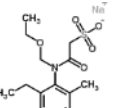
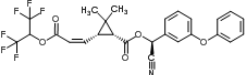
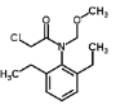
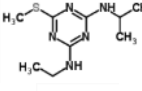
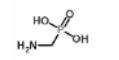
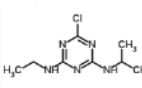
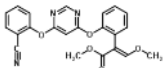

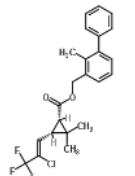
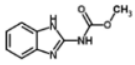
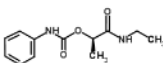
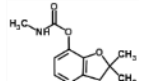
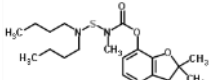
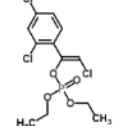
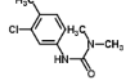
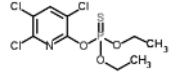


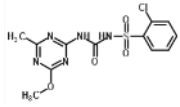
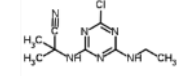
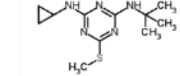
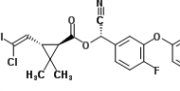
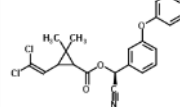
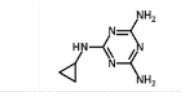
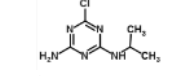
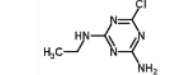
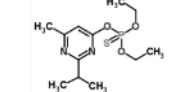
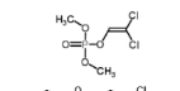
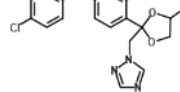
Figure 33. Sélection des molécules à suivre - nombre de molécules sélectionnées en fonction de leurs usages et de leurs organismes ciblés, et partition dissoute/particulaire (Herb. : herbicides, Insect. : insecticides, Fong. : fongicides, PT : produits de transformation, Phyto. : produits phytopharmaceutiques)

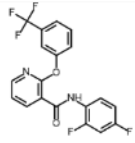
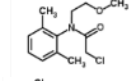
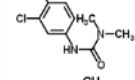
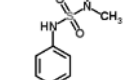
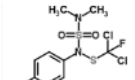
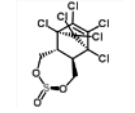
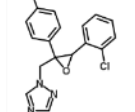
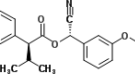
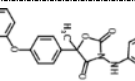
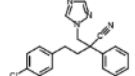
Des analyses de la fraction totale (dissous + particulaire), non détaillées ici, ont été réalisées sur des échantillons de différentes natures : 4 eaux naturelles, 4 effluents pluviaux, 5 effluents urbains, 3 eaux brutes de STEU et 3 eaux traitées de STEU). Ils ont permis de réduire à nouveau cette liste de substances à 41 molécules en retirant les composés les plus fortement liés à la fraction particulaire (généralement en lien avec leur hydrophobicité) pour lesquels l'analyse de la fraction dissoute seule ne permettait pas d'expliquer la majeure partie de la contamination observée, bien que la Jalle de Blanquefort (rivière suivie dans le cadre de ces travaux) ou les effluents traités des STEU, présentent des taux de matières en suspension (MES) faibles (respectivement 14 et 18 mg.L<sup>-1</sup> en moyenne). Cela permet dans le cadre de cette étude de caractériser les masses d'eaux à l'aide d'échantillonneurs passifs, qui tiennent compte uniquement de la fraction dissoute, et ainsi s'affranchir de potentiels biais analytiques. Les 21 molécules retirées lors de la seconde sélection ont toutefois été conservées dans le cadre d'une calibration de POCIS en laboratoire afin de disposer de molécules possédant des propriétés physico-chimiques différentes les unes des autres. Les principales caractéristiques des molécules sélectionnées sont résumées dans le Tableau 5 ci-dessous.

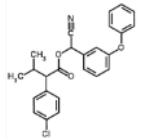
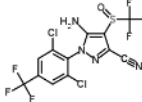
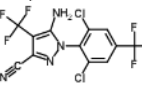
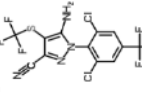
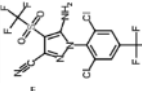
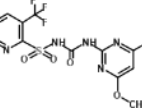
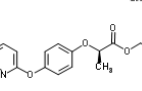
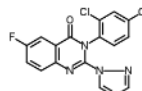
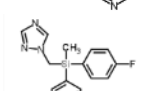
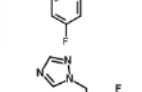
Tableau 5. Propriété et usages des différents pesticides étudiés dans le cadre de ces travaux

Composé	Famille	Structure chimique	Usages <sup>1</sup>	No. CAS	log K <sub>ow</sub> <sup>2</sup>	Solubilité eau (mg.L <sup>-1</sup> )	Cst de Henry (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	pK <sub>a</sub>	DT <sub>50</sub> <sup>3</sup> (j)	BCF (L.kg <sup>-1</sup> )	PNEC <sup>4</sup> (ng.L <sup>-1</sup> )	NQE-MA (ng.L <sup>-1</sup> )	NQE-CMA (ng.L <sup>-1</sup> )	Usages agricoles <sup>5</sup>	Usages biocides <sup>6</sup>	Usages vétérinaires
1-(3,4-dichlorophényl)-3-méthylurée	phénylurée		Mtb. diuron	3567-62-2	2,9	490	-	-	-	40,44	-	-	-	-	-	-
1,2,4-dichlorophényl urée	phénylurée		Mtb. diuron	5428-50-2	2,3	940	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3,4-dichlorophényl urée	phénylurée		Mtb. diuron	2327-02-8	2,65	940	-	-	-	26,03	-	-	-	-	-	-
acétochlore	chloroacétamide		Herbicide	34256-82-1	4,1	282	2,1.10 <sup>-3</sup>	-	stab	20	13 <sup>a</sup>	-	-	X	X	-
acétochlore -ESA	chloroacétamide		Mtb. acétochlore	187022-11-3	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
acrinathrine	pyréthrinoïde		Insecticide	101007-06-1	6,3	0,002	1,8.10 <sup>-2</sup>	-	stab	538	10,7 <sup>c</sup>	-	-	frt, lgm, vgn	X	-
alachlore	chloroacétamide		Herbicide	15972-60-8	3,1	240	3,2.10 <sup>-3</sup>	-	0,5	39	250 <sup>a</sup> /300 <sup>b</sup>	300	700	X	X	-
amétryne	triazine		Herbicide	834-12-8	2,6	200	1,7.10 <sup>-7</sup>	10,1	stab	33	-	-	-	X	X	-
AMPA	phosphonoglycine		Mtb. glyphosate / détergents	1066-51-9	1,63	1 466 561	0,16	-	-	-	80 000 <sup>a</sup>	452 000	-	-	-	-
atrazine	triazine		Herbicide	1912-24-9	2,7	35	1,5.10 <sup>-4</sup>	1,7	86	4.3	600 <sup>a</sup>	600	2 000	X	X	-

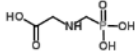
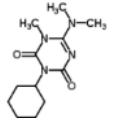
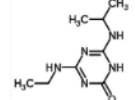
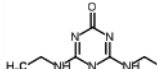
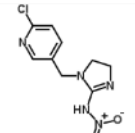
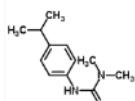
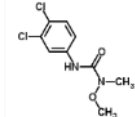
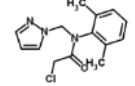
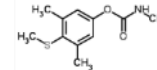
Composé	Famille	Structure chimique	Usages <sup>1</sup>	No. CAS	log K <sub>ow</sub> <sup>2</sup>	Solubilité eau (mg.L <sup>-1</sup> )	Cst de Henry (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	pK <sub>a</sub>	DT <sub>50</sub> <sup>3</sup> (j)	BCF (L.kg <sup>-1</sup> )	PNEC <sup>4</sup> (ng.L <sup>-1</sup> )	NQE-MA (ng.L <sup>-1</sup> )	NQE-CMA (ng.L <sup>-1</sup> )	Usages agricoles <sup>5</sup>	Usages biocides <sup>6</sup>	Usages vétérinaires
azoxystrobine	strobilurine		Fongicide	131860-33-8	2,5	6,7	7,4.10 <sup>-9</sup>	-	stab	-	56 <sup>b</sup> /950 <sup>a</sup> /3 300 <sup>c</sup>	950	-	arb, cri, frt, lgm, m	7, 9, 10	-
bentazone	benzothiazinone		Herbicide	25057-89-0	-0,5	570	7,2.10 <sup>-5</sup>	3,3	stab	21	60 <sup>b</sup> /70 000 <sup>a</sup>	70 000	-	cri, m	X	-
bifenthrine	pyréthrinaïde		Insecticide	82657-04-3	6,6	0,01	7,3.10 <sup>-5</sup>	-	stab	1703	0,019 <sup>a</sup> /4 <sup>c</sup>	-	-	X	8	-
carbendazime	benzimidazole		Fongicide	10605-21-7	1,5	8	3,6.10 <sup>-3</sup>	4,2	350	25	150 <sup>ab</sup>	-	-	X	7, 9, 10	-
carbétamide	carbamate		Herbicide	16118-49-3	1,8	3270	1,9.10 <sup>-8</sup>	11,3	19	-	100 000 <sup>c</sup>	-	-	frt, lgm, tournesol, vgn	X	-
carbofuran	carbamate		Insecticide	1563-66-2	1,8	322	5,0.10 <sup>-5</sup>	-	37	12	20 <sup>a</sup>	-	-	X	X	-
carbosulfan	carbamate		Insecticide	55285-14-8	7,4	0,1	1,2.10 <sup>-1</sup>	-	0,5	990	-	-	-	X	X	-
chlorfenvinphos	organophosphoré		Insecticide	470-90-6	3,8	145	-	-	125	70	100 <sup>ab</sup>	100	300	X	X	-
chlorotoluron	phénylurée		Herbicide	15545-48-9	2,5	74	1,4.10 <sup>-5</sup>	-	stab	-	100 <sup>ab</sup>	100	-	blé, orge	X	-
chlorpyriphos	organophosphoré		Insecticide	2921-88-2	4,7	1	4,7.10 <sup>-1</sup>	-	25	1374	30 <sup>b</sup> /100 <sup>bc</sup>	30	100	X	X	-

Composé	Famille	Structure chimique	Usages <sup>1</sup>	No. CAS	log K <sub>ow</sub> <sup>2</sup>	Solubilité eau (mg.L <sup>-1</sup> )	Cst de Henry (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	pK <sub>a</sub>	DT <sub>50</sub> <sup>3</sup> (j)	BCF (L.kg <sup>-1</sup> )	PNEC <sup>4</sup> (ng.L <sup>-1</sup> )	NQE-MA (ng.L <sup>-1</sup> )	NQE-CMA (ng.L <sup>-1</sup> )	Usages agricoles <sup>5</sup>	Usages biocides <sup>6</sup>	Usages vétérinaires
chlorsulfuron	sulfonylurée		Herbicide	64902-72-3	-0,9	12500	3,5.10 <sup>11</sup>	3,4	stab	75	-	-	-	X	X	-
cyanazine	triazine		Herbicide	21725-46-2	2,1	171	6,6.10 <sup>6</sup>	12,9	stab	157	-	-	-	X	X	-
cybutryne (irgarol®)	triazine		Herbicide	28159-98-0	4	9	-	-	-	60-240	2,5 <sup>b</sup>	2,5	16	X	X	-
cyfluthrine	pyréthrianoïde		Insecticide	68359-37-5	6	0,0066	5,3.10 <sup>-2</sup>	-	215	506	-	-	-	X	18	-
cyperméthrine	pyréthrianoïde		Insecticide	52315-07-8	5,3	0,009	2,0.10 <sup>-2</sup>	-	179	1204	10 <sup>c</sup>	0,08	0,6	arb, cri, frt, lgm, m, tub	8, 18	bovins / ovins
cyromazine	triazine		Insecticide	66215-27-8	0,1	13000	5,8.10 <sup>-9</sup>	5,2	stab	1	2 500 <sup>c</sup>	-	-	champ, flr, frt	18	-
DEA	triazine		Mtb. atrazine	6190-65-4	1,5	3200	1,5.10 <sup>-4</sup>	-	-	-	300 <sup>b</sup>	-	-	-	-	-
DIA	triazine		Mtb. atrazine	1007-28-9	1,1	670	1,5.10 <sup>-5</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
diazinon	organophosphoré		Insecticide	333-41-5	3,6	60	6,1.10 <sup>-2</sup>	2,6	138	500	1 <sup>b</sup>	-	-	X	X	-
dichlorvos	organophosphoré		Insecticide	62-73-7	1,9	18000	2,5.10 <sup>-2</sup>	-	0,2	-	0,6 <sup>b</sup> /0,01 <sup>a</sup>	0,6	0,7	X	X	-
difénoconazole	triazole		Fongicide	119446-68-3	4,4	15	9,0.10 <sup>-7</sup>	1,1	stab	320	360 <sup>b</sup> /560 <sup>a</sup>	-	-	arb, cri, flr, frt, vgn	X	-

Composé	Famille	Structure chimique	Usages <sup>1</sup>	No. CAS	log K <sub>ow</sub> <sup>2</sup>	Solubilité eau (mg.L <sup>-1</sup> )	Cst de Henry (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	pK <sub>a</sub>	DT <sub>50</sub> <sup>3</sup> (j)	BCF (L.kg <sup>-1</sup> )	PNEC <sup>4</sup> (ng.L <sup>-1</sup> )	NQE-MA (ng.L <sup>-1</sup> )	NQE-CMA (ng.L <sup>-1</sup> )	Usages agricoles <sup>5</sup>	Usages biocides <sup>6</sup>	Usages vétérinaires
diflufénican	carboxamide		Herbicide	83164-33-4	4,2	0,05	1,2.10 <sup>-2</sup>	-	stab	1276	51 <sup>c</sup>	10	-	arb, jrd, na	X	-
dimétachlore	chloroacétamide		Herbicide	50563-36-5	2,1	2300	1,7.10 <sup>-3</sup>	-	200	75	6 580 <sup>c</sup>	-	-	chanvre, flr, na	X	-
diuron	phénylurée		Herbicide	330-54-1	2,9	35	2,0.10 <sup>-6</sup>	-	stab	-	200 <sup>ab</sup>	200	1 800	X	7, 10	-
DMSA	sulfamide		Mtb. dichlofluanide	4710-17-2	1,6	1300	5,6.10 <sup>-1</sup>	8,7	stab	-	-	-	-	-	-	-
DMST	sulfamide		Mtb. tolylfuanide	731-27-1	3,9	0,9	7,7.10 <sup>-5</sup>	-	365	-	-	-	-	-	-	-
endosulfan I et II	organochloré		Insecticide	115-29-7	4,75	0,32	1,48	-	20	2755	5 <sup>ab</sup>	5	10	X	X	-
époiconazole	triazole		Fongicide	133855-98-8	3,3	7	1,0.10 <sup>-2</sup>	-	stab	70	180 <sup>a</sup> /430 <sup>c</sup>	-	-	crl, m	X	-
esfenvalérate	pyréthrinolide		Insecticide	66230-04-4	6,2	0,001	4,9.10 <sup>-4</sup>	-	-	3250	80 <sup>c</sup>	-	-	crl, flr, frt, lgm, m, pv, vgn	X	-
famoxadone	oxazole		Fongicide	131807-57-3	4,8	0,1	4,6.10 <sup>-3</sup>	-	2	3000	110 <sup>c</sup>	-	-	tomate, tub	X	-
fenbuconazole	triazole		Fongicide	114369-43-6	3,8	3	3,0.10 <sup>-5</sup>	-	stab	160	2 300 <sup>ac</sup>	-	-	arb, frt, vgn	X	-

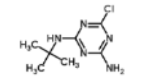
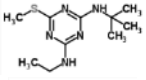
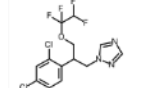
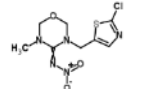
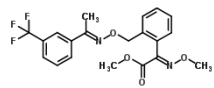
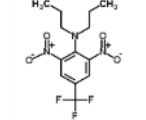
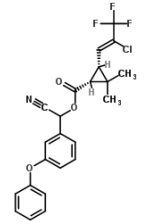
Composé	Famille	Structure chimique	Usages <sup>1</sup>	No. CAS	log K <sub>ow</sub> <sup>2</sup>	Solubilité eau (mg.L <sup>-1</sup> )	Cst de Henry (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	pK <sub>a</sub>	DT <sub>50</sub> <sup>3</sup> (j)	BCF (L.kg <sup>-1</sup> )	PNEC <sup>4</sup> (ng.L <sup>-1</sup> )	NQE-MA (ng.L <sup>-1</sup> )	NQE-CMA (ng.L <sup>-1</sup> )	Usages agricoles <sup>5</sup>	Usages biocides <sup>6</sup>	Usages vétérinaires
fenvalérate	pyréthrinolde		Insecticide	51630-58-1	5	0,001	4,2.10 <sup>-2</sup>	-	115	1664	-	-	-	X	X	bovins
fipronil	phénylpyrazole		Insecticide	120068-37-3	3,75	3.78	2,3.10 <sup>-4</sup>	-	stab	321	0,77 <sup>c</sup> /12 <sup>b</sup>	-	-	X	18	chiens / chats / furets
fipronil désulfinyl	phénylpyrazole		Mtb. fipronil	205650-65-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
fipronil sulfide	phénylpyrazole		Mtb. fipronil	120067-83-6	6,4	0,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
fipronil sulfone	phénylpyrazole		Mtb. fipronil	120068-36-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
flazasulfuron	sulfonylurée		Herbicide	104040-78-0	-0,1	2100	2,6.10 <sup>-6</sup>	4,4	11	-	70 <sup>c</sup>	-	-	agrumes, na, oliviers, vgn	X	-
fluazifop-p-butyl	aryloxy-phénoxy-propionate		Herbicide	79241-46-6	4,5	0,9	5,6.10 <sup>-2</sup>	-	78	320	5 300 <sup>c</sup>	-	-	X	X	-
fluquinconazole	triazole		Fongicide	136426-54-5	3,2	1	2,9.10 <sup>-6</sup>	-	22	87	-	-	-	blé	X	-
flusilazole	triazole		Fongicide	85509-19-9	3,9	41	2,7.10 <sup>-4</sup>	2,5	stab	250	300 <sup>a</sup>	-	-	X	X	-
flutriafol	triazole		Fongicide	76674-21-0	2,3	95	1,3.10 <sup>-6</sup>	2,3	stab	-	31 000 <sup>c</sup>	-	-	cr1, épinards, tub	X	-



Composé	Famille	Structure chimique	Usages <sup>1</sup>	No. CAS	log K <sub>ow</sub> <sup>2</sup>	Solubilité eau (mg.L <sup>-1</sup> )	Cst de Henry (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	pK <sub>a</sub>	DT <sub>50</sub> <sup>3</sup> (j)	BCF (L.kg <sup>-1</sup> )	PNEC <sup>4</sup> (ng.L <sup>-1</sup> )	NQE-MA (ng.L <sup>-1</sup> )	NQE-CMA (ng.L <sup>-1</sup> )	Usages agricoles <sup>5</sup>	Usages biocides <sup>6</sup>	Usages vétérinaires
glyphosate	phosphonoglycine		Herbicide	1071-83-6	-3,2	10500	2,10 * 10 <sup>-7</sup>	2,3 4	69	0,5	28 000 <sup>9</sup>	28000	-	agrumes, arb, crl, désherbage général, flr, frt, lgm, na, vgn	X	-
hexazinone	triazinone		Herbicide	51235-04-2	1,2	33000	1,1.10 <sup>-7</sup>	2,2	56	7	-	-	-	X	X	-
hydroxyatrazine	triazine		Mtb. atrazine	2163-68-0	2,1	6	6,3.10 <sup>-8</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
hydroxysimazine	triazine		Mtb. simazine	2599-11-3	1,7	33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
imidaclopride	néo-nicotinoïde		Insecticide	138261-41-3	0,6	610	1,7.10 <sup>-10</sup>	-	stab	0,61	200 <sup>9</sup>	200	-	arb, betterave industrielle, crl	18	chiens / chats / lapins / furets
isoproturon	phénylurée		Herbicide	34123-59-6	2,5	70	1,4.10 <sup>-5</sup>	-	1560	-	300 <sup>9</sup> /320 <sup>9</sup>	300	1000	crl	7, 10	-
linuron	phénylurée		Herbicide	330-55-2	3	63	2,0.10 <sup>-4</sup>	-	1460	49	1 000 <sup>9</sup>	1 000	-	lgm, tub	X	-
métazachlore	chloroacétamide		Herbicide	67129-08-2	2,4	450	5,9.10 <sup>-4</sup>	-	stab	-	19 <sup>9</sup>	19	-	crl, lgm	X	-
methiocarb	carbamate		Insecticide	2032-65-7	3,18	27	1,2.10 <sup>-4</sup>	-	11	75	10 <sup>6</sup>	-	-	X	X	-

Composé	Famille	Structure chimique	Usages <sup>1</sup>	No. CAS	log K <sub>ow</sub> <sup>2</sup>	Solubilité eau (mg.L <sup>-1</sup> )	Cst de Henry (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	pK <sub>a</sub>	DT <sub>50</sub> <sup>3</sup> (j)	BCF (L.kg <sup>-1</sup> )	PNEC <sup>4</sup> (ng.L <sup>-1</sup> )	NQE-MA (ng.L <sup>-1</sup> )	NQE-CMA (ng.L <sup>-1</sup> )	Usages agricoles <sup>5</sup>	Usages biocides <sup>6</sup>	Usages vétérinaires
métolachlore-ESA	chloroacétamide		Mtb. métolachlore	947601-85-6	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
métolachlore-OA	chloroacétamide		Mtb. métolachlore	152019-73-3	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
métoxuron	phénylurée		Herbicide	19937-59-8	1,6	678	1,5.10 <sup>-3</sup>	-	stab	75	-	-	-	X	X	-
metsulfuron-méthyle	sulfonylurée		Herbicide	74223-64-6	-1,7	2790	4,5.10 <sup>-11</sup>	3,8	stab	1	25 <sup>a</sup>	-	-	crl, gz	X	-
nicosulfuron	sulfonylurée		Herbicide	111991-09-4	0,6	7500	1,4.10 <sup>-11</sup>	4,8	stab	-	35 <sup>b</sup> /170 <sup>c</sup>	35	-	canne a sucre, m	X	-
ométhoate	organophosphoré		Insecticide	1113-02-6	-0,74	10000	4,62.10 <sup>-9</sup>	-	17	75	0,84 <sup>a</sup>	-	-	X	X	-
perméthrine	pyréthrinoïde		Insecticide	52645-53-1	6,1	0,2	1,9.10 <sup>-1</sup>	-	31	300	-	-	-	X	8, 18	chiens / chats / furets
prométryne	triazine		Herbicide	7287-19-6	3,3	33	1,2.10 <sup>-3</sup>	4,1	stab	85	-	-	-	X	X	-
propachlore	chloroacétamide		Herbicide	1918-16-7	1,6	580	3,6.10 <sup>-3</sup>	-	28	37	-	-	-	X	X	-



Composé	Famille	Structure chimique	Usages <sup>1</sup>	No. CAS	log K <sub>ow</sub> <sup>2</sup>	Solubilité eau (mg.L <sup>-1</sup> )	Cst de Henry (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	pK <sub>a</sub>	DT <sub>50</sub> <sup>3</sup> (j)	BCF (L.kg <sup>-1</sup> )	PNEC <sup>d</sup> (ng.L <sup>-1</sup> )	NQE-MA (ng.L <sup>-1</sup> )	NQE-CMA (ng.L <sup>-1</sup> )	Usages agricoles <sup>5</sup>	Usages biocides <sup>6</sup>	Usages vétérinaires
terbutylazine-déséthyle	triazine		Mtb. terbutylazine	30125-63-4	2,3	327	-	-	stab	-	2.4 <sup>b</sup>	-	-	-	-	-
terbutryne	triazine		Herbicide	886-50-0	3,6	22	1,5.10 <sup>-3</sup>	4,3	stab	72	6.5 <sup>b</sup>	65	340	X	7,9, 10	-
tétraconazole	triazole		Fongicide	112281-77-3	3,6	156	3,6.10 <sup>-4</sup>	0,7	stab	35.7	3 200 <sup>a</sup>	-	-	crl, vgn	X	-
thiaméthoxame	néo-nicotinoïde		Insecticide	153719-23-4	-0,1	4100	4,7.10 <sup>10</sup>	-	stab	-	66 <sup>c</sup>	-	-	arb, flr, frt, lgm, m, vgn	8, 18	-
trifloxystrobine	strobilurine		Fongicide	141517-21-7	4,5	0,61	2,3.10 <sup>-3</sup>	-	40	431	770 <sup>c</sup>	-	-	arb, crl, frt, pv, vgn	X	-
trifluraline	dinitroaniline		Herbicide	1582-09-8	5,27	0,221	10,2	-	stab	5674	30 <sup>ab</sup>	30	-	X	X	-
λ-cyhalothrine	pyréthrianoïde		Insecticide	91465-08-6	6,9	0,005	2,0.10 <sup>-2</sup>	-	stab	1950	0,9 <sup>a</sup>	-	-	arb, crl, flr, frt, lgm, m, tbc, vgn	18	-

<sup>1</sup> : Mtb. : produit de transformation  
<sup>2</sup> : Coefficient de partage octanol eau (<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/atoz.htm>)  
<sup>3</sup> : DT<sub>50</sub> hydrolyse estimée à pH=7 et à 20°C (<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/atoz.htm>)  
<sup>4</sup> a: PNEC issues des travaux de l'INERIS et disponibles au 26/08/2017 (<http://www.ineris.fr/substances/fr/>) ; b: PNEC issues des travaux de Tousova et al. (2017) ; c: PNEC issues d'AGRITOX - ANSES  
<sup>5</sup> : X : non autorisé, - : non référencé, arb : arbres ou arbustes ; champ : champignons ; crl : céréales ; flr : fleurs ; frt : fruits ; gz : gazon ; jrd : jardin, na : usages non agricoles, lgm : légumes ; m : maïs ; pv : plantes vertes ; tbc : tabac ; tub : tubercules ; vgn : vignes  
<sup>6</sup> : X : non autorisé, - : non référencé, 1 : désinfectants pour l'hygiène humaine ; 2 : désinfectants de surfaces ; 3 : désinfectants pour l'hygiène vétérinaire ; 4 : désinfectants pour objets à usages alimentaires ; 5 : désinfectants pour eau potable ; 6 : produits de protection pour le stockage de matériaux ; 7 : produits de protection pour les pellicules ; 8 : produits de protection pour le bois ; 9 : produits de protection des fibres/cuir/caoutchouc/papiers/textiles ; 10 : produits de protection des matériaux de construction ; 11 : produits de protection des liquides utilisés dans les systèmes de refroidissement et de fabrication ; 12 : produits de protection contre les biofilms ; 13 : produits de protection des fluides de travail ou de coupe ; 14 : Rodenticides ; 15 : Avicides ; 16 : Molluscicides ; 17 : Piscicides ; 18 : insecticides et acaricides ; 19 : répulsifs et appâts pour lutter contre les nuisibles invertébrés, oiseaux, poissons ou rongeurs ; 20 : répulsifs et appâts pour lutter contre les nuisibles vertébrés autres que oiseaux, poissons ou rongeurs ; 21 : produits antisalissure ; 22 : fluides utilisés pour l'embaumement ou la taxidermie.

## I.2. Liste des références du matériel utilisé

Cette partie liste l'ensemble du matériel utilisé au cours de ces travaux. L'intégralité des solvants et réactifs utilisés sont de très haute pureté analytique. La liste et le détail sont donnés Tableau 6. Les matériels et consommables utilisés sont listés Tableau 7. Les standards analytiques (natifs et étalons internes) sont de très haute pureté (>95%) et proviennent de Cluzeau Info Labo (St Foy-la-Grande, France).

**Tableau 6. Détail des solvants, réactifs, gaz et produits chimiques utilisés**

Nature	Désignation (abréviation)	Qualité	Marque ou Fournisseur
Solvants, réactifs et produits chimiques	Acétate d'ammonium	10 mM pH7 JT Baker Ultra gradient HPLC grade	Atlantic Labo, Bruges, France
	Acétate d'éthyle (AE)	JT Baker Ultra gradient HPLC grade	Atlantic Labo, Bruges, France
	Acétonitrile (ACN)	JT Baker Ultra gradient HPLC grade	Atlantic Labo, Bruges, France
	Acide acétique	ACS reagent 99.7%	Sigma-Aldrich, St Quentin Fallavier, France
	Acide chlorhydrique (HCl)	36.5-38% INSTRA ANALYZED JT Baker	Atlantic Labo, Bruges, France
	Acide formique	>94% - 50 mL	Sigma-Aldrich, St Quentin Fallavier, France
	Dichlorométhane (DCM)	ACROS Organic, for residue and pesticides analysis	Fisher-Scientific, Illkirch, France
	Eau minérale Vittel	-	France Boissons, Rueil-Malmaison, France
	Eau ultrapure	Q-POD Millipore + Biopack	Millipore SA, St Quentin les Yvelines, France
	Ethanol (EtOH)	Scharlau Multisolvant HPLC	Atlantic Labo, Bruges, France
	EDTA-Na <sub>2</sub>	99% - 250g	Sigma-Aldrich, St Quentin Fallavier, France
Méthanol (MeOH)	JT Baker Ultra gradient HPLC grade	Atlantic Labo, Bruges, France	
NH <sub>4</sub> OH	ACS Reagent 28-30% - 25 mL	Sigma-Aldrich, St Quentin Fallavier, France	
Sodium tetraborate decahydrate	B9876 - 500g	Sigma-Aldrich, St Quentin Fallavier, France	
Gaz	Azote	4.5 (>99,9995%)	Linde Gas, St Priest, France

**Tableau 7. Détails des différents consommables et matériels utilisés**

Utilisation	Nom du consommable (abréviation)	Marque ou Fournisseur
Extraction en phase solide	Cartouches Oasis® HLB 3cc 60 mg	Waters, Guyancourt, France
	Cuve SPE Viviprep 12 et 24 positions	Sigma-Aldrich, St Quentin Fallavier, France
	Filtres en verre GFA (1,4 µm) et GFF (0,7 µm) Watmann	Fisher-Scientific, Illkirch, France
	Filtres seringue Whatman - SPARTAN 30/0,45 RC	Fisher-Scientific, Illkirch, France
Extraction des POCIS	Anneaux inox	Alaser, Talence, France
	Cartouches SPE en verre 6 mL	Sigma-Aldrich, St Quentin Fallavier, France
	Frittés téflon	Sigma-Aldrich, St Quentin Fallavier, France
	Holder inox et cages inox	Exposmeter, Tavelsjö, Suede
	Membranes en nylon GE Healthcare, 90 mm de diamètre, porosité 0,1 µm	Fisher-Scientific, Illkirch, France
	Membranes en nylon GE Healthcare, 90 mm de diamètre, porosité 30 µm	Fisher-Scientific, Illkirch, France
	Membranes en polycarbonate GE Healthcare, 90 mm de diamètre, porosité 0,1 µm	Fisher-Scientific, Illkirch, France
	Membranes en polyethersulfone (PES) PALL SUPOR 100, 90 mm de diamètre, porosité 0,1 µm	VWR, Fonteney-sous-bois, France
Calibrations	Phase Oasis® HLB, 200 g, 60 µm	Waters, Guyancourt, France
	Vis et écrous en inox A4	BFV, Bègles, France
	Malette multi-paramètres - Multi 340i/SET	WTW, Weilheim, Allemagne
	Moteur pour l'agitation	Heidolph, Schwabach, Allemagne
Verrerie	Pompe péristaltique	Ismatec, Glattbrugg, Suisse
	Tuyaux Tygon 3,17 mm	Fisher-Scientific, Illkirch, France
	Bouteilles en verre 100 mL, 250 mL, 1L	Sigma-Aldrich, St Quentin Fallavier, France
	Flacons en verre 4 mL / 7 mL / 15 mL / 22 mL	Sigma-Aldrich, St Quentin Fallavier, France
	Flacons injection 1,5 mL	Agilent Technologies, Les Ulis, France
	Flacons polypropylènes 15 mL et	VWR, Fonteney-sous-bois, France
	Restricteurs 300 µL en verre	Agilent Technologies, Les Ulis, France
	Restricteurs 500 µL en verre	Agilent Technologies, Les Ulis, France
Septa silicone / téflon	Agilent Technologies, Les Ulis, France	
Gros matériels	Centrifugeuse - Universal 32R	Hettich Zentrifugen, Tuttlingen, Allemagne
	Préleveur automatique ISCO 3700	Ijinius, Mellac, France
	Préleveurs automatique réfrigéré ISCO - Avalanche	Ijinius, Mellac, France
	RapidVap®	Labconco, Kansas City, USA
Start-E - Extraction microondes	Milestone S.R.L., Sorisole, Italie	

## II. Extraction et analyse des pesticides dissous

### II.1. Prétraitement et conservation des échantillons

Des études précédentes (Belles, 2012; Cruz, 2015) ont mis en évidence le faible impact de la nature du flaconnage (verre ou polypropylène) en ce qui concerne la conservation de l'échantillonnage pour les molécules étudiées. Dans le cadre de cette étude, les flaconnages et matériels en polypropylène ont été favorisés dans la mesure du possible pour des raisons de praticité (masse, facilité de nettoyage et d'utilisation, robustesse au transport, etc.) ; l'évaluation de la fraction particulaire dans l'optique d'une réduction du nombre de substances fait exception puisque les molécules les plus hydrophobes ont été échantillonnées à l'aide de bouteilles en verre (1L remplies à 500 mL), afin de ne pas modifier la partition de ces derniers.

A la réception, les échantillons sont systématiquement filtrés sur des filtres en fibres de verre d'un seuil de coupure 0,7  $\mu\text{m}$  afin de séparer la fraction dissoute de la fraction particulaire. Seule la fraction dissoute est conservée afin d'être caractérisée (Belles, 2012; Cruz, 2015). Les échantillons sont placés dans des flacons en polypropylène haute densité et sont conservés à  $-18^{\circ}\text{C}$  jusqu'à l'extraction afin de garantir la stabilité des échantillons. Une fraction de l'échantillon non filtré est mise de côté pour l'analyse du glyphosate et de l'AMPA.

### II.2. Tests de conservations

Des tests de conservations ont été conduits afin de vérifier que ni la congélation prolongée ni des épisodes successifs de congélation/décongélation n'affectent l'intégrité de l'échantillon. Une eau naturelle filtrée a été dopée en natifs ( $40 \text{ ng.L}^{-1}$ ) et aliquotée en plusieurs échantillons indépendants. Ces derniers ont été extraits après des temps croissants de congélation (1 semaine, 1 mois, 5 mois) et comparés avec un témoin extrait le jour même (T0) n'ayant pas subi l'étape de conservation. Un contrôle de décongélation a été systématiquement décongelé, homogénéisé, ouvert, refermé puis recongelé pour chacun des temps. Il a été extrait en même temps que l'échantillon T0 +5 mois afin d'estimer si des manipulations successives de l'échantillon peuvent altérer son intégrité. Les résultats sont présentés Figure 34.

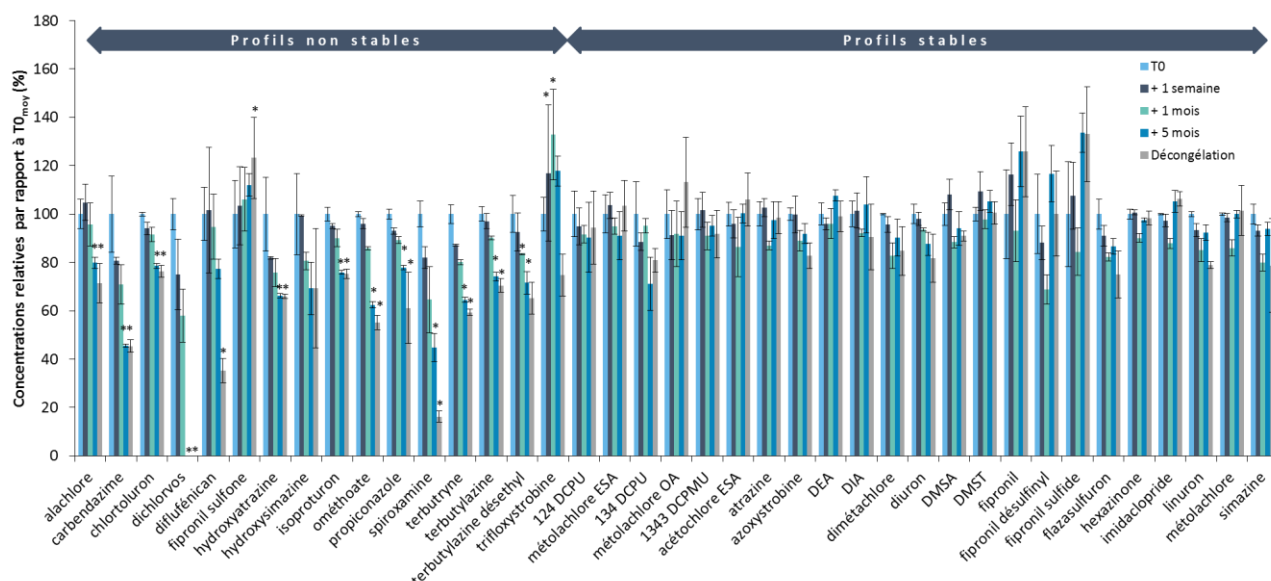


Figure 34. Résultat des pesticides présentant des profils non stables au cours du test de conservation (\*: significativement différent de T0 - Kruskal-Wallis et comparaison par paire de Dunn avec  $\alpha=0,05$ )

Sur les 41 molécules analysées, 23 ne présentent pas de variation de leurs concentrations suite aux tests de conservation comme cela a été mis en évidence au cours d’autres travaux (Belles, 2012). Les autres voient leurs concentrations fluctuer au cours du temps (alachlore, carbendazime, chlorotoluron, dichlorvos, diflufénican, fipronil sulfone, hydroxyatrazine, hydroxysimazine, isoproturon, ométhoate, propiconazole, spiroxamine, terbutryne, terbuthylazine, terbutylazine déséthyle, trifloxistrobine). Les concentrations sont relativement stables sur 1 mois avec une diminution moyenne de -12%. Toutefois, une forte tendance à la diminution est observée, généralement significative après 5 mois de stockage, conduisant même à la non détection du dichlorvos. Cela remet en cause l’intégrité des échantillons pour une période de temps aussi importante. La décongélation / congélation successive et répétée des échantillons ne semble toutefois pas être un facteur aggravant sauf en ce qui concerne le diflufénican, la spiroxamine et la trifloxistrobine qui présentent des facteurs respectifs de 2, 3 et 2 entre les concentrations de l’échantillon stocké durant 5 mois jamais décongelé et celles de l’échantillon décongelé systématiquement contre un facteur 1,1 en moyenne pour les autres molécules étudiées.

Le fipronil sulfone présente des concentrations croissantes au cours de la période de stockage (+6% après 1 mois et +12% après 5 mois par rapport au T0) alors que le fipronil, et les autres produits de transformation présentent des concentrations stables. Toutefois, ces augmentations se situent dans la variabilité analytique (20%) et ne peuvent de ce fait être considérées comme significatives. Le même phénomène est observé pour trifloxistrobine qui présente également une incertitude sur la mesure, ne permettant pas de conclure de façon définitive. L’augmentation reste toutefois relativement acceptable à l’échelle d’un mois (+32%) car proche de la variabilité analytique qui est plus importante pour ce composé (34%).

Les échantillons étant majoritairement traités sous 1 mois à compter de la filtration dans le cadre de cette étude, il est possible de considérer que ces derniers n'ont pas été altérés de façon significative compte tenu des résultats précédents. Cela permet un gain de temps et de moyens non négligeable grâce à un groupement des extractions.

### **II.3. Méthodes analytiques**

#### ***II.3.1. Chromatographie couplée à la spectrométrie de masse en tandem***

Dans le cadre de l'analyse de contaminants organiques dans des échantillons environnementaux, il convient d'employer des méthodes analytiques fiables, capables de discriminer de nombreuses molécules à de très faibles concentrations, tout en limitant le nombre de faux positifs et de faux négatifs (Togola et Budzinski, 2008). La chromatographie couplée à la spectrométrie de masse en tandem a été choisie comme méthode analytique car elle permet une identification fine des molécules, une bonne spécificité et une très bonne sensibilité (Capdeville et Budzinski, 2011).

La chromatographie permet de séparer les molécules entre elles, donc de « simplifier » la structure de l'échantillon. De ce fait, le temps de rétention est un des éléments nécessaires à l'identification d'une molécule. Les méthodes de chromatographie peuvent être en phase liquide ou gazeuse selon la nature de la phase mobile, et dépendent des molécules à séparer (la volatilisation est un impératif à l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse par exemple).

En sortie de colonne, une fois séparés les uns des autres, les analytes transitent ensuite vers une source d'ionisation dans le spectromètre de masse, donc la nature dépend du système de séparation chromatographique auquel elle est couplée. Les sources d'ionisation les plus employées dans le cadre de la caractérisation de matrices environnementales sont l'électrospray (ESI) dans le cadre de la chromatographie en phase liquide, et l'impact électronique dans le cadre de la chromatographie en phase gazeuse.

Les ions sont alors sélectionnés selon leur rapport  $m/z$  puis fragmentés. Un ion fils spécifique à la molécule est alors sélectionné par un second quadripôle avant de rejoindre le détecteur. La reconnaissance d'une molécule se base donc sur une transition, d'un ion parent vers un ion fils (transition de quantification). Une seconde transition est également suivie pour chaque molécule (transition de confirmation), ce qui permet d'introduire davantage de sélectivité. Le rapport d'aire entre les deux transitions sélectionnées est théoriquement constant dans des conditions analytiques identiques, et une variation de ce rapport permet de discriminer des molécules de structures proches possédant des voies de fragmentations similaires ou des interférents (Kruve et al., 2008).



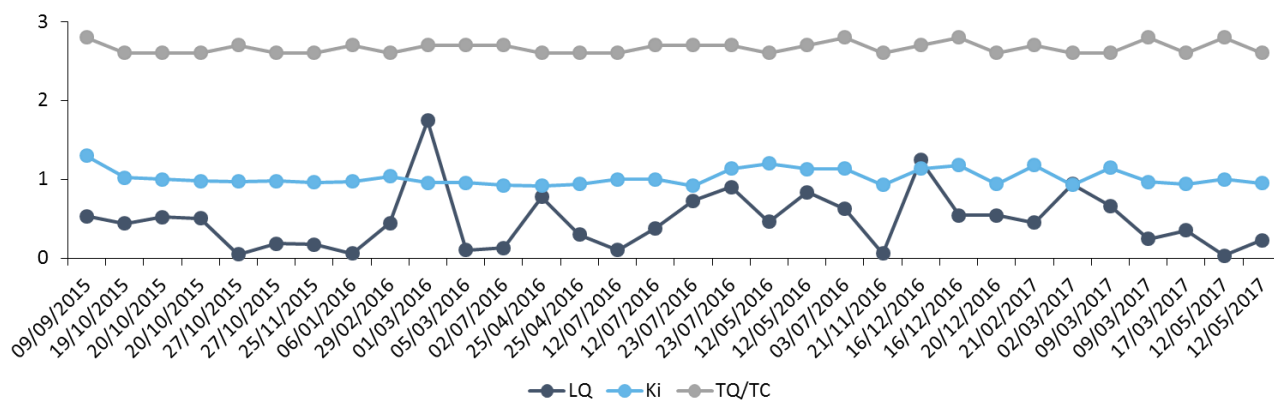


Figure 35. Exemple de l'évolution de la limite de quantification instrumentale (pg. inj), du facteur de réponse entre le natif et l'étalon interne (Ki), et du rapport d'aire entre la transition de quantification et la transition de confirmation (TQ/TC) – Cas du diuron quantifié par le diuron-*d6*

Des solutions de composés étalons contenant l'ensemble des molécules à caractériser sont injectées en début d'analyse puis régulièrement au cours des différentes séquences d'analyses afin de contrôler la stabilité des aires et rapport d'aires de chaque molécule (Togola et Budzinski, 2008), et contrôler la stabilité du facteur de réponse entre le natif et de l'étalon interne ou Ki (méthodologie de quantification détaillée partie II.3.2. ci-après dans ce chapitre). Ces solutions permettent également de vérifier la sensibilité de la méthode et l'état de la chaîne analytique en calculant des limites de quantification analytiques (en pg injectés) sur la base de 10 fois le rapport de hauteur entre le signal intégré et le bruit. Le bruit est intégré sur une durée au minimum équivalente à celle du pic à intégrer, dans une zone de 1 min autour de celui-ci. Le rapport signal/bruit est évalué en mode peak-to-peak (considération de la hauteur maximale de bruit sur la plage sélectionnée) afin de se placer dans les conditions les plus restrictives. Les performances analytiques sont détaillées par la suite pour chacune des méthodes employées, et un exemple est donnée Figure 35 pour le diuron.

### II.3.2. Dilution isotopique

L'ensemble des différentes méthodologies appliquées dans le cadre de ces travaux sont basées sur une quantification par dilution isotopique. Cette méthode consiste à ajouter une molécule étalon (traceurs isotopiquement enrichis) en quantité connue dans l'échantillon, qui va subir l'ensemble du protocole analytique. La quantification est réalisée par la comparaison des quantités d'étalon avec celles des natifs recherchés. Cette démarche est basée sur une homologie de comportement entre le natif et l'étalon (EI), permettant de compenser les phénomènes de pertes ou de reconcentration.

Dans le cadre de cette méthodologie analytique il existe un lien de proportionnalité aire/concentration (Équation 13) ainsi qu'entre le natif et l'EI (Équation 16) exprimé par un facteur de réponse ( $K_i$ ). Ce paramètre est estimé à partir des solutions étalons injectées en début d'analyse puis régulièrement au cours d'une séquence afin d'en vérifier la stabilité au cours du temps. Le  $K_i$  calculé est

ensuite utilisé afin de quantifier les natifs dans un échantillon complexe à partir de l'aire du natif, de celle de l'étalon, et de la quantité d'étalon ajoutée. Dans l'idéal chaque molécule dosée est quantifiée par rapport à son propre homologue isotopiquement enrichi. Toutefois, l'ensemble des EI ne sont pas forcément disponibles sur le marché et leur acquisition représente un coût financier non négligeable pouvant constituer un frein à leur utilisation, et c'est pourquoi dans certains cas des molécules différentes du natif sont utilisées en guise d'étalons.

$$k = \frac{A}{Q} \quad \text{Équation 15.}$$

$$K_i = \frac{k_{EI}}{k_n} = \frac{A_{EI} \times Q_n}{Q_{EI} \times A_n} \quad \text{Équation 16.}$$

$$Q_n = \frac{K_i \times Q_{EI} \times A_n}{A_{EI}} \quad \text{Équation 17.}$$

Avec :

**k** : facteur de réponse

**A** : aire

**Q**: quantité

**EI** : étalon interne

**n** : natif

**K<sub>i</sub>** : facteur de réponse du natif par rapport à l'étalon interne

Il convient en revanche de respecter certaines règles concernant la détermination de ces couples natif/EI. Il est nécessaire de coupler des molécules relativement proches en termes de temps de rétention afin de pouvoir compenser de potentiels effets matriciels lors de la séparation chromatographique ou lors de l'ionisation. De plus, il est également conseillé de former un couple dont le facteur de réponse est le plus proche de 1 possible comme cela est le cas lorsqu'ils sont l'homologue l'un de l'autre : cela traduit des réponses et des comportements proches entre les deux molécules. Enfin, il est également préférable d'introduire les EI dans des quantités proches des natifs à doser afin de réduire l'impact d'une non-linéarité de réponse entre EI et natif, pouvant aboutir à des sur-/sous-estimations lors de la quantification. Les facteurs de réponses entre EI et natifs sont présentés pour chacune des molécules par type d'analyse dans les parties suivantes.

## II.4. Extraction des pesticides en phase solide (SPE)

### II.4.1. Protocole d'extraction et méthode analytique

Dans le cadre de ces travaux, la SPE a été appliquée aux 35 molécules les plus polaires afin de les caractériser dans différentes matrices. Le dopage en EI (30 ng.L<sup>-1</sup>, 150 ng.L<sup>-1</sup>) ainsi que le volume d'échantillon extrait (200 mL, 50 mL) sont adaptés à la matrice selon que ce soit respectivement une eau naturelle ou un effluent urbain (effluent de STEU ou eau usée). Le protocole appliqué dérive de ceux développés et utilisés dans le cadre d'autres travaux de recherche (Belles, 2012; Belles et al., 2014a, 2014b; Cruz, 2015; Desgranges, 2015). Le pH de l'échantillon est contrôlé puis abaissé à 2 à l'aide d'acide chlorhydrique 10%. Cette étape

permet de standardiser l'extraction, et en assure une meilleure reproductibilité, notamment en ce qui concerne les molécules possédant un pKa afin que la molécule soit systématiquement sous la même forme entre les différents échantillons mais également entre les différentes séries d'extractions. Les échantillons sont ensuite dopés en étalons internes. En parallèle, des cartouches Oasis® HLB 3cc 60 mg sont conditionnées à l'aide de 2x3 mL de MeOH puis 2x3 mL d'eau ultrapure à pH2. La percolation est effectuée en respectant une vitesse de l'ordre de 15 mL.min<sup>-1</sup>. Suite au séchage des cartouches sous vide afin d'en extraire toute l'eau, l'élution est réalisée à l'aide de 3 mL de MeOH en respectant une vitesse d'élution de 15 mL.min<sup>-1</sup>. L'extrait est ensuite reconcentré sous flux d'azote puis transféré dans un flacon d'injection après ajustement du volume à environ 300 µL. En l'attente de l'analyse par LC-MS/MS, les extraits sont conservés à -20 °C. La méthode analytique est basée sur la chromatographie liquide couplée à de la spectrométrie de masse en tandem. Elle est détaillée Tableau 8 et Tableau 9. Des blancs d'injections (MeOH) sont systématiquement intercalés entre chaque échantillon afin de prendre en compte les éventuelles contaminations introduites par le système analytique. Trois méthodes différentes ont été utilisées. Les méthodes 1 et 2 sont utilisées en routine et permettent de caractériser les molécules suivies de façon récurrente au cours de ces travaux. La méthode 3 a été utilisée uniquement dans le cadre d'une calibration d'échantillonneurs passifs en laboratoire, dont les résultats sont présentés dans la partie III de ce chapitre.

**Tableau 8. Paramètres chromatographiques et de spectrométrie de masse pour l'analyse des pesticides par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem**

Chaîne HPLC	LC 1290 Infinity - Agilent Technologies
Phase mobile voie A	Eau ultrapure + 5 mM d'acétate d'ammonium + 0,1% acide acétique
Phase mobile voie B	MeOH
Colonne	Kinetex C18 1,7 µm, 100 mm, diam 2,1 mm - Phenomenex
Température de colonne	35°C
Débit	0,5 mL.min <sup>-1</sup>
Volume injecté	5 µL
Gradient	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p><b>Méthode 1</b></p> </div> <div style="text-align: center;"> <p><b>Méthode 2 et 3</b></p> </div> </div>
Spectromètre de masse	6460 Triple quadripole - Agilent Technologies
Mode d'ionisation	Electrospray - positif
Température du gaz	300
Débit du gaz séchant	8 mL.min <sup>-1</sup>
Température du gaz fourreau	400°C
Débit du gaz fourreau	11 mL.min <sup>-1</sup>
Pression du nébulisateur	30 psi
Tension de capillaire	2500 V
Température du gaz de désolvatation	300°C
Acquisition	dynMRM

**Tableau 9. Transitions et paramètres associés pour l'analyse des pesticides par LC-MS/MS (Frag. : tension du fragmenteur, CE : énergie de collision, TQ : transition de quantification, TC : transition de confirmation, RT : temps de rétention, LQ : limite de quantification instrumentale, Ki : facteur de réponse du natif par rapport à l'étalon interne)**

Molécules	Etalon interne	Méthode	Frag. (V)	TQ	CE (TQ)	TC	CE (TC)	RT (min)	TQ/TC	Ki	Recouvrement (%)	LQ (pg. inj.)
124 DCPU	diuron-d6	1	93	205,0 -> 127,0	28	205,0 -> 161,9	8	4,1	1,2 ± 0,1	3,5 ± 1,1	99,6 ± 6,5	2,8 ± 1,7
134 DCPU	diuron-d6	1	93	205,0 -> 127,0	28	205,0 -> 161,9	8	4,3	2,8 ± 0,4	3,2 ± 1,0	99 ± 8	2,6 ± 1,5
alachlore	métolachlore-d6	1	83	270,1 -> 238,0	4	270,1 -> 162,1	12	5,2	2,1 ± 0,2	5,4 ± 0,8	98,6 ± 4,1	2,9 ± 1,7
carbofuran-d3	carbofuran-d3	1	82	225,1 -> 165,1	4	-	-	4,0	-	-	-	-
DIA-d5	DIA-d5	1	119	179,1 -> 101,0	16	-	-	2,7	-	-	-	-
dichlorvos	simazine-d10	1	89	221,0 -> 109,0	16	223,0 -> 109,0	28	3,5	4 ± 0,7	4,4 ± 1,5	100,3 ± 11,9	7,2 ± 4,8
diuron-d6	diuron-d6	1	109	239,1 -> 78,0	24	-	-	4,5	-	-	-	-
métolachlore-d6	métolachlore-d6	1	84	290,2 -> 258,1	8	-	-	5,2	-	-	-	-
métolachlore OA	métolachlore-d6	1	92	280,2 -> 248,1	8	280,2 -> 146,1	20	3,9	7,4 ± 0,6	4,1 ± 0,7	97,7 ± 5	1 ± 0,9
propiconazole	carbofuran-d3	1	134	342,1 -> 158,9	20	342,1 -> 69,0	32	5,4	1,7 ± 0,7	5,4 ± 1,0	100,4 ± 5	0,7 ± 1,2
simazine	simazine-d10	1	108	202,1 -> 68,0	32	202,1 -> 103,9	24	4,0	1,4 ± 0,1	0,7 ± 0,5	98,5 ± 5,6	2 ± 1,2
simazine-d10	simazine-d10	1	121	212,1 -> 104,9	24	-	-	4,0	-	-	-	-
1343 DCPMU	diuron-d6	2	103	219,0 -> 127,0	24	219,0 -> 161,9	8	8,3	1,6 ± 0,1	3,1 ± 0,5	97,3 ± 6,3	2,2 ± 1,4
acétochlore ESA	simazine-d10	2-3	108	270,1 -> 148,1	16	270,1 -> 120,1	28	7,2	2,2 ± 0,2	1,4 ± 0,4	98,4 ± 5,8	1,1 ± 0,6
atrazine	atrazine-d5	2-3	109	216,1 -> 174,0	12	216,1 -> 68,0	40	8,2	2,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1	98,5 ± 4,2	0,8 ± 0,6
atrazine-d5	atrazine-d5	2	116	221,1 -> 179,0	16	-	-	8,2	-	-	-	-
azoxystrobine	carbofuran-d3	2-3	102	404,1 -> 372,1	8	404,1 -> 344,1	24	9,5	3,9 ± 1,1	0,5 ± 0,1	99,2 ± 4,9	0,8 ± 0,9
carbendazime	carbendazime-d3	2	102	192,1 -> 160,0	12	192,1 -> 105,0	40	5,0	5,6 ± 0,2	0,9 ± 0,3	99,6 ± 5,6	0,4 ± 0,3
carbendazime-d3	carbendazime-d3	2	99	195,1 -> 160,1	16	-	-	5,0	-	-	-	-
carbofuran-d3	carbofuran-d3	2	82	225,1 -> 165,1	4	-	-	7,2	-	-	-	-
chlortoluron	chlortoluron-d6	2	98	213,1 -> 72,0	16	213,1 -> 46,1	12	8,0	2,3 ± 0,2	0,6 ± 0,3	98,7 ± 5,2	0,2 ± 0,1
chlortoluron-d6	chlortoluron-d6	2	94	219,1 -> 78,1	24	-	-	8,0	-	-	-	-
DEA	DEA-d7	2	103	188,1 -> 146,0	12	188,1 -> 43,1	40	5,4	3,9 ± 0,4	0,9 ± 0,2	103,6 ± 8	1 ± 0,6
DEA-d7	DEA-d7	2	104	195,1 -> 146,9	12	-	-	5,4	-	-	-	-
DIA	DIA-d5	2	119	174,1 -> 68,0	32	174,1 -> 96,0	16	4,0	1,7 ± 0,3	1,1 ± 0,9	101,1 ± 4,9	2,2 ± 1,5
DIA-d5	DIA-d5	2	119	179,1 -> 101,0	16	-	-	4,0	-	-	-	-
diflufénican	carbofuran-d3	2	156	395,1 -> 266,0	24	395,1 -> 246,0	40	11,5	6,2 ± 0,3	4,8 ± 2,6	100,8 ± 4,8	0,2 ± 0,1
diméthachlore	terbutylazine-d5	2	93	256,1 -> 224,0	8	256,1 -> 148,1	20	8,7	2,1 ± 0,1	0,4 ± 0,1	98,2 ± 5,4	1,1 ± 1,1
diuron	diuron-d6	2-3	114	233,0 -> 72,0	16	233,0 -> 46,1	12	8,5	2,6 ± 0,1	1 ± 0,1	98,5 ± 4,7	0,9 ± 1,1
diuron-d6	diuron-d6	2-3	109	239,1 -> 78,0	24	-	-	8,5	-	-	-	-
DMSA	carbofuran-d3	2	77	201,1 -> 92,1	12	201,1 -> 65,1	36	6,2	1,1 ± 0	5,3 ± 1,4	96,9 ± 5,1	0,2 ± 0,2
DMST	carbofuran-d3	2	72	215,1 -> 106,1	8	215,1 -> 77,1	48	7,4	1,4 ± 0,1	2,1 ± 0,4	97,7 ± 4,7	0,1 ± 0,1
flazasulfuron	carbofuran-d3	2	104	408,1 -> 182,0	16	408,1 -> 83,0	50	8,5	3,2 ± 0,2	7,5 ± 1,8	96,4 ± 6	0,8 ± 0,7
hexazinone	hexazinone-d6	2	103	253,2 -> 171,0	8	253,2 -> 71,0	32	7,2	2 ± 0,1	1,2 ± 1	98,3 ± 4,4	0,2 ± 0,1
hexazinone-d6	hexazinone-d6	2	114	259,2 -> 177,1	12	-	-	7,2	-	-	-	-
hydroxyatrazine	hydroxyatrazine-d5	2	132	198,1 -> 156,0	12	198,1 -> 86,0	20	4,9	1,4 ± 0	1,2 ± 0,3	99,2 ± 6,3	0,2 ± 0,2
hydroxyatrazine-d5	hydroxyatrazine-d5	2	136	203,2 -> 161,1	16	-	-	4,9	-	-	-	-
hydroxysimazine	atrazine-d5	2	127	184,1 -> 114,0	16	184,1 -> 69,0	32	3,7	1,4 ± 1,1	1,2 ± 1,4	98,5 ± 4,9	0,2 ± 0,1
imidaclopride	imidaclopride-d4	2	92	256,0 -> 175,0	12	256,0 -> 209,0	12	4,6	1 ± 0,1	0,8 ± 0,1	98,3 ± 4,8	1,7 ± 1,8
imidaclopride-d4	imidaclopride-d4	2	62	260,1 -> 213,1	12	-	-	4,6	-	-	-	-
isoproturon	isoproturon-d6	2	103	207,2 -> 72,0	12	207,2 -> 46,1	12	8,4	2,3 ± 0,1	0,4 ± 0,2	98,8 ± 5,1	1,9 ± 13,1
isoproturon-d6	isoproturon-d6	2	114	213,2 -> 78,0	20	-	-	8,4	-	-	-	-
linuron	linuron-d6	2	99	249,0 -> 159,9	12	249,0 -> 182,0	12	9,2	1 ± 0,2	3,9 ± 2,5	100 ± 5,5	0,5 ± 0,5
linuron-d6	linuron-d6	2	89	255,1 -> 160,0	16	-	-	9,2	-	-	-	-
métolachlore	métolachlore-d6	2-3	97	284,1 -> 252,0	12	284,1 -> 176,1	24	10,3	2,2 ± 0,1	1,0 ± 0,1	98,2 ± 4,4	0,7 ± 0,7
métolachlore ESA	métolachlore-d6	2-3	124	352,1 -> 230,1	12	352,1 -> 208,1	12	7,4	1,7 ± 0,2	80,6 ± 20	97,7 ± 11,7	2,5 ± 1,4
métolachlore-d6	métolachlore-d6	2	84	290,2 -> 258,1	8	-	-	10,3	-	-	-	-
ométhoate	métolachlore-d6	2	82	214,0 -> 124,9	20	214,0 -> 182,9	4	2,6	1,2 ± 0,1	1,0 ± 0,2	98,2 ± 4,1	0,1 ± 0,1
ométhoate-d6	ométhoate-d6	2	87	220,1 -> 130,9	20	-	-	2,6	-	-	-	-
simazine-d10	simazine-d10	2	121	212,1 -> 104,9	24	-	-	7,1	-	-	-	-
spiroxamine	métolachlore-d6	2	114	298,3 -> 144,0	16	298,3 -> 100,0	32	9,9	1,8 ± 0	0,4 ± 0	97,1 ± 4,5	0,4 ± 1,1
terbutryne	terbutryne-d5	2	84	242,2 -> 186,0	12	242,2 -> 68,0	44	10,2	3,3 ± 0,1	0,8 ± 0,1	98,1 ± 4,4	0,2 ± 0,4
terbutryne-d5	terbutryne-d5	2	104	247,2 -> 191,1	12	-	-	10,2	-	-	-	-
terbutylazine	terbutylazine-d5	2	103	230,1 -> 174,0	12	230,1 -> 68,0	40	9,5	4,1 ± 0,2	0,9 ± 0,1	98,5 ± 4,3	0,4 ± 1,2
terbutylazine-d5	terbutylazine-d5	2	108	235,0 -> 179,0	12	-	-	9,5	-	-	-	-
terbutylazine déséthyle	terbutylazine déséthyl-d9	2	93	202,1 -> 145,9	12	202,1 -> 43,1	44	7,5	7,6 ± 0,7	0,5 ± 0,3	97,8 ± 5,2	0,6 ± 0,8
terbutylazine déséthyl-d9	terbutylazine déséthyl-d9	2	89	211,1 -> 147,0	12	-	-	7,5	-	-	-	-
trifloxistrobine	carbofuran-d3	2	99	409,1 -> 186,0	12	409,1 -> 145,0	52	11,8	1,6 ± 0	1,4 ± 0,5	99,7 ± 5,9	0,1 ± 0,3
acétochlore	thiamétoxam-d3	3	83	270,1 -> 224,0	4	270,1 -> 148,1	4	10,4	5,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1	101,5 ± 2,2	1 ± 0,3
acétochlore OA	simazine-d10	3	108	270,1 -> 148,1	16	270,1 -> 120,1	28	6,5	1,9 ± 0	1,4 ± 0	98,6 ± 2,5	1,6 ± 1,1
hydroxyatrazine	atrazine-d5	3	132	198,1 -> 156,0	12	198,1 -> 86,0	20	4,7	1,7 ± 0	1,5 ± 0	101,3 ± 2	0,3 ± 0,1
carbendazime	atrazine-d5	3	102	192,1 -> 160,0	12	192,1 -> 105,0	40	4,8	7,4 ± 0,2	1 ± 0,1	101 ± 2,1	0,4 ± 0,1
irgarol	irgarol-d9	3	131	2543,2 -> 198,0	16	254,2 -> 83,0	28	10,0	5,5 ± 0,1	1 ± 0	100,2 ± 0,4	0,1 ± 0,1
irgarol-d9	irgarol-d9	3	263	199,2 -> 124,0	16	-	-	10,0	-	-	-	-
métolachlore OA	métolachlore-d6	3	92	280,2 -> 248,1	8	280,2 -> 146,1	20	7,8	8 ± 0,2	4,4 ± 0,1	96,9 ± 2,6	0,9 ± 0,2
propiconazole	carbofuran-d3	3	134	342,1 -> 158,9	20	342,1 -> 69,0	32	11,1	1,1 ± 0	7,6 ± 0,1	99,9 ± 2,2	0,7 ± 0,6
thiaméthoxame	thiamétoxam-d3	3	77	292 -> 211	4	292 -> 181	20	3,5	2,1 ± 0	0,8 ± 0	99,7 ± 0,8	0,4 ± 0,1
thiamétoxam-d3	thiamétoxam-d3	3	77	295 -> 216	4	-	-	3,5	-	-	-	-

## II.4.2. Performances analytiques

### II.4.2.1. Blancs protocoles

Chaque série d'extraction est accompagnée d'un blanc protocole : les EI sont déposés sur une cartouche SPE conditionnée dans un faible volume d'eau ultrapure à pH2 (≈1 mL). Cet échantillon va suivre le protocole d'extraction dans son ensemble et va permettre de tracer des contaminations éventuelles. Les

quantités de natifs présentes dans les blancs protocoles sont retirées des échantillons de la série d'extraction afin de ne pas entraîner une surestimation des concentrations sur les échantillons concernés. De plus, si la quantité de natifs dans les blancs est proche des quantités présentes dans les échantillons (moins d'un facteur 5 entre les deux), alors il est nécessaire de calculer une nouvelle limite de quantification sur la base de 10 fois la contamination des blancs. La limite de quantification la plus contraignante entre la  $LQ_{\text{blanc}}$  et la  $LQ_{\text{protocole}}$  est conservée par souci de précaution afin de limiter le nombre de faux positifs.

Sur l'ensemble des substances analysées, seules 14 ont été quantifiées au moins 1 fois dans les blancs protocoles (Figure 36). Deux molécules sont systématiquement présentes (0,1 ng) : la terbutryne et la terbuthylazine. Des tests supplémentaires ont confirmé qu'ils étaient apportés par la solution d'étalons internes, probablement en raison d'une pureté insuffisante des étalons associés (terbutryne-d5 et terbuthylazine-d5). Cela explique la constance des quantités retrouvées. Au contraire, les 12 autres molécules sont présentes à moins de 50 pg dans les blancs avec des variabilités plus importantes. Elles sont généralement peu souvent quantifiées avant 2013, mais la quantification devient systématique pour la carbendazime, le DMSA, le métolachlore et la trifloxystrobine à partir de mai 2016. Aucun évènement notable n'a été rapporté au cours de cette période si ce n'est la rénovation des locaux ayant débuté en 2014 et s'étant terminé en avril 2016. Des expérimentations complémentaires (non détaillées ici) ont confirmé le transfert de ces molécules depuis l'atmosphère des salles de travail vers les échantillons, du fait d'une ambiance de contamination.

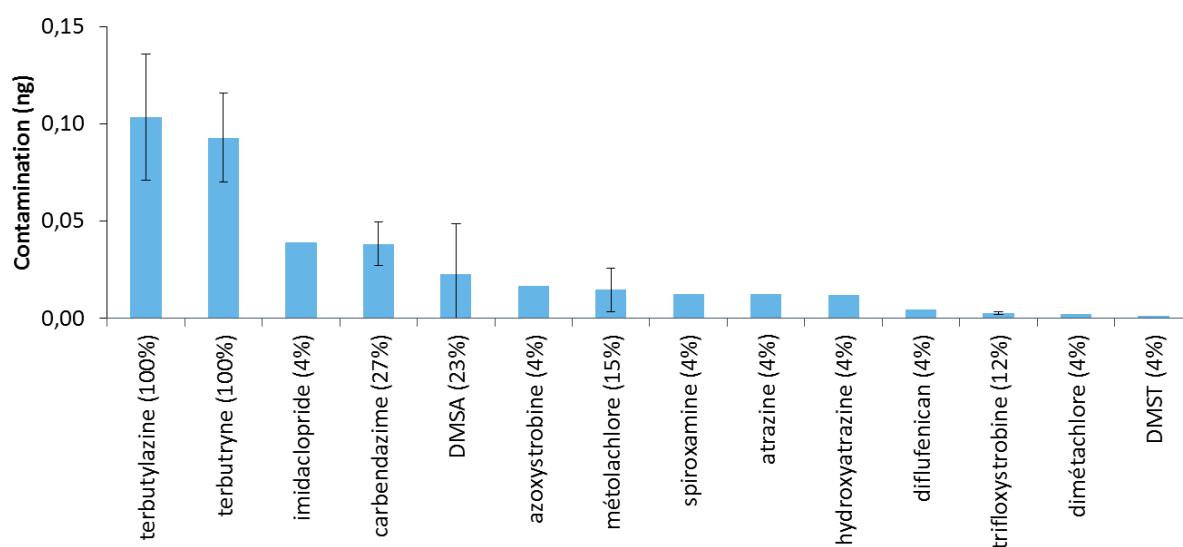


Figure 36. Contaminations mises en évidence par les blancs protocoles (ng)

Bien que non négligeables, les quantités retrouvées dans les échantillons sont suffisamment faibles pour ne pas remettre pas en cause la qualité des analyses réalisées.

### II.4.2.2. Rendements de quantification

Un lot de deux échantillons artificiels par série sont extraits en parallèle des échantillons. Ils servent à calculer les rendements de quantification et assurer le bon déroulement de l'extraction. Ils sont constitués à partir d'eau minérale Vittel (volume adapté à la matrice extraite) afin de mimer une matrice plus proche des échantillons que l'eau ultrapure, dopée à l'aide de solutions de natifs et d'étalons internes pour une concentration nominale de  $10 \text{ ng.L}^{-1}$ . Les performances d'extraction sont donc continuellement évaluées le long des différentes séries d'extraction réalisées dans le cadre de ces travaux. Les échantillons artificiels permettent également de calculer une limite de quantification ainsi que le rendement de quantification de chacun des composés (Figure 37).

Les limites de quantification sont estimées sur les échantillons artificiels sur la base d'un rapport de 10 fois le rapport entre la hauteur du signal et la hauteur du bruit. La plage de bruit sélectionnée est au minimum aussi large que le pic à quantifier, et se situe dans une zone de 1 minute autour de ce dernier afin d'être représentatif des effets matriciels éventuels.

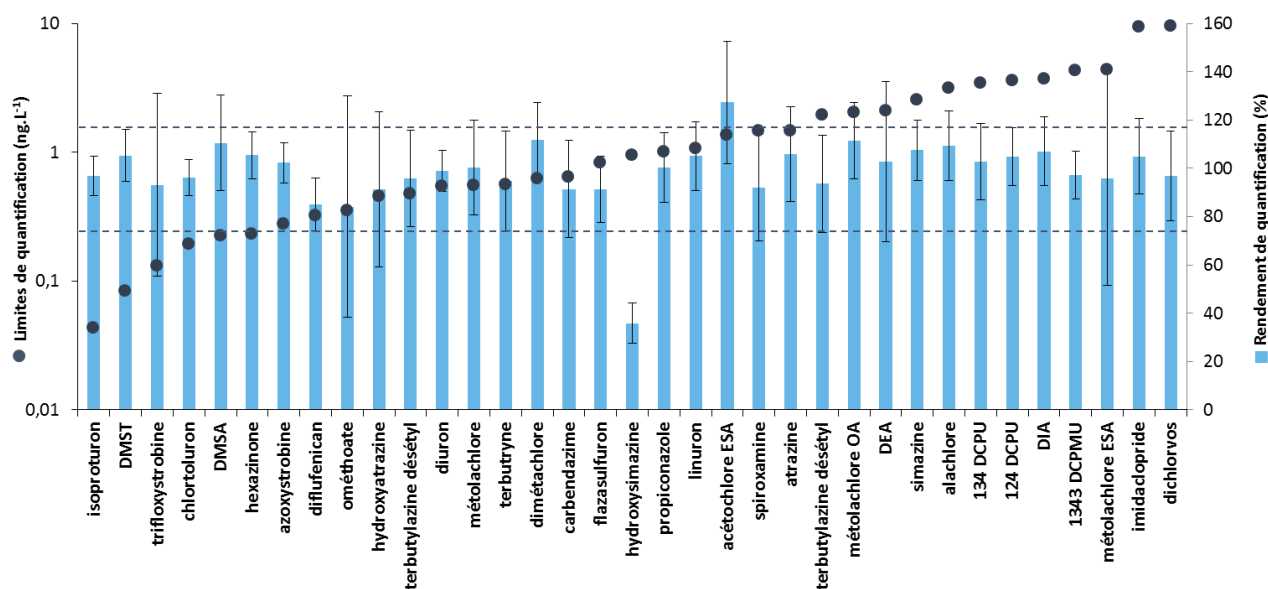


Figure 37. Limites de quantification et rendements de quantification calculés à partir d'échantillons artificiels à base d'eau Vittel sur l'ensemble des séries d'extraction SPE (n=30)

Sur l'ensemble des 35 molécules analysées sur les extraits SPE, 33 possèdent des LQ inférieures à  $5 \text{ ng.L}^{-1}$ , dont plus de 50% sont inférieures à  $1 \text{ ng.L}^{-1}$ , et près de 70% sont inférieures à  $2 \text{ ng.L}^{-1}$ . Ce protocole permet de rechercher des molécules présentes à l'état de traces dans l'environnement, ce qui est indispensable dans le cadre de l'identification de sources. Les rendements de quantification sont compris entre 80 et 120% pour l'ensemble des substances sauf concernant l'hydroxysimazine qui atteint seulement  $33 \pm 11\%$ . En l'absence de l'étalon interne adéquat pour la quantification de cette substance, ce faible rendement pourrait être dû à un important volume de fuite du fait d'une mauvaise affinité avec la cartouche de phase accumulatrice. Cette hypothèse a été testée et est présentée plus tard dans la partie II.4.2.4 de ce

chapitre (page 145). Il est toutefois possible de corriger les concentrations estimées à l'aide du rendement de quantification pour cette molécule puisque ce dernier est constant au cours des différentes séries extraites

#### II.4.2.3. Rendements d'extraction

Les rendements de quantification présentés précédemment dépendent du comportement relatif de l'étalon interne par rapport à l'analyte et renseignent sur la justesse de l'analyse. Ils sont à différencier des rendements d'extraction qui révèlent les pertes en analytes au cours de l'extraction. Les rendements de quantification sont généralement proches de 100% dans le cas où les étalons internes et le natifs sont le pendant l'un de l'autre. En revanche dans le cadre de ces travaux 20 EI ont été utilisés pour quantifier 35 molécules différentes. Il est donc nécessaire de comparer les rendements d'extraction des composés ciblés afin d'assurer le bon déroulement de la caractérisation en phase dissoute et ainsi comprendre d'éventuelles divergences de comportement analytique.

A cette fin, des tests ont été conduits en ajoutant les étalons internes au cours de différentes étapes de préparation de l'échantillon : dans l'échantillon, dans le flacon recevant l'éluât, et dans le flacon d'injection. Cela permet de calculer des rendements aux différentes étapes et de cibler les étapes critiques pour lesquelles des divergences de comportement entre EI et natifs sont observés. Des échantillons artificiellement dopés en natifs ont été préparés à partir de 0,5 ng dans 50 mL d'eau Vittel. Les EI (3 ng) ont été insérés aux différentes étapes par triplicata d'échantillons.

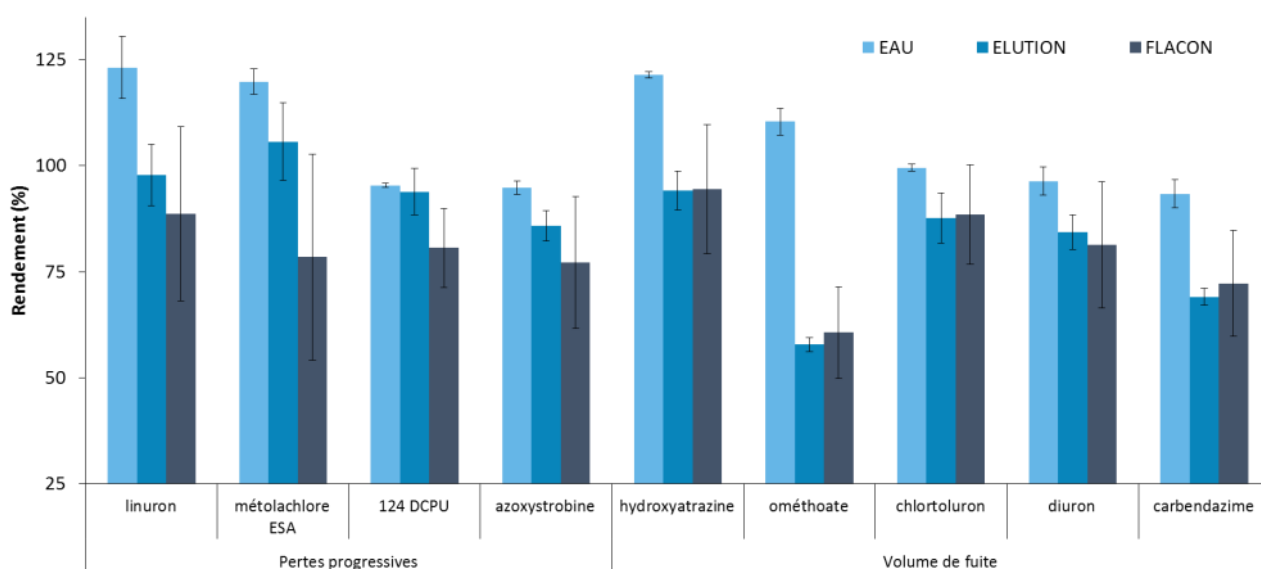


Figure 38. Comportements particuliers observés au cours de test de rendements de quantification (n=3)

Sur les 35 molécules testées, 24 ont des rendements stables quelle que soit l'étape d'introduction des EI. Conformément aux attentes, plus les EI sont ajoutés tôt au cours de l'extraction, plus les rendements

calculés sont proches de 100% et moins la variabilité est importante, montrant qu'il y a peu de pertes au cours des différentes étapes.

En revanche des comportements différents ont été identifiés pour 9 molécules (Figure 38). Le linuron, le métolachlore ESA, le 124 DCPU et l'azoxystrobine semblent être perdus tout le long du processus, à la fois lors de la percolation sur la cartouche, mais également lors de l'étape de reconcentration. A l'opposé, l'hydroxyatrazine, l'ométhoate, le chlorotoluron, le diuron et la carbendazime sont principalement perdus au cours de la première étape de l'extraction probablement en lien avec un volume de fuite faible c'est-à-dire une faible capacité à être retenus sur la cartouche. Cela est susceptible d'entraîner des erreurs de quantification si l'étalon interne choisi n'est pas la molécule homologue du natif. Au vu des rendements de quantification observés au cours de ces travaux il semble que le choix des étalons ait permis une bonne compensation des pertes.

#### II.4.2.4. Évaluation du volume de fuite

Un protocole identique à celui utilisé pour les rendements d'extractions a été mis en place afin d'évaluer les volumes de fuites des différentes molécules extraites : de l'eau Vittel est dopée à l'aide de 0,5 ng d'un mélange de natifs, et les EI sont placés dans le flacon récepteur de l'éluât. Des volumes croissants d'eau sont testés pour la même quantité de natifs (10 mL, 50 mL, 200 mL) afin d'estimer le pouvoir éluant de l'eau sur chacune des substances recherchées.

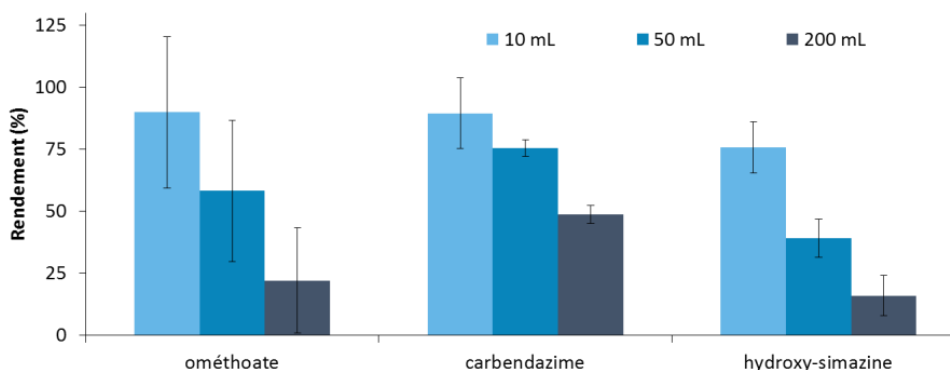


Figure 39. Composés présentant un volume de fuite dans le cadre d'extraction sur phase solide (n=3)

Sur l'ensemble des 35 molécules testées 31 ne présentent aucune variation significative de quantification en fonction du volume d'échantillon percolé (10, 50 et 200 mL). En revanche les taux de récupération de l'ométhoate, la carbendazime et l'hydroxysimazine sont influencés par le volume percolé (Figure 39). L'ométhoate et la carbendazime bénéficient de leur EI respectif ce qui permet de compenser ce phénomène. En revanche, l'hydroxysimazine est quantifiée par l'atrazine-*d5*, qui n'est pas son homologue. Ceci explique les faibles rendements de quantification de cette molécule tels qu'évoqué plus haut dans cette partie. L'utilisation d'une molécule homologue pourrait permettre de limiter ce phénomène.



## II.5. Analyse du glyphosate et de l'AMPA

### II.5.1. Protocole appliqué et méthode analytique

Le protocole d'extraction et d'analyse du glyphosate dérive de celui rapporté par Fauvelle et al. (2017). Cette extraction est plus complexe que la SPE décrite précédemment car le glyphosate et l'AMPA ont des propriétés hydrophiles telles qu'une dérivation par greffage d'un groupement chlorure de fluorénylméthoxycarbonyle (FMOC) est nécessaire afin de les rendre analysables en LC-MS/MS. Les échantillons (5 mL) sont filtrés à l'aide de filtres seringues à usage unique en cellulose régénérée (0,45 µm), placés dans des flacons en polypropylène, dopés en EI et tamponnés par l'ajout de borate de sodium 50 mM (325 µL). Un volume de 200 µL de EDTA-Na<sub>2</sub> est également ajouté (5 min de repos) afin de libérer le glyphosate et l'AMPA complexés avec les cations bivalents (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, etc.). Suite à l'ajout du milieu réactionnel (4,5 mL d'ACN) et du FMOC-Cl (0,6 mL à 50 mg.mL<sup>-1</sup>), l'échantillon est agité puis placé 30 min à l'obscurité afin que la dérivation ait lieu.

Tableau 10. Paramètres chromatographiques et de spectrométrie de masse pour l'analyse du glyphosate et de l'AMPA par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem

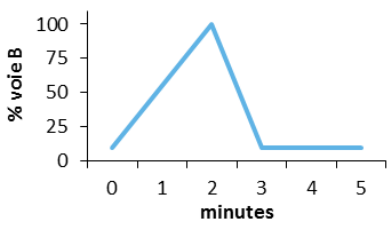
Chaîne HPLC	LC 1290 Infinity - Agilent Technologies
Phase mobile voie A	Eau ultrapure 5 mM d'acétate d'ammonium ajustée à pH9 avec hydroxyde d'ammonium
Phase mobile voie B	Acétonitrile
Colonne	BEH C18 1,7 µm, 50 mm, diam 2,1 mm - Aquity
Température de colonne	35°C
Débit	0,6 mL.min <sup>-1</sup>
Volume injecté	10 µL
Gradient	
Spectromètre de masse	6460 Triple quadripole - Agilent Technologies
Mode d'ionisation	Electrospray - négatif
Température du gaz	300
Débit du gaz séchant	8 mL.min <sup>-1</sup>
Température du gaz fourreau	400°C
Débit du gaz fourreau	11 mL.min <sup>-1</sup>
Pression du nébulisateur	30 psi
Tension de capillaire	2500 V
Température du gaz de désolvatation	300°C
Acquisition	dynMRM

Tableau 11. Transitions et paramètres associés pour l'analyse du glyphosate et de l'AMPA par LC-MS/MS (Frag. : tension du fragmenter, CE : énergie de collision, TQ : transition de quantification, TC : transition de confirmation, RT : temps de rétention, LQ : limite de quantification, Ki : facteur de réponse du natif par rapport à l'étalon interne)

	Etalon interne	Frag. (V)	TQ	EC (TQ)	TC	EC (TC)	RT (min)	TQ/TC	Ki	Recouvrement (%)	LQ (pg inj.)
AMPA	AMPA	82	334.1 -> 179.0	20	334.1 -> 155.9	4	1,06	1,3 ± 0,8	0,5 ± 0,2	98,2 ± 7,5	0,4 ± 0,3
AMPA 13C15N	AMPA 13C15N	82	336.1 -> 179.0	20	-	-	1,06	-	-	-	-
glyphosate	glyphosate 13C215N	94	392.1 -> 88.0	16	292.1 -> 179.0	24	0,85	1,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1	98,7 ± 6,7	0,3 ± 0,2
glyphosate 13C215N	glyphosate 13C215N	94	395.1 -> 179.0	24	-	-	0,85	-	-	-	-

Le contenu des flacons est ensuite transféré dans des flacons en verre et l'ACN est évaporé à l'aide d'un RapiVap (100 mbar/40°C/80% RPM). Une extraction liquide/liquide est réalisée 3 fois à l'aide d'acétate

d'éthyle en centrifugeant (1000 RPM / 20°C). Le surnageant est récupéré systématiquement, évaporé sous flux d'azote (40°C) et acidifié à l'aide de 100 µL d'acide formique 0,1% (v:v). Une étape de purification / reconcentration est réalisée à l'aide d'une extraction SPE (Oasis® HLB 3cc 60 mg). Les cartouches sont conditionnées à l'aide de 2x500 µL de MeOH puis 2x500 µL d'acide formique 0,1% (v:v). Après percolation, les échantillons sont élués à l'aide de 3x700 µL de NH<sub>4</sub>OH 2% dans un mélange MeOH/eau ultrapure (70:30 – v:v). Le MeOH est évaporé sous flux d'azote (40°C) puis les échantillons sont transférés en flacons d'injection.

La méthode de caractérisation par LC-MS/MS est décrite en détail Tableau 10 et Tableau 12. Des blancs d'injection (eau ultrapure) sont systématiquement injectés entre chaque échantillon afin de prendre en compte les éventuelles contaminations introduites par le système analytique.

### **II.5.2. Performances**

Chaque série d'extraction est accompagnée d'un échantillon artificiel à partir de d'eau Vittel, à une concentration nominale de 0,5 µg.L<sup>-1</sup>. Un blanc protocole est également réalisé de façon systématique pour chaque série d'extraction afin de prendre en compte d'éventuelles contaminations introduites au cours de l'extraction.

Sur les 15 séries d'extractions réalisées, 6 présentent des blancs protocoles contaminés, allant de 0,06 pg à 1,84 pg, pour une quantité moyenne de 0,54 ± 0,62 pg. Les quantités retrouvées dans les blancs protocoles sont systématiquement retranchées à celles estimées dans les échantillons pour chacune des séries afin de ne pas surestimer la contamination dissoute, et la limite de quantification est augmentée en considérant 10 fois la contamination des blancs protocoles, tel que décrit précédemment dans la partie II.4.2.1 de ce chapitre (page 141). Toutefois, les quantités présentes dans les blancs étaient bien inférieures aux concentrations des échantillons (supérieures à 100 ng.L<sup>-1</sup>), ainsi l'augmentation de la limite de quantification n'a pas discriminé d'échantillons sur les séries impactées, correspondant à des échantillons assez fortement contaminés par rapport aux quantités retrouvées dans les blancs.

**Tableau 12. Performances de la méthode de quantification du glyphosate et de l'AMPA à partir des échantillons artificiels (0,5 µg.L<sup>-1</sup>) pour n=19**

	LQ (ng.L <sup>-1</sup> )	Rendement de quantification (%)
AMPA	48,6 ± 21,6	96,1 ± 12,5
Glyphosate	7,2 ± 4,3	101,8 ± 10,2

### **II.6. Analyse des pesticides hydrophobes par microextraction en phase solide**

Le fipronil et ses métabolites ainsi que les pesticides les plus hydrophobes sont extraits par SPME (Solid Phase Micro-Extraction) couplée à la LC/MS-MS. La méthode utilisée ici dérive des développements

réalisés par J. Cruz (2015). Cette technique est automatisée, permettant de coupler à la fois l'extraction et l'analyse. Une fois filtré, 7 mL d'échantillon sont transférés dans un flacon SPME en verre de 10 mL et dopés en étalons internes à une concentration nominale de 5 ng.L<sup>-1</sup>. L'extraction est réalisée à l'aide d'une fibre en PDMS-DVB (65 µm) immergée dans l'échantillon durant 10 min sous agitation (250 rpm), au cours de laquelle les contaminants vont se sorber sur la fibre.

La désorption est réalisée thermiquement (250°C) en mode splitless, directement dans l'injecteur, et l'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem. Le détail de la méthode ainsi que les performances sont donnés Tableau 13 et Tableau 14.

**Tableau 13. Paramètres chromatographiques et de spectrométrie de masse pour l'extraction et l'analyse des pesticides hydrophobes dissous par SPME couplée à la GC-MS/MS**

<b>Extraction SPME</b>	
<b>Fibre</b>	PDMS-DVB - 65 µm
<b>Mode extraction</b>	immersion dans l'échantillon
<b>Température d'incubation</b>	50°C
<b>Vitesse d'agitation</b>	250 rpm
<b>Durée d'agitation</b>	5 min
<b>Durée d'extraction</b>	60 min
<b>Durée de désorption</b>	10 min
<b>Température de désorption</b>	250°C
<b>Injection</b>	pulse splitless
<b>Temps de pulse</b>	1,5 min
<b>Pression de pulse</b>	25 psi
<b>Chaîne chromatographique</b>	
<b>GC 7890 - Agilent Technologies</b>	
<b>Gaz vecteur</b>	Hélium 6.0
<b>Débit gaz vecteur</b>	1,3 mL.min <sup>-1</sup>
<b>Colonne</b>	HP 5 MS UI (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) 5% phénylméthylsiloxane Agilent Technologies - 2 min à 70°C
<b>Gradient</b>	- rampe de 10°C.min <sup>-1</sup> jusqu'à 300°C - 10 min à 300°C
<b>Spectromètre de masse</b>	
<b>7000 C Triple quadripole - Agilent Technologies</b>	
<b>Mode d'ionisation</b>	Impact électronique - 70 eV
<b>Température de la source</b>	230°C
<b>Température du QQQ</b>	150°C
<b>Débit du gaz</b>	2,5 mL.min <sup>-1</sup>
<b>Acquisition</b>	MRM

**Tableau 14. Transitions et paramètres associés pour l'analyse des pesticides dissous par SPME couplée à la GC-MS/MS (Frag. : tension du fragmenteur, CE : énergie de collision, TQ : transition de quantification, TC : transition de confirmation, RT : temps de rétention, LQ : limite de quantification, Ki : facteur de réponse du natif par rapport à l'étalon interne)**

	Etalon interne	TQ	EC (TQ)	TC	EC (TC)	RT (min)	TQ/TC	Ki	Rendement (%)	LQ - MQ (ng.L <sup>-1</sup> )
acrinathrine	cis-perméthrine 13C6	208,0 -> 181,0	17	181,0 -> 152,0	19	34,8	1,1 ± 0,1	5,7 ± 0,6	92,4 ± 6,4	24,6 ± 3,8
bifenthrine	cis-perméthrine 13C6	181,0 -> 165,0	22	181,0 -> 166,0	10	33,0	1,2 ± 0	0,1 ± 0	90,6 ± 6	0,3 ± 0,1
chlorfenvinphos	chlorpyriphos éthyle d10	323,0 -> 267,0	12	267,0 -> 157,0	11	26,1	1,1 ± 0	2,3 ± 0,3	94,4 ± 0,6	2,4 ± 0,1
chlorpyriphos éthyle	chlorpyriphos éthyle d10	314,0 -> 258,0	14	314,0 -> 286,0	5	23,8	2,1 ± 0	1,4 ± 0,1	101,2 ± 2,6	0,5 ± 0,2
chlorpyriphos éthyle d10	chlorpyriphos éthyle d10	324,0 -> 260,0	13	-	-	23,6	-	-	-	0,2 ± 0,1
cis-perméthrine 13C6	cis-perméthrine 13C6	188,7 -> 159,0	20	-	-	35,4	-	-	-	4,4 ± 0,8
cyfluthrine A-D	cis-perméthrine 13C6	163,0 -> 127,0	4	163,0 -> 91,0	10	36,1-36,3-36,4-36,5	1 ± 0	3,9 ± 0,3	94,7 ± 5,8	13,4 ± 3,1
cyperméthrine A-D	cis-perméthrine 13C6	163,0 -> 127,0	4	163,0 -> 91,0	10	36,6-36,7-36,8-36,9	1 ± 0	3,4 ± 0,2	98,1 ± 3,3	13 ± 3,7
diazinon	parathion méthyle d6	304,0 -> 179,0	8	304,0 -> 162,0	8	19,2	5,1 ± 0,1	2,2 ± 0,2	93,1 ± 1,8	0,4 ± 0,1
difénoconazole A-B	chlorpyriphos éthyle d10	323,0 -> 265,0	13	265,0 -> 202,0	14	38,2-28,3	2,9 ± 0,3	5,6 ± 1,5	131 ± 64,7	5,2 ± 1,6
endosulfan I et II	parathion méthyle d6	195,0 -> 160,0	4	207,0 -> 172,0	10	27,1-29,5	1,1 ± 0	3,2 ± 0,3	94 ± 18,2	4,3 ± 0,5
époxyconazole	chlorpyriphos éthyle d10	192,0 -> 138,0	10	192,0 -> 111,0	22	32,2	1,7 ± 0,1	1,3 ± 0,2	114,4 ± 25,7	1,9 ± 0,3
famoxadone	parathion méthyle d6	197,0 -> 141,0	12	197,0 -> 115,0	14	39,0	0,9 ± 0,1	8,8 ± 1,6	128,2 ± 31,8	20,7 ± 2,1
fenbuconazole	chlorpyriphos éthyle d10	198,0 -> 129,0	12	129,0 -> 102,0	12	36,1	1 ± 0	1,8 ± 0,4	128,8 ± 42,5	1,1 ± 0,2
fenthion d6	fenthion d6	284,0 -> 115,0	18	-	15	23,6	-	-	-	0,3 ± 0,1
fenvalérate / esfenvalérate	cis-perméthrine 13C6	167,0 -> 125,0	6	125,0 -> 89,0	-	37,8-38	1,2 ± 0,1	2,9 ± 0,3	101,9 ± 10,7	4,2 ± 0,4
fipronil	fipronil 15N 13C	367,0 -> 213,0	25	367,0 -> 255,0	25	26,3	2,5 ± 0	1,2 ± 0	97,7 ± 0,4	0,8 ± 0,2
fipronil 15N 13C	fipronil 15N 13C	371,0 -> 213,0	30	-	-	26,3	1,5 ± 0	-	-	1 ± 0,4
fipronil désulfinyl	fipronil 15N 13C	388,0 -> 333,0	10	388,0 -> 281,0	25	22,0	3,3 ± 0,1	1,8 ± 0,1	99,7 ± 5,9	0,4 ± 0,1
fipronil sulfide	fipronil 15N 13C	351,0 -> 255,0	15	351,0 -> 288,0	35	25,9	3,3 ± 0	0,4 ± 0	97,5 ± 9,7	0,3 ± 0,1
fipronil sulfone	fipronil 15N 13C	213,0 -> 178,0	15	383,0 -> 255,0	25	29,1	2,6 ± 0,1	1,7 ± 0,1	103,3 ± 5,9	0,5 ± 0,1
fluquinconazole	parathion méthyle d6	340,0 -> 298,0	16	340,0 -> 108,0	30	35,6	1,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1	108,4 ± 10,8	1,1 ± 0,2
flutriafof	chlorpyriphos éthyle d10	123,0 -> 75,0	30	123,0 -> 95,0	10	27,6	1,2 ± 0	1 ± 0,2	116,9 ± 34,1	2 ± 0,6
lambda cyhalothrine	cis-perméthrine 13C6	197,0 -> 141,0	9	197,0 -> 161,0	3	34,4	2 ± 0	3,6 ± 0,3	95,5 ± 4,3	4,4 ± 0,4

malathion d6	malathion d6	174,0 -> 100,0	10	-	-	23,3	-	-	-	8,8 ± 0,9
parathion méthyle d6	parathion méthyle d6	269,0 -> 115,0	10	-	-	21,1	-	-	-	0,3 ± 0,1
perméthrine A-B	cis-perméthrine 13C6	182,7 -> 153,0	20	182,7 -> 168,0	15	35,4-5,5	1,3 ± 0	1,3 ± 0,1	103,1 ± 1,9	5,7 ± 1,6
taufluvalunat A-B	cis-perméthrine 13C6	250,0 -> 55,0	13	250,0 -> 200,0	18	38-38,1	1,8 ± 0	6,1 ± 0,5	96,2 ± 7,7	7 ± 0,4
tébuconazole	parathion méthyle d6	250,0 -> 125,0	25	125,0 -> 89,0	20	31,6	1 ± 0,1	1,5 ± 0,2	102,9 ± 12,6	0,4 ± 0,1
tétraconazole	parathion méthyle d6	336,0 -> 204,0	28	171,0 -> 136,0	6	24,4	1,4 ± 0	1,7 ± 0,1	99 ± 6,9	0,6 ± 0,2
trifluraline	chlorpyrifos éthyle d10	306,0 -> 264,0	5	264,0 -> 206,0	5	16,4	3,1 ± 0,1	3,2 ± 0,6	77,6 ± 17,2	0,5 ± 0,1

Les rendements de quantification ainsi que les limites de quantification ont été évaluées sur des échantillons artificiels dopés en natifs et étalons internes (concentration nominale de 5 ng.L<sup>-1</sup>), injectés régulièrement au cours de la séquence. Cette méthode permet de quantifier le fipronil, le fipronil désulfinyl, le fipronil sulfide, le fipronil sulfone à des concentrations de l'ordre de l'ultra-trace, avec des limites de quantification respectivement de : 0,5 ± 0,1 ng.L<sup>-1</sup>, 0,2 ± 0,2 ng.L<sup>-1</sup>, 0,2 ± 0,1 ng.L<sup>-1</sup> et 0,5 ± 0,3 ng.L<sup>-1</sup>. Comme discuté précédemment, les autres pesticides sont analysés à titre plus exceptionnel, dans le cadre d'une calibration en laboratoire afin de couvrir une large gamme de propriétés physico-chimiques.

Un blanc protocole contenant uniquement de l'eau ultrapure et les étalons internes est également extrait afin de contrôler d'éventuelles contaminations. Aucune contamination n'a été mise en évidence au cours des différentes séries d'extraction.

## II.7. Traceurs médicaments

La carbamazépine et le paracétamol ont été caractérisés dans les échantillons collectés dans le cadre des projets Plan micropolluants- Bordeaux Métropole et REGARD. Ils sont abordés ici, le premier en tant que traceur d'anthropisation de par sa forte rémanence et sa propension à marquer les effluents de STEU, et le second en tant que traceur de rejets d'eaux usées non traitées car il est normalement très bien abattu par le traitement de STEU. Ces molécules ont été extraites à l'aide d'une SPE et analysés par LC-MS/MS en suivant protocole développé par Aminot et al. (2015), appliqué avec succès dans plusieurs autres études pour la caractérisation de médicaments à l'état de traces (Aminot et al., 2018, 2016; Le Coadou et al., 2017). Ces molécules n'étant pas l'objet de ces travaux, les performances ne seront pas détaillées ici, mais sont présentées ainsi que la méthode analytique en Annexe 1 (page 342) et en Annexe 2 (page 343).

D'autres médicaments ont également été analysés dans le cadre de calibrations POCIS afin de disposer d'un large panel de molécules aux propriétés différentes les unes des autres. Leurs performances sont également présentées en Annexe 1 et Annexe 2.

## II.8. Impact de la matrice sur les limites de quantification

La complexité des matrices suivies peut altérer les capacités de quantification (Gómez et al., 2006), notamment en ce qui concerne les limites de quantification, du fait d'une mauvaise ionisation des molécules (mécanismes de compétition), mais également en modifiant les temps de rétentions de certaines molécules, ne permettant pas une identification correcte de celles-ci si elles ne possèdent pas d'homologue

isotopiquement enrichi en tant qu'étalon interne. Connaissant la quantité d'étalons internes introduits dans les échantillons, il est possible de comparer les aires des pics chromatographiques des composés étalons dans les échantillons avec celles dans les échantillons artificiels de chaque série afin d'en déduire un facteur d'extinction de signal. La limite de quantification de chaque natif est alors multipliée par le facteur d'extinction de son étalon interne (Figure 40).

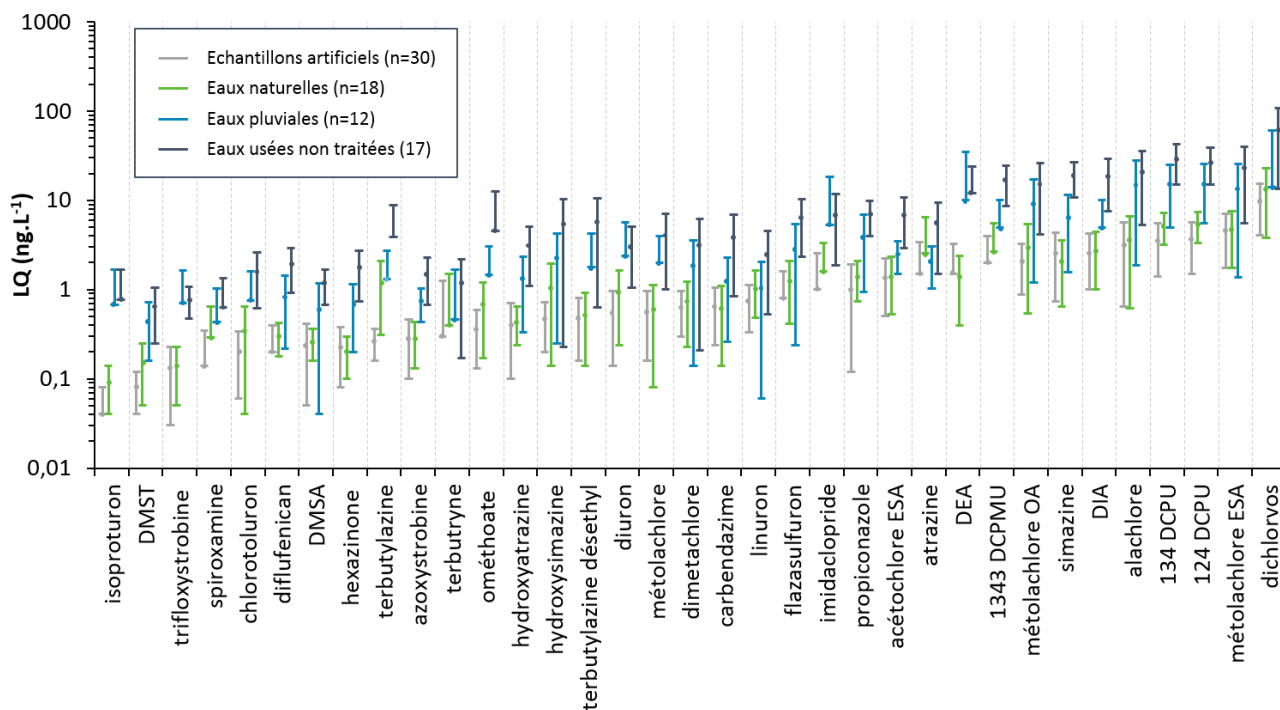


Figure 40. Estimation des limites de quantification (ng.L<sup>-1</sup>) dans les échantillons artificiels, les eaux naturelles, les eaux pluviales et les eaux usées non traitées, pour les pesticides analysés par LC-MS/MS, sur la base de l'extinction de signal des étalons internes (moyenne et écart type)

Cette approche met en évidence une augmentation des limites de quantification en lien avec la complexité de la matrice étudiée. Ainsi, le facteur moyen d'extinction est estimé à  $1,5 \pm 0,7$  pour les échantillons d'eaux naturelles, à  $3,9 \pm 2,6$  pour les eaux pluviales et  $7,6 \pm 3,2$  pour les eaux usées, sur la base d'une comparaison avec les contrôles artificiels. Cela représente un frein à l'analyse « ultra-traces » dans les matrices les plus complexes. Cette approche reste imparfaite dans le sens où elle dépend de l'homologie de comportement entre le natif et l'étalon interne et ne représente donc qu'une estimation dans le cas où l'étalon interne n'est pas le pendant du natif et peut donc avoir des comportements analytiques différents de ce dernier. Elle représente toutefois une façon rapide d'estimer les impacts de l'effet matriciel sur les limites de quantification.

Afin de limiter les effets matriciels, des dilutions systématiques des échantillons les plus complexes (eaux usées) d'un facteur 5 ont été mises en place. Cette action permet de lever en partie l'effet matriciel sans altérer les performances analytiques, et de restaurer dans la majorité des cas des temps de rétention convenables.

Par soucis de cohérence dans la comparaison des différentes matrices, l'ensemble des données présentées dans ce manuscrit sont présentées par rapport à une limite de quantification tenant compte des extinctions de signaux.



### III. Sites et stratégies d'échantillonnage

#### III.1. La Jalle de Blanquefort : un cours d'eau péri-urbain

##### III.1.1. Choix du cours d'eau

La Jalle de Blanquefort a été choisie comme rivière de référence concernant les eaux naturelles. Ce cours d'eau se situe au Nord-Ouest de Bordeaux Métropole, prend sa source à St Jean d'Illiac à l'Ouest de la Métropole Bordelaise et se rejette dans la Garonne au Nord de celle-ci. Il mesure 31,8 km de la source à l'embouchure mais totalise 176 km linéaires en tenant compte de ses affluents. Les eaux drainées proviennent d'un bassin versant d'environ 347 km<sup>2</sup>, très diversifié en termes d'occupation du sol (Figure 41). De façon générale le cours d'eau peut être divisé en deux : la partie amont est la partie la plus rurale avec une large occupation forestière ainsi qu'une maïsiculture fortement ancrée alors que la partie aval est soumise à une pression urbaine qui vient se surimposer à la pression agricole au détriment de la part forestière. L'ensemble de ces caractéristiques en fait une rivière représentative des petits cours d'eaux péri-urbains français.

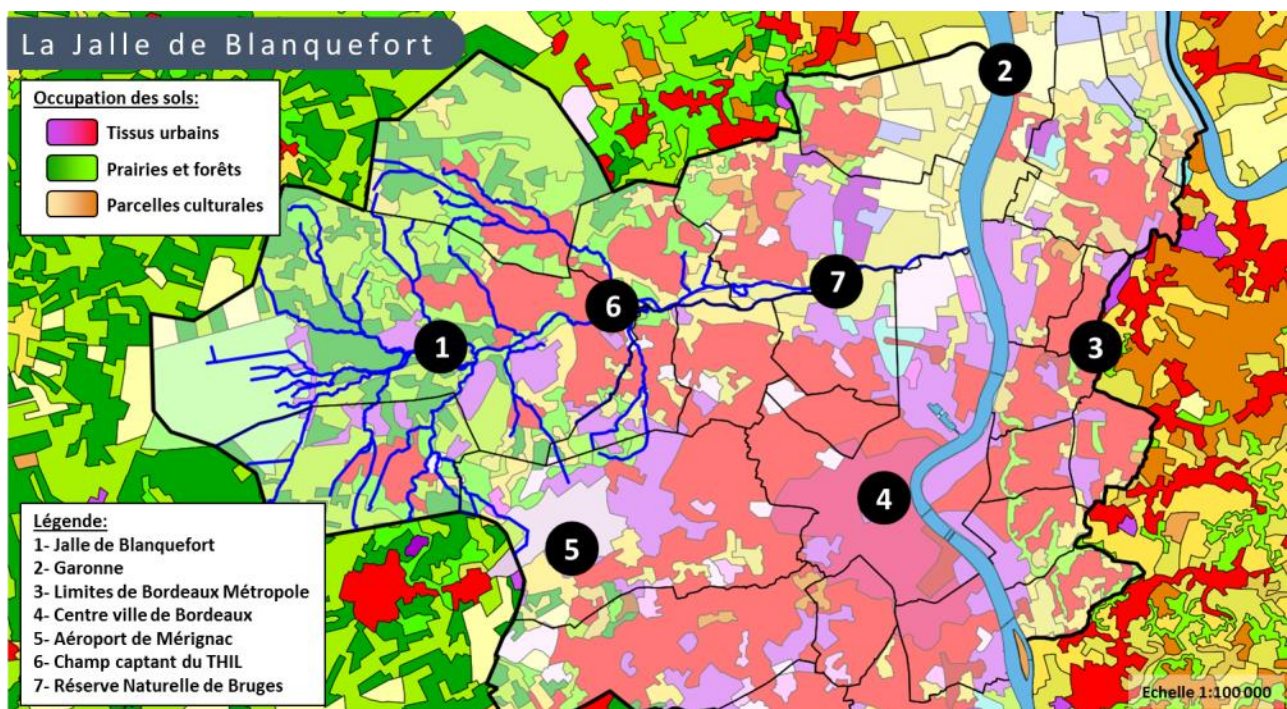


Figure 41. Situation de la Jalle de Blanquefort et occupation des sols sur le territoire de Bordeaux Métropole – occupation des sols à partir des données Corinne Land Cover

Du point de vue économique, la Jalle abrite de nombreuses activités agricoles (maïsiculture, maraîchage) mais également de loisir (pêche, promenades, chasse, etc.). Les zones amont accueillent de plus de grosses industries telles ARIANE GROUP (balistique), DASSAULT (aéronautique), DGA-em (balistique), ROXEL (systèmes de propulsion), SEGULA Technologies (construction aéronautique), SOCEM (bétons et granulats), ainsi que l'aéroport de Mérignac, susceptibles d'impacter ce cours d'eau par leurs activités respectives. Elle est de plus le lieu de déversement d'exutoires pluviaux ainsi que du rejet de la STEU de

Cantinolle (85 000 EH), identifiés comme vecteurs potentiels de pesticides par le Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE) (Agence de l'eau Adour-Garonne, 2013)

Malgré ces fortes pressions anthropiques, la zone du champ captant du THIL est notamment dédiée à la potabilisation des eaux souterraines que la Jalle alimente pour partie. De plus, ce cours d'eau abrite de nombreuses zones de protection de la biodiversité : la réserve naturelle de Bruges, la ZNIEFF « Marais du Médoc » (Zone Naturelle d'Intérêt Ecologique, Faunistique et Floristique), ainsi que la zone Natura 2000 des Jalles (IPN, 2017). Ce cours d'eau entre dans la liste des sites concernés par l'atteinte du bon état global prévu dans le cadre de la DCE (European Community, 2000). Il est actuellement classé comme étant dans un bon état chimique tout en étant considéré comme dans un état de qualité biologique médiocre (Agence de l'eau Adour-Garonne, 2013). Toutefois l'évaluation chimique ne porte que sur un nombre restreint de substances (45 dont 25 pesticides - **directive 2000/60/CE**).

### III.1.2. Localisation des sites d'échantillonnage

La Figure 42 présente les différents sites d'échantillonnage ainsi que les dates de prélèvements. Dans le cadre des projets Micropolluants Bordeaux Métropole, RESEAU et REGARD, 7 sites d'échantillonnage ont été caractérisés. Le site **THIL** (R1), situé dans le champ captant du THIL, correspond à la démarcation entre la partie amont et la partie aval de la Jalle. Il correspond à la référence amont dans le cadre de cette étude en ce qui concerne le bras principal de la Jalle de Blanquefort.

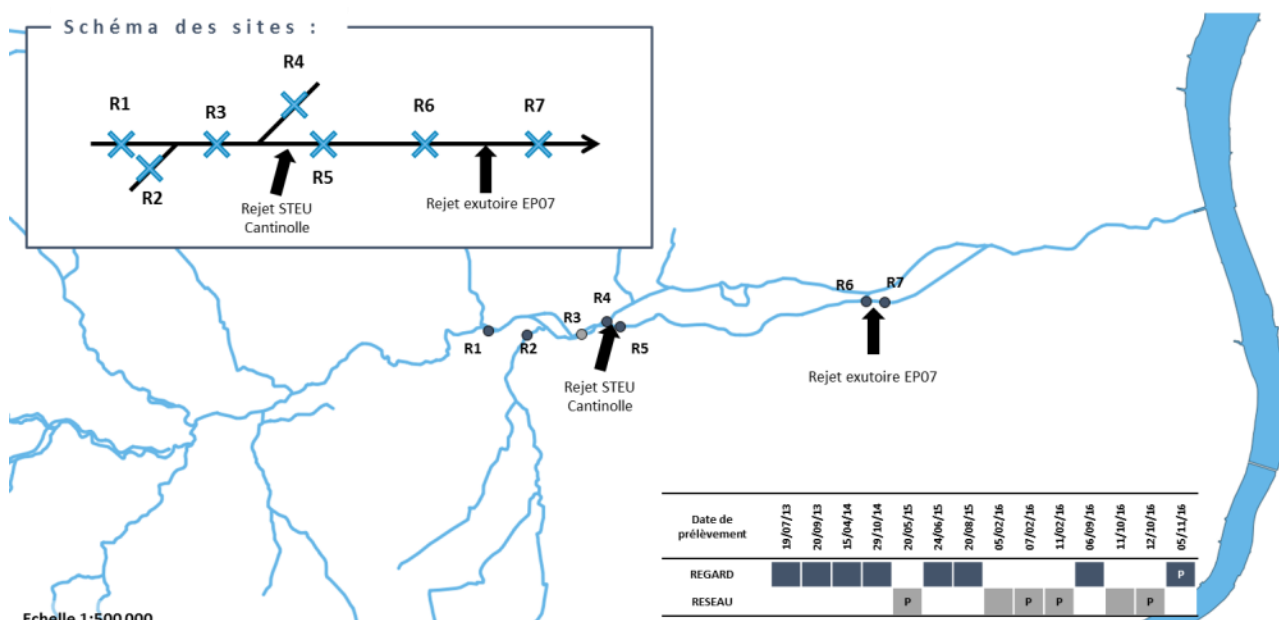
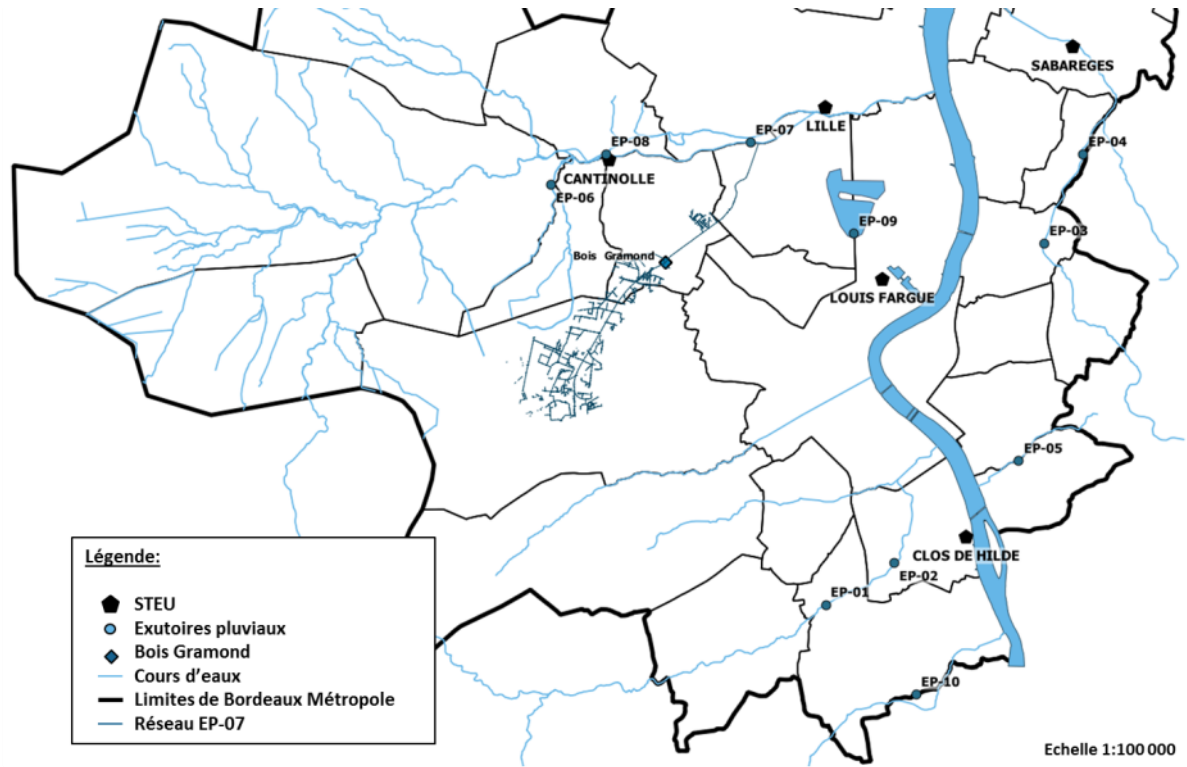


Figure 42. Localisation des sites d'échantillonnage sur la Jalle de Blanquefort et dates de prélèvements (R1 : THIL, R2 : HAILLAN, R3 : PONT, R4 : TAILLAN, R5 : STEU, R6 : ROCADE, R7 : RESERVE, P : prélèvement en temps de pluie par opposition au temps sec)





Exutoire	EP-01	EP-02	EP-03	EP-04	EP-05	EP-06	EP-07	EP-08	EP-09	EP-10
Code	EBO008	FRA002	GUA003	GUA010	JAC001	JHA001	JSA001	JTA007	LAC001	MIN001
Latitude	44°46'55,3"	44°53'16,9"	44°52'35,3"	44°54'05,4"	44°49'13,1"	44°53'12,0"	44°53'05,4"	44°53'46,1"	44°52'41,5"	44°45'42,3"
Longitude	0°34'57,8"	0°37'16,0"	0°30'37,8"	0°29'48,1"	0°30'37,8"	0°41'18,0"	0°36'59,2"	0°40'09,2"	0°34'38,9"	0°32'52,9"
Milieu récepteur	Jacotte	Jalle du Haillan	Minaou	Jalle du Taillan	Estey du Gua	Estey de Franck	Estey du Gua	Jalle du sable	Eau Bourde	Lac de Bordeaux
Surface BV (ha)	16	154	215	221	119	155	97	861	657	2087
Habitants sur le BV	7 930	6 763	10 933	2 345	151	2 950	6 619	3 105	2 277	5 634
Industries sur le BV	560	232	231	65	13	38	1 194	126	112	133
Longueur réseau (km)	71	23	24	16	2	21	84	29	29	47
Diamètre (mm)	2 000 + 1 400	1 800 + 1 800	2 200	1 000 x 2 000	800	1 600	1 600	1 600	1 200	1 000
Milieu récepteur	Jacotte	Jalle du Haillan	Minaou	Jalle du Taillan	Estey du Gua	Estey de Franck	Estey du Gua	Jalle du sable	Eau Bourde	Lac de Bordeaux

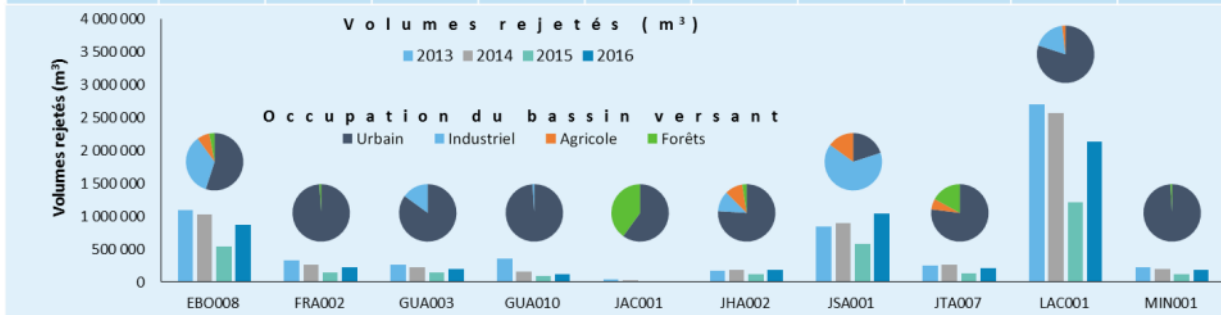


Figure 43. Localisation et caractéristiques des exutoires pluviaux échantillonnés sur le territoire de Bordeaux Métropole (Granger et al., 2016) et occupation du sols des bassins versants collectés (Imart, 2015)

Le rejet de la STEU de Cantinolle est encadré par les sites **PONT** (R3) et **STEU** (R5) afin de caractériser son impact sur les concentrations dissoutes du cours d'eau. Le site **TAILLAN** (R4) joue également un rôle de référence amont vis-à-vis de la STEU, mais se situe sur le bras nord de ce cours d'eau. Plus en aval, le rejet de l'exutoire est encadré par les sites **ROCADE** (R6) et **RESERVE** (R7) afin de contrôler, comme pour la STEU, si son rejet impacte la qualité du cours d'eau. Enfin, le site **HAILLAN** (R2) est situé sur un des affluents secondaires du cours d'eau, la Jalle du Haillan, qui traverse des zones fortement urbanisées. Ce cours d'eau temporaire est donc susceptible de présenter des profils de contamination différents des autres sites étudiés.

### ***III.1.1. Modalités de prélèvement***

Il est possible de distinguer les prélèvements réalisés en temps sec, c'est-à-dire bénéficiant d'un minimum de 5 jours sans précipitation avant les prélèvements, des prélèvements en temps de pluie effectués au moment des précipitations et dont le détail est donné Figure 42.

Les échantillonnages réalisés dans le cadre des projets micropolluants Bordeaux Métropole et REGARD sont basés sur des échantillons composites sur 24h réalisés à partir de prélèvements de 100 mL toutes les 15 min via des préleveurs automatiques (ISCO 3700 + bombonne 10L en verre) dont les tubulures en téflon sont systématiquement changées avant utilisation. Ces prélèvements ont été réalisés par le LyRE, la Société de Gestion de l'Assainissement de la Communauté urbaine de Bordeaux (SGAC), et l'entreprise privée IRH. L'échantillon composite est homogénéisé puis réparti dans des flacons en polypropylène de 500 mL préalablement nettoyés (nettoyage au détergent et rinçage acide) avant d'être acheminé au laboratoire dans des glacières afin de favoriser sa conservation ( $\approx 4^{\circ}\text{C}$ ). L'ensemble des sites concernés étaient échantillonnés le même jour.

Dans le cadre du projet RESEAU, les échantillonnages ont été réalisés par prélèvement ponctuels dans des flacons en polypropylène préalablement nettoyés (détergents et rinçage acide).

## **III.2. Les exutoires pluviaux de Bordeaux Métropole**

### ***III.2.1. Caractérisation des exutoires pluviaux***

Afin de caractériser des rejets urbains de nature pluviale, les 10 plus gros exutoires pluviaux du territoire de Bordeaux métropole en termes de débit ont été caractérisés (Figure 43). Ils sont répartis sur l'ensemble du territoire et 3 d'entre eux (EP-06, EP-07 et EP-08) se déversent par temps de pluie dans la Jalle de Blanquefort. Ces masses d'eaux ont été échantillonnées une fois en 2013, deux fois en 2014 et deux fois en 2015. Les prélèvements ont été réalisés par la SGAC et le LyRE à l'aide de préleveurs automatiques (ISCO 3700) équipés de bombonnes de 10L en verre. Les tubulures en téflon des préleveurs ont été changées systématiquement avant chaque prélèvement et les flacons lavés au détergent puis rincés à l'acide avant

utilisation. Seules les précipitations supérieures à 6 mm et faisant suite à un minimum de 5 jours de temps sec ont été échantillonnées (Tableau 15).

**Tableau 15. Dates d'échantillonnage des exutoires pluviaux de Bordeaux Métropole**

	EP-01	EP-02	EP-03	EP-04	EP-05	EP-06	EP-07	EP-08	EP-09	EP-10
<b>C1</b>	25/08/2013	07/08/2013	17/09/2013	25/08/2013	07/08/2013	25/08/2013	25/08/2013	25/08/2013	04/10/2013	25/08/2013
<b>C2</b>	25/03/2014	25/03/2014	25/03/2014	25/03/2014	25/03/2014	25/03/2014	25/03/2014	25/03/2014	25/03/2014	25/03/2014
<b>C3</b>	18/09/2014	18/09/2014	18/09/2014	18/09/2014	18/09/2014	18/09/2014	18/09/2014	18/09/2014	18/09/2014	18/09/2014
<b>C4</b>	28/10/2015	16/04/2015	16/04/2015	28/10/2015	16/04/2015	15/05/2015	15/05/2015	15/05/2015	15/05/2015	16/04/2015
<b>C5</b>	04/08/2015	22/07/2015	28/10/2015	04/08/2015	04/08/2015	04/08/2015	04/08/2015	04/08/2015	15/09/2015	22/07/2015

Le déclenchement du prélèvement était conditionné par une augmentation de la hauteur d'eau de la canalisation (5 cm) et entraînerait un prélèvement continu sur 5 minutes afin d'échantillonner les premiers effluents pluvieux, résultant d'épisodes précoces de lessivage et présentant les concentrations en contaminants les plus importantes.

### III.2.2. Site de Bois Gramond

#### III.2.2.1. Pollutogramme

Un pollutogramme a été réalisé le 13 septembre 2016 afin de caractériser l'évolution de la contamination dans un exutoire au cours d'un évènement pluvieux. Le site de Bois Grammont (44°52'07.1"N – 0°388'43.0'O) correspond à une zone de collecte en amont de l'EP-07 (Figure 43). Cette zone est plus accessible que l'exutoire en question, prérequis indispensable à l'échantillonnage ponctuel répété d'un même effluent. Ce site est en réalité un bassin de décantation des effluents pluviaux avant leur rejet dans la Jalle de Blanquefort. Les prélèvements sont réalisés en sortie du bassin de décantation.

n°prélèvement	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Heure de prélèvement	19h20	19h25	19h29	19h35	19h42	19h50	19h55	20h08	20h21	20h30	20h49	21h11	21h40	22h18	23h16
Δ temps (min)	-	5	4	6	7	8	5	13	13	9	19	22	29	38	58
Débit (m³)	549 154	587 144	608 350	1 149 686	1 845 622	1 997 700	1 197 458	2 466 942	1 550 326	763 652	1 381 861	1 718 291	2 268 004	2 138 521	2 955 641

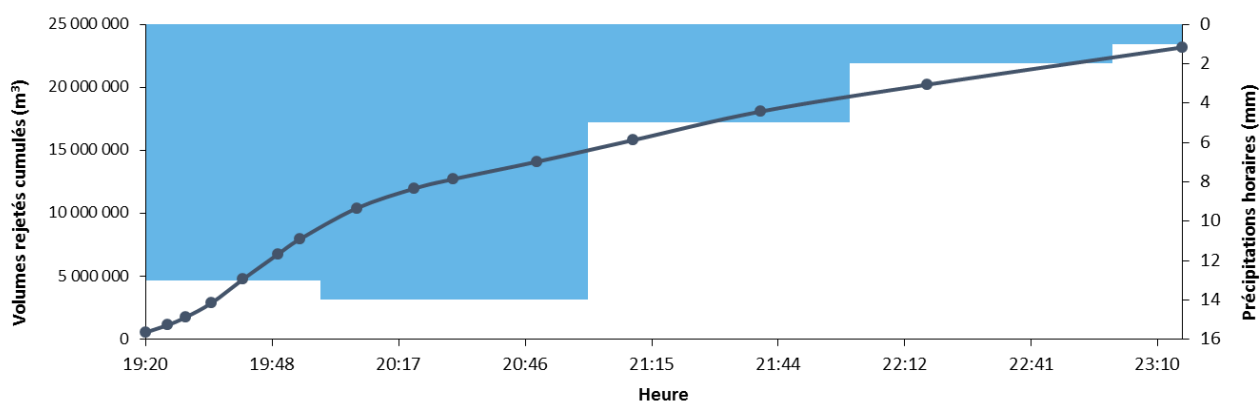


Figure 44. Modalités de prélèvement du pollutogramme sur le site de Bois Gramond, pluviométrie horaire et volumes rejetés associés

L'échantillonnage a été réalisé par le LyRE ainsi que l'équipe EPOC-TGM de l'Université de Bordeaux par prélèvement ponctuel de la masse d'eau pour des intervalles de temps croissants. Au total, 15 échantillons ont été prélevés entre 19h20 (début de la pluie) et 23h16.

### III.2.2.2. Comparaison temps sec et temps de pluie

Le site de Bois Gramond a également été suivi, à l'aide de préleveurs automatiques. L'approche se base sur la réalisation d'échantillons composites inféodés au débit de l'effluent (Tableau 16). Elle visait à caractériser les profils de contamination ainsi que les flux en substances actives transitant au sein de l'exutoire, à la fois en période de pluie, mais également en temps sec. Concernant les prélèvements en temps de pluie, le déclenchement des prélèvements était lié à une augmentation du niveau d'effluent dans la canalisation (5 cm).

Tableau 16. Dates et modalités d'échantillonnage pour le site de Bois Gramond

Date	04/12/2015	18/12/2015	03/02/2016	07/02/2016	22/05/2016	05/11/2016	13/12/2016
Conditions de prélèvement	Temps sec	Temps sec	Temps de pluie	Temps de pluie	Temps de pluie	Temps de pluie	Temps sec
Nature du prélèvement	Asservi au temps	Asservi au temps	Asservi au débit	Asservi au débit	Asservi au débit	Asservi au débit	Asservi au temps
Modalités de prélèvement	60 mL pour 6 min	60 mL pour 6 min	200 mL pour 143 m <sup>3</sup>	200 mL pour 198 m <sup>3</sup>	200 mL pour 418 m <sup>3</sup>	200 mL pour 418 m <sup>3</sup>	60 mL pour 6 min
Durée prélèvement (événement)	24h	24h	1h30	5h	10h	11h30	24h
Volume sur la durée du prélèvement (m <sup>3</sup> )	395 000	480 000	6 572 671	20 695 698	24 960 350	5 679 027	2 980 765

### III.3. Effluents urbains

Des effluents urbains ont été échantillonnés sur le territoire de Bordeaux Métropole afin de caractériser leur profil de contamination ainsi que la quantité de substances actives transitant dans le réseau d'assainissement. L'ensemble des sites de prélèvements ainsi que les dates d'échantillonnage sont disponibles Figure 45. Les différents sites ainsi que les modalités d'échantillonnage sont décrites plus en détail dans les parties suivantes.

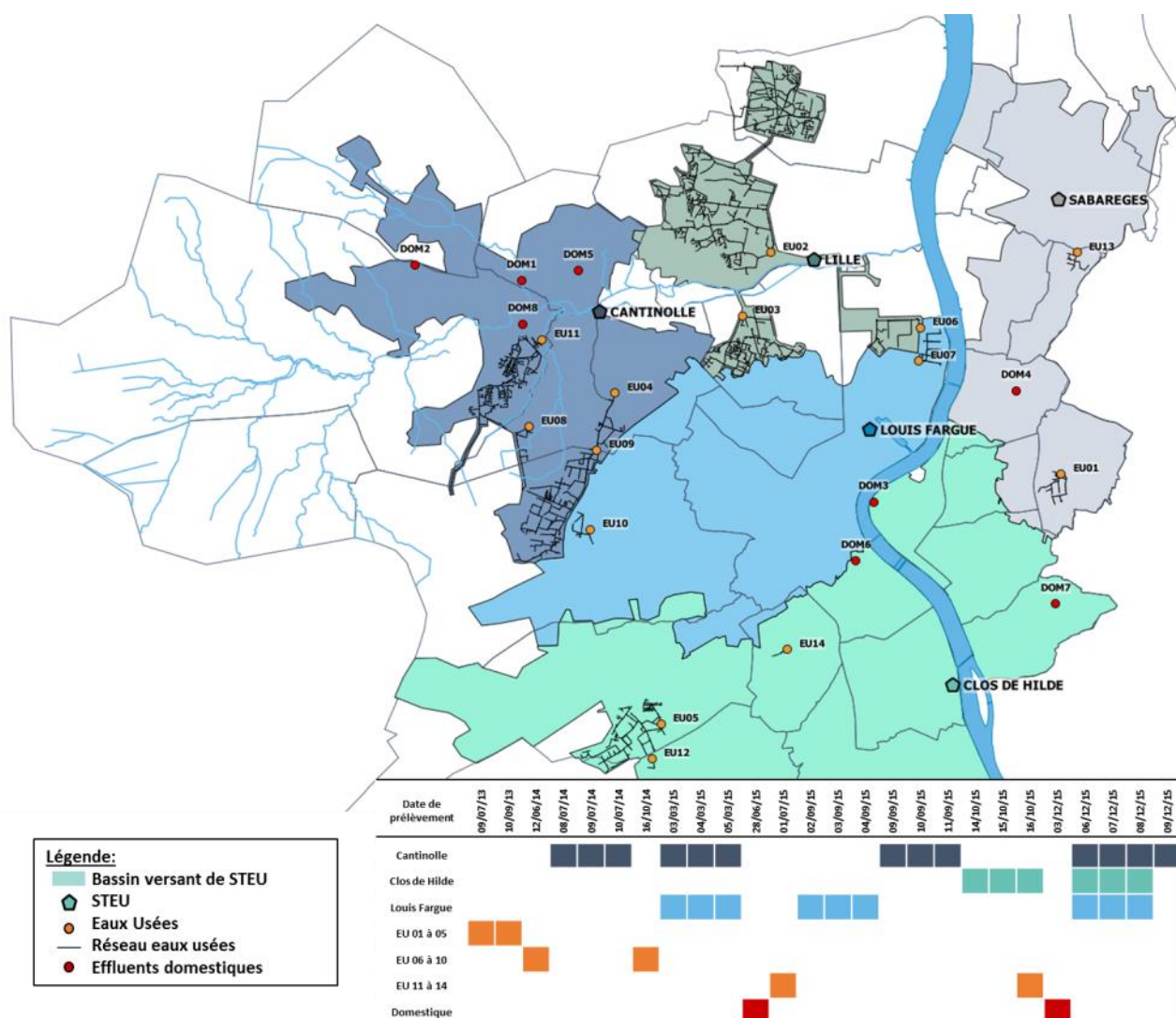


Figure 45. Localisation et modalité d'échantillonnage des prélèvements effectués sur le réseau d'assainissement de Bordeaux Métropole (EU: eaux usées, Domestique: effluents d'origine domestique) - (Granger et al., 2016)

### III.3.1. Stations de traitement des eaux usées

Le territoire de Bordeaux Métropole possède 6 STEU réparties sur l'ensemble du territoire. Dans le cadre des projets Micropolluants – Bordeaux Métropole, RESEAU et REGARD, un focus a été fait sur les deux plus importantes, Clos de Hilde et Louis Fargues, ainsi que sur celle se déversant dans la Jalle de Blanquefort : la STEU Cantinolle. Les 3 STEU sélectionnées sont équipées des mêmes procédés de traitement et sont donc inter-comparables en termes d'efficacités de traitement. Les synoptiques des différentes stations sont présentés dans les Annexe 3 (page 344 - Cantinolle), Annexe 4 (page 345 - Clos de Hilde) et Annexe 5 (page 346 - Louis Fargue).

Les échantillonnages ont été réalisés soit par l'équipe EPOC-LPTC soit par le LyRE. Il s'agissait de prélèvements asservis au débit sur 24h à raison de 60 mL tous les 60 m<sup>3</sup>, et sur 3 jours consécutifs. Cette méthodologie a été appliquée aux effluents traités, mais également aux eaux brutes (après l'étape de dégrillage).

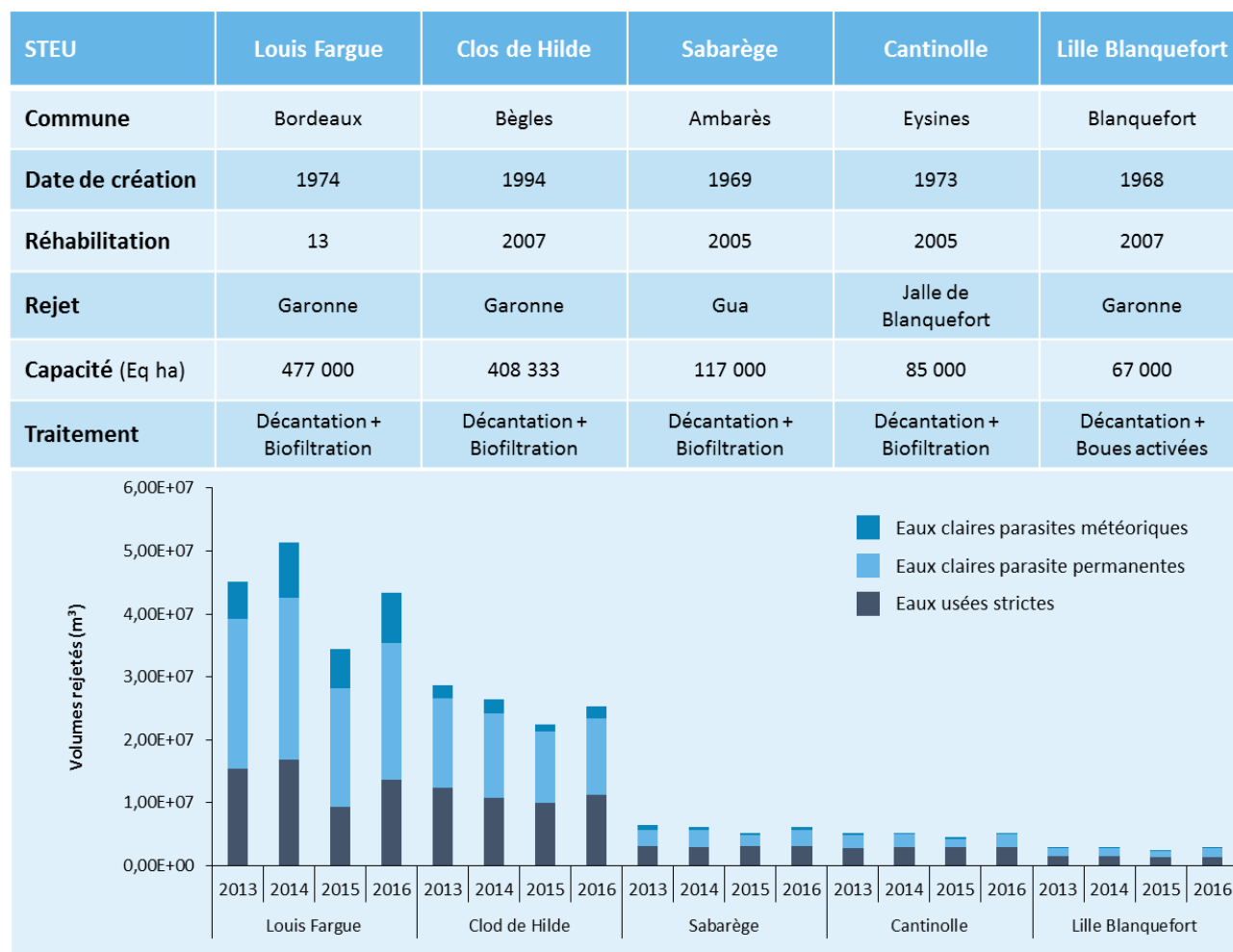


Figure 46. Caractéristiques des principales STEU de Bordeaux Métropole

### III.3.2. Eaux usées et effluents domestiques

Des nœuds du réseau d’assainissement ont été caractérisés. Il est possible de distinguer des eaux usées (EU) résultant d’un mélange d’effluents domestiques et d’effluents industriels (Tableau 17), des effluents strictement domestiques (DOM) situés en tête du réseau d’assainissement (Tableau 18). La population en lien avec les effluents échantillonnés est difficile à déterminer du fait des mouvements journaliers de population c’est pourquoi ils ne sont pas renseignés pour les EU. En revanche, il est possible de relier les échantillons DOM à une fourchette de 50 à 200 foyers.

Les échantillons DOM couvrent des typologies différentes d’échantillons selon l’ancienneté du quartier et des constructions, la proximité avec le centre urbain, le niveau de vie, et le type d’habitations. La localisation des sites, ainsi que les dates de prélèvement sont présentées Figure 45.

Concernant ces deux types d’effluents urbains, les échantillonnages ont été réalisés par la SGAC et/ou le LyRE à l’aide d’échantillonneurs automatiques ISCO 3700. Les échantillons collectés correspondent à des prélèvements moyennés sur 24h asservis au débit de l’effluent dans la canalisation (50 mL tous les 3 m<sup>3</sup> en moyenne).

**Tableau 17. Caractéristiques des sites de prélèvement concernant les eaux usées (EU) échantillonnées sur le territoire de Bordeaux Métropole**

	EU-01	EU-02	EU-03	EU-04	EU-05	EU-06	EU-07	EU-08	EU-09	EU-10	EU-11	EU-12	EU-13	EU-14
<b>STEU de rattachement</b>	Sabarège	Lille Blanquefort	Lille Blanquefort	Cantinolle	Clos de Hilde	Lille Blanquefort	Louis Fargues	Cantinolle	Cantinolle	Cantinolle	Cantinolle	Clos de Hilde	Sabarège	Clos de Hilde
<b>Détails</b>	ZI d'Artigues	ZI de Blanquefort	ZI de Bruges	ZI d'Eysines	ZI Pessac Canéjan	ZI Foire A	ZI Labarde	ZI Le Haillan	ZI Phare	ZI Vigneau	ZI Berlincan	ZI Bersol	ZI Carbon Blanc	Université de Bordeaux
<b>Commune</b>	Artigues	Blanquefort	Bruges	Eysines	Pessac	Bordeaux	Bordeaux	Le Haillan	Mérignac	Mérignac	St Médard-en-Jalle	Gradignan	Carbon Blanc	Talence
<b>Latitude</b>	44°51'27.3" N	44°54'44.8" N	44°53'41.6" N	44°52'27.1" N	44°47'21.3" N	44°53'44.5" N	44°53'05.9" N	44°51'52.7" N	44°50'58.9" N	44°50'15.7" N	44°53'10.9" N	44°46'33.5" N	44°54'45.2" N	44°48'28.9" N
<b>Longitude</b>	0°29'43.1" O	0°36'15.7" O	0°36'56.5" O	0°39'37.8" O	0°38'17.8" O	0°33'56.1" O	0°33'00.4" O	0°41'28.2" O	0°40'13.1" O	0°39'50.0" O	0°41'18.6" O	0°38'23.5" O	0°29'18.6" O	0°35'37.8" O
<b>Longueur du réseau amont (m)</b>	4 199	90 172	13 645	32 451	18 329	6 293	4 394	3 687	26 460	2 608	28 612	NC	2 095	542
<b>Surface bassin de collecte (ha)</b>	62,95	1 444,90	311,39	504,84	292,68	118,47	81,66	108,11	431,07	50,81	NC	NC	NC	NC
<b>surface de ZI (km<sup>2</sup>)</b>	0,5	2,6	0,8	1,09	3,58	0,88	0,7	1,05	4,58	0,47	NC	NC	NC	NC
<b>Nombre d'habitants</b>	134	11496	3189	1579	1187	45	18	62	1226	74	NC	NC	NC	NC
<b>Tissu agricole (%)</b>	0	19,2	23,6	11,5	0,9	28,6	2,5	8,3	9,6	0	NC	NC	NC	NC
<b>Tissu urbain (%)</b>	17,6	50,6	45,3	18,7	19,7	15,4	0	7,5	9,3	7,7	NC	NC	NC	NC
<b>Tissu industriel (%)</b>	81	24,2	31,1	67,6	78	56	91,1	71,1	80,2	92,3	NC	NC	NC	NC

**Tableau 18. Caractéristiques des sites de prélèvement concernant les eaux usées domestiques strictes (DOM) échantillonnées sur le territoire de Bordeaux Métropole**

	DOM-1	DOM-2	DOM-3	DOM-4	DOM-5	DOM-6	DOM-7	DOM-8
<b>STEU de rattachement</b>	Clos de Hilde	Cantinolle	Cantinolle	Clos de Hilde	Sabarèges	Cantinolle	Louis Fargue	Cantinolle
<b>Commune</b>	Bouliac	Taillan-Médoc	St Aubin du Médoc	Bordeaux	Lormont	Taillan-Médoc	Bordeaux	St Médard en Jalle
<b>Latitude</b>	44°49'21.5"N	44°54'02.0"N	44°55'44.9"N	44°50'51.5"N	44°52'34.9"N	44°54'14.9"N	44°50'15.1"N	44°53'27.6"N
<b>Longitude</b>	0°29'43.5" O	0°41'51.7" O	0°45'19.8" O	0°33'51.4" O	0°31'09.8" O	0°40'10.2" O	0°34'10.8" O	0°41'42.2" O
<b>Diamètres du collecteur (mm)</b>	200	200	200	200	200	200	300	200
<b>Longueur du réseau amont (m)</b>	712	727	3 430	150	476	560	150	70
<b>Type de réseau</b>	séparatif	séparatif	séparatif	séparatif	séparatif	séparatif	unitaire	séparatif
<b>Type d'habitat</b>	maison individuelle	maison individuelle	maison individuelle	semi-collectif	collectif	maison de ville	maison de ville	collectif
<b>Niveau de vie</b>	+++	++	-	++	---	+	+	---
<b>Localisation</b>	périphérie	centre-ville	périphérie	centre-ville	centre-ville	centre-ville	centre-ville	périphérie
<b>Ancienneté du quartier</b>	ancien	ancien	ancien	récent	très ancien	ancien	très ancien	très ancien

## IV. Calcul des flux en pesticides

### IV.1. Mesure des débits

La génération de flux en contaminants dans une masse d'eau nécessite la connaissance du débit de celle-ci au moment du prélèvement. Différentes méthodologies de mesure de débit ont été employées selon la masse d'eau considérée :

- La Jalle de Blanquefort est équipée de stations SIREN au niveau des sites THIL et RESERVE qui mesurent la hauteur du cours d'eau en continu ainsi que d'un limnimètre en amont du rejet de la STEU Cantinolle. Les données de débit ont été fournies par le LyRE et la SGAC (Société de Gestion de l'Assainissement de la Cub), en charge de la modélisation des débits sur les différents sites étudiés à partir des données des hauteurs d'eau disponibles.

- Les exutoires pluviaux sont équipés de sondes qui permettent d'enregistrer les variations de hauteur d'eau dans les canalisations d'eaux pluviales. L'ensemble des débits a été fourni par le LyRE et/ou la SGAC.

- Les débits des STEU sont contrôlés en permanence par les gestionnaires des stations de traitement, à la fois pour les eaux brutes et les effluents traités. Ces données ont été fournies par le LyRE et/ou la SGAC pour chacun des échantillons prélevés.

- Enfin, dans le cadre des prélèvements d'eaux brutes du réseau d'assainissement, des débitmètres à bulles ont été disposés dans les canalisations afin d'évaluer les volumes ayant transités sur la période d'échantillonnage. Les données ont été collectées et transmises par le LyRE et/ou la SGAC à l'issue de chaque campagne d'échantillonnage.

### IV.2. Calcul des flux

Il est possible de calculer un flux (F) sur la période du prélèvement en connaissant la concentration de l'échantillon (C) et le débit (Q) au moment du prélèvement (Équation 18). Cette approche, bien que représentative du prélèvement ne permet pas de calculer des flux fiables à l'année en raison de la forte variabilité de débit qui peut être enregistrée entre différentes périodes pour une même masse d'eau. Il est donc essentiel pour calculer des flux représentatifs de travailler avec le plus grand nombre d'échantillons possible, afin d'assurer la représentativité la plus importante possible en termes de concentrations, mais également de débits.

Toutefois, il est possible que l'échantillonnage d'une même masse d'eau ne soit pas représentatif en raison de l'aspect discontinu du suivi réalisé. Les exutoires pluviaux illustrent particulièrement bien ces aspects de par leur très forte variabilité intra-ouvrage à la fois en ce qui concerne les volumes rejetés, mais également les concentrations en pesticides (détaillés dans le chapitre 3 partie II, page 205). Cela peut



conduire à des surestimations ou sous-estimations de flux si les différentes données sont pondérées de la même façon, sans les recontextualiser par rapport aux volumes totaux rejetés par l'exutoire.

$$F = C \times Q$$

Équation 18.

$$F_{an} = C_{an} \times Q_{an} = \frac{\sum C_i \times Q_i}{\sum Q_i} \times Q_{an} = \frac{C_1 \times Q_1 + C_2 \times Q_2 + C_n \times Q_n}{Q_1 + Q_2 + Q_n} \times Q_{an}$$

Équation 19.

Avec :

**F** : flux (ng.j<sup>-1</sup>)  
**C** : concentration (ng.L<sup>-1</sup>)  
**Q** : débit (L.j<sup>-1</sup>)  
**F<sub>an</sub>** : flux annuel (ng.j<sup>-1</sup>)  
**C<sub>an</sub>** : concentration moyenne annuelle (ng.L<sup>-1</sup>)  
**Q<sub>an</sub>** : débit annuel (L.j<sup>-1</sup>)

Il apparait donc nécessaire de repositionner chaque prélèvement au sein d'un contexte plus global. Ainsi, il a été choisi de calculer des concentrations pondérées par le débit pour chacun des sites étudiés et de calculer un flux à l'année par croisement de celles-ci avec les débits annuels pour chacun des sites (Équation 19.), permettant de générer des flux plus représentatifs à grande échelle.

## V. Echantillonnage passif : méthodologies et performances

### V.1. Montage

Comme décrit dans le chapitre 1 de ce manuscrit les POCIS sont des outils multicouches, constitués par une phase accumulatrice Oasis® HLB maintenue entre 2 membranes semi-perméables (PES ou autre) à l'aide de deux anneaux en acier inoxydable vissés entre eux. Il est nécessaire de monter ces outils en laboratoire avant leur déploiement sur le terrain, sur la base de protocoles disponibles dans la littérature (Aminot, 2013; Belles, 2012; Belles et al., 2014a, 2014b; Cruz, 2015; Desgranges, 2015; Mazzella et al., 2010; Soulier, 2012; Wund, 2013). Les membranes semi-perméables sont nettoyées 3x15 min dans du MeOH puis mises à sécher sous hotte sur la nuit. La phase Oasis® HLB est préalablement nettoyée 3x15 min à l'aide de méthanol dans des béchers en inox, puis enrobée avec les PRC (caféine-13C, la DIA-d5, l'isoproturon-d6 et le salbutamol-d3) à l'aide d'une solution dans le DCM (dichlorométhane), dans un évaporateur rotatif, supplémenté par du DCM afin d'assurer une bonne homogénéité de contact ; la concentration nominale visée est de 10 µg.g<sup>-1</sup>. Le solvant est éliminé en chauffant à 55°C. Les dernières traces sont évaporées sous vide à 50°C. Un contrôle gravimétrique est effectué afin de vérifier l'absence de résidus de solvant.

Le montage est effectué en déposant la phase sur une membrane, recouverte de la seconde membrane, puis le tout est fixé à l'aide des anneaux en acier inoxydable. La phase est pesée afin d'assurer une bonne reproductibilité de la quantité introduite (0,200 ± 0,010 g). Les échantillonneurs sont conditionnés individuellement dans de l'aluminium, thermo-scellés dans des emballages plastiques individuels et protégés par du papier bulle. Ils sont conservés à -18°C jusqu'au moment du déploiement.

### V.2. Extraction

Suite à leur déploiement sur le terrain, les POCIS sont délicatement rincés à l'eau ultrapure et sont conservés à -18°C jusqu'à l'extraction. La première étape consiste en la mise en cartouche de la phase accumulatrice (Figure 47). Les POCIS sont décongelés à température ambiante (a), démontés (b) et ouverts en deux parties (c). Les membranes sont délicatement rincées à l'eau Vittel au-dessus d'une cartouche en verre préalablement pesée (d) afin de récolter la phase accumulatrice. La cartouche est également rincée en fin de manipulation afin de limiter les pertes de phase (e). Le fritté supérieur est repositionné sur la cartouche (e) qui est mise à sécher 1h sous vide afin d'éliminer l'humidité résiduelle. Un contrôle gravimétrique assure que le séchage de la phase est complet.

Les contaminants organiques sont élués dans des flacons récepteurs contenant les étalons internes à l'aide de 2x5 mL de MeOH, 2x5 mL d'un mélange MeOH/DCM (50/50 : v/v) puis 2x5 mL de DCM. Cette élution relativement large permet d'assurer la récupération d'une large gamme de polarité de contaminants organiques. L'extrait obtenu est évaporé à l'aide d'un RapidVap® jusqu'à la réduction du volume final à moins

de 1 mL. L'extrait est ensuite évaporé sous flux d'azote (45°C) puis transféré dans le restricteur d'un flacon d'injection avant d'être ajusté à 300 µL à l'aide de MeOH.



Figure 47. Etapes de mise en cartouches des POCIS suite à leur exposition (a : décongélation à température ambiante, b : démontage du POCIS, c : POCIS ouvert en deux parties, d : rinçage des membranes et collecte de la phase, d : rinçage de l'entonnoir et de la cartouche, e : remise en place du fritté en téflon)

Ce protocole a été appliqué dans la majorité des cas, toutefois en ce qui concerne les suivis de la Jalle de Blanquefort et du réseau d'assainissement de 2013 à 2015 dans le cadre du Plan Micropolluants – Bordeaux Métropole (partie 0, page 166), les étalons interne ont été introduits non pas dans le flacon récepteur de l'éluât, mais dans le flacon d'injection avant l'analyse.

### V.3. Performances analytiques

Les extraits sont injectés tels-quels en ce qui concerne les pesticides analysés par LC-MS/MS selon le même protocole que celui décrit dans la partie II.4.1 (page 139). Pour l'analyse des pesticides injectés en GC-MS/MS, une aliquote de chaque échantillon est réalisée, évaporée à sec sous flux d'azote, puis reprise dans le même volume d'acétate d'éthyle avant injection de 1 µL, selon la même méthode analytique que celle décrite dans la partie II.6 (page 147). Les performances analytiques sont présentées Figure 48. La justesse de quantification est généralement moins bonne et plus variable en ce qui concerne les molécules analysées par GC-MS/MS, vraisemblablement du fait du trop faible nombre d'étalons internes (n=6) compte tenu du nombre de natifs à quantifier (n=25). De même, les limites de quantification sont plus hautes en raison de la nécessité d'une dilution (facteur 2 – 3) afin de préserver le système analytique en GC-MS/MS.

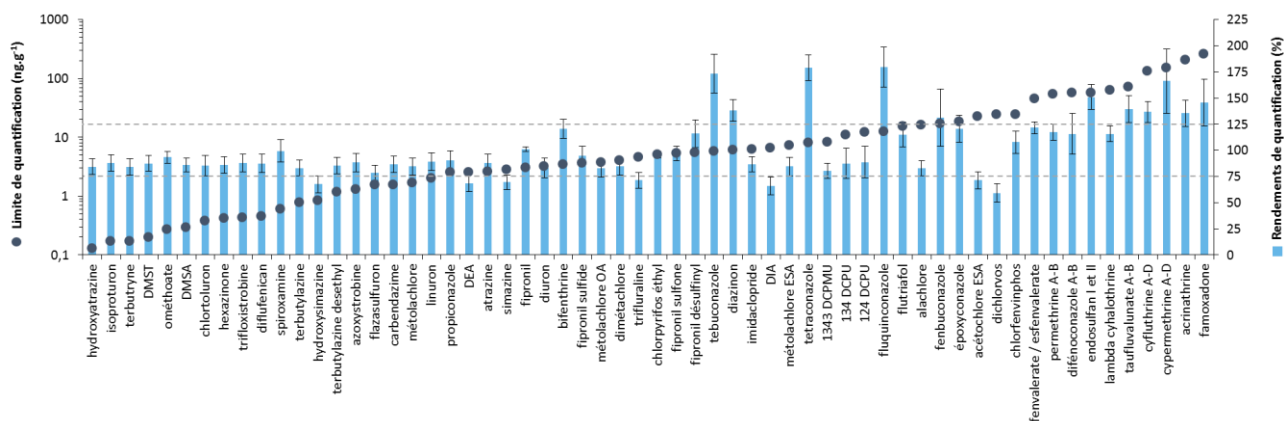


Figure 48. Limites de quantification et rendements de quantification des pesticides dans le cadre des extractions de POCIS

Les PRC sont analysés à l’aide d’une méthode spécifique. Une fraction de l’extrait final est évaporée à sec sous flux d’azote et reprise dans un volume équivalent d’eau ultrapure. Un volume de 5 µL est injecté en LC-MS/MS comme détaillé Tableau 19 et Tableau 20, exposant la méthode analytique mise en œuvre.

Tableau 19. Paramètres chromatographiques et de spectrométrie de masse pour l'analyse des PRC par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem

Chaîne HPLC	LC 1290 Infinity - Agilent Technologies
Phase mobile voie A	Eau ultrapure + 5 mM d'acétate d'ammonium + 0,1% acide acétique
Phase mobile voie B	MeOH
Colonne	Kinetex C18 1,7 µm, 100 mm, diam 2,1 mm - Phenomenex
Température de colonne	35°C
Débit	0,5 mL.min <sup>-1</sup>
Volume injecté	5 µL
Gradient	
Spectromètre de masse	6460 Triple quadripole - Agilent Technologies
Mode d'ionisation	Electrospray - positif
Température du gaz de désolvation	300°C
Débit du gaz séchant	8 mL.min <sup>-1</sup>
Température du gaz fourreau	400°C
Débit du gaz fourreau	11 mL.min <sup>-1</sup>
Pression du nébulisateur	30 psi
Tension de capillaire	2500 V
Acquisition	dynMRM

Tableau 20. Transitions et paramètres associés pour l'analyse des pesticides par LC-MS/MS (Frag. : tension du fragmenteur, CE : énergie de collision, TQ : transition de quantification, TC : transition de confirmation, RT : temps de rétention, LQ : limite de quantification analytique, Ki : facteur de réponse du natif par rapport à l'étalon interne)

Molécules	Etalon interne	Frag. (V)	T1	CE (1)	RT (min)	Ki	Recouvrement (%)	LQ (pg. inj.)	Rendement de quantification (%)	LQ protocole (ng.g <sup>-1</sup> )
caféine-C13	caféine-d9	130	196,0 -> 139,0	20	4,1	0,6 ± 0,04	93,3 ± 5,5	5,0 ± 1,8	94,8 ± 1,8	94,7 ± 12,5
caféine-d9	-	131	204,1 -> 144,1	16	4,1	-	-	-	-	-
DEA-d7	-	102	195,1 -> 146,9	17	5,4	-	-	-	-	-
DIA-d5	DEA-d7	87	179,1 -> 69	29	4,1	3,1 ± 0,1	99,7 ± 3,6	6,6 ± 3,3	98,2 ± 3,6	87,7 ± 27,6
isoproturon-d6	DEA-d7	98	213,2 -> 78,1	20	8,4	0,5 ± 0,01	102,3 ± 3,7	1,6 ± 0,8	102,9 ± 3,7	27,2 ± 13,5
salbutamol-d3	caféine-d9	100	243,0 -> 151,0	18	2,7	0,2 ± 0,01	100,4 ± 2,2	3,0 ± 1,8	97,2 ± 4,3	19,3 ± 9,4

Comme évoqué précédemment, des médicaments ont également été caractérisés dans le cadre de certaines calibrations, d'une part pour bénéficier de  $R_s$  et  $k_e$  dans l'optique de futurs suivis environnementaux, mais également afin de bénéficier de molécules aux propriétés physico-chimiques différentes de celles des pesticides dans le cadre du développement de nouveaux outils. Les méthodologies analytiques mises en œuvre ont été développées par Aminot (2013) et sont décrites en Annexe 1 (page 342) et en Annexe 2 (page 343).

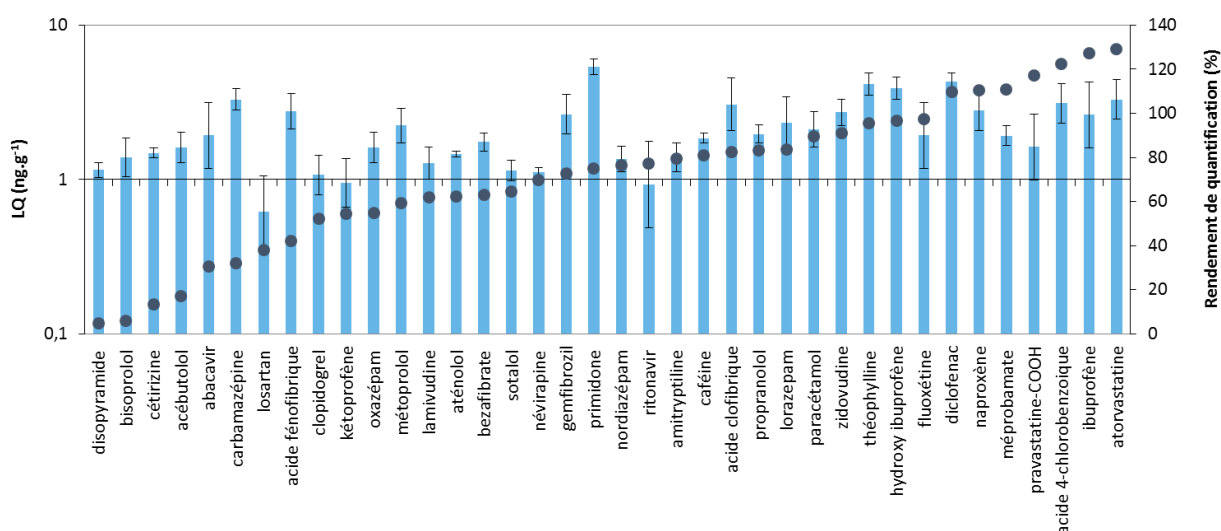


Figure 49. Limites de quantification et rendements de quantification estimés pour les médicaments dans le cadre des extractions de POCIS

Comme pour les pesticides précédemment cités, les méthodologies mises en œuvre permettent une quantification des médicaments pour des concentrations inférieures à 10 ng.g<sup>-1</sup>, et avec une justesse de quantification globalement comprise entre 80 et 120%.

#### V.4. Calcul de concentrations moyennes (TWAC)

Les POCIS permettent de calculer des concentrations moyennes sur la durée d'échantillonnage (TWAC) pour les molécules dont le  $R_s$  est connu. Comme décrit dans le premier chapitre de ce manuscrit, les concentrations en contaminants de la phase accumulatrice est liée à la concentration dissoute en fonction du  $R_s$  et du temps d'exposition (cf. Équation 5, chapitre 1, page 93).

$$C_W = \frac{C_S \times m_S}{R_{S_{th.}}} \times \frac{k_{e \text{ in-situ}}}{k_{e \text{ th.}}} \quad \text{Équation 20}$$

Avec :

$C_W$  : concentration dissoute (ng.L<sup>-1</sup>)

$C_S$  : concentration dans le POCIS (ng.g<sup>-1</sup>)

$m_S$  : masse de phase (g)

$R_{S_{th.}}$  : taux d'échantillonnage estimé par calibration (L.j<sup>-1</sup>)

$k_{e \text{ in-situ}}$  : constante d'élimination du PRC estimée sur le terrain (j<sup>-1</sup>)

$k_{e \text{ th.}}$  : constante d'élimination du PRC estimée par calibration (j<sup>-1</sup>)

Les Rs étant influencés par les conditions environnementales, la démarche PRC a été appliquée dans le cadre de ces travaux en tant que correction des concentrations dissoutes estimées, sur la base de la désorption de la caféine-13C, de la DIA-d5 et du salbutamol-d3, représentée par le  $k_e$  (cf. Équation 14, chapitre 1, page 109). Il est ainsi possible de résumer la correction à l'aide de l'Équation 20. Seul le PRC ayant désorbé entre 20 et 80% de la concentration initiale est utilisé pour la correction.



## VI. Suivis environnementaux et urbains

Les sites échantillonnés à l'aide des POCIS sont les mêmes que ceux décrits dans la partie III en ce qui concerne les effluents urbains (EU01 à EU-10). L'échantillonnage de la Jalle de Blanquefort s'est focalisé sur les sites THIL (R1), STEU (R5), ROCADE (R6) et RESERVE (R7). Les échantillonnages ont été effectués en triplicatas de POCIS (cages inox) entre 2013 et 2015, et les durées d'immersion ont été adaptées à la nature des milieux échantillonnés : entre 10 et 15 jours pour les eaux naturelles et entre 6 et 9 jours pour les eaux usées. La localisation des sites ainsi que les dates et durées de prélèvement sont décrites de façon précise par Figure 50 ci-dessous.

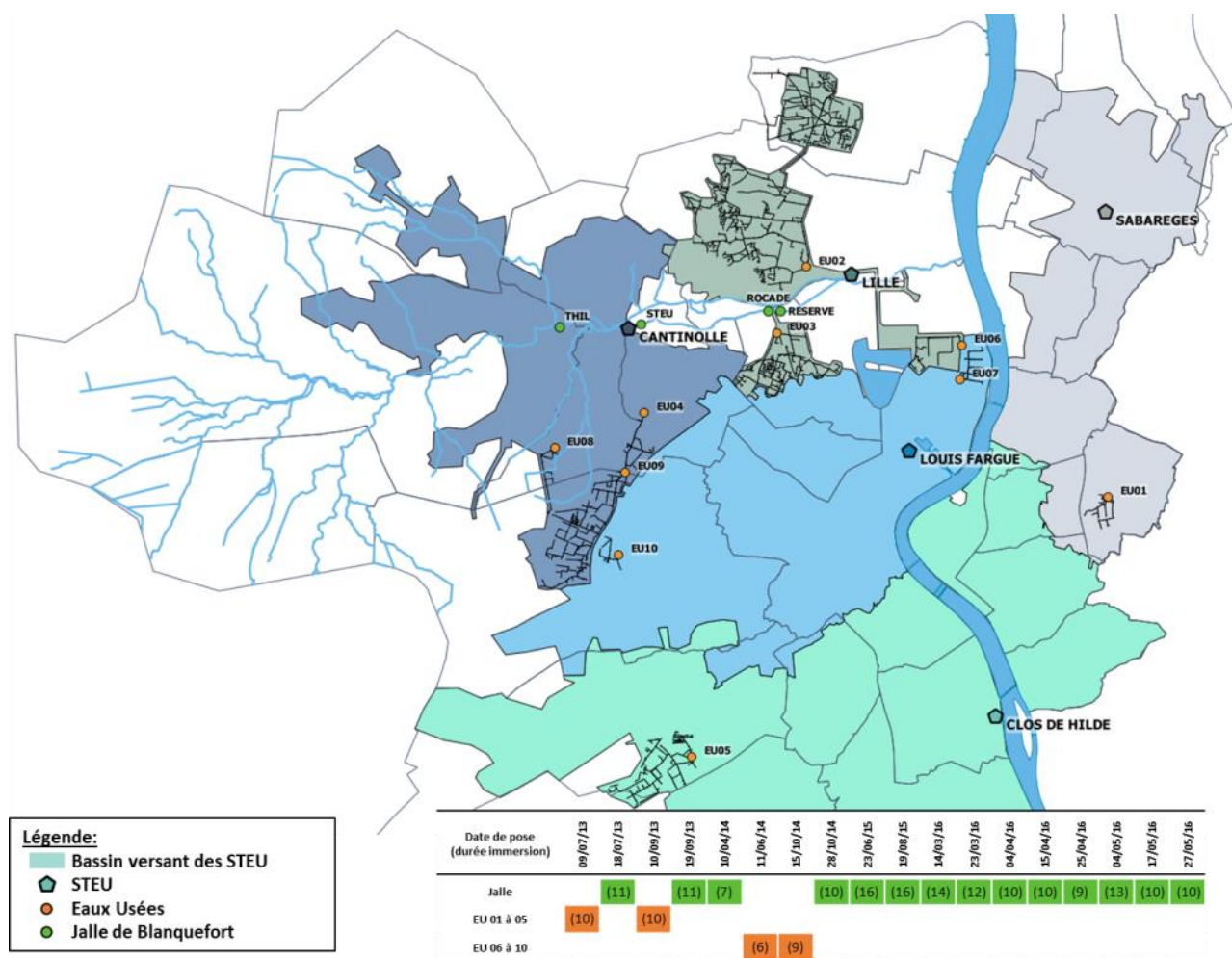


Figure 50. Localisation des sites d'échantillonnage, dates de pose des POCIS et durées d'immersions (jours) concernant les suivis environnementaux et urbains

Une campagne de suivi de plus grande importance a été réalisée du 14/03/2016 au 06/06/2016 sur la Jalle de Blanquefort afin de mettre en évidence l'intérêt du POCIS dans le cadre de l'identification des sources majoritaires en pesticides à partir d'un suivi des eaux de surface. Des duplicatas de POCIS sont immergés entre 10 et 15 jours dans le cours d'eau sur les sites THIL, STEU, ROCADE et RESERVE. Les dates et durées de prélèvement sont décrites plus en détails Figure 50. Les dopages en étalons internes étaient de 300 ng.g<sup>-1</sup> pour 50 ng.g<sup>-1</sup> en natifs, à raison de 2 échantillons artificiels et 1 blanc phase par série d'extraction.

## VII. Calibrations POCIS

### VII.1. Calibration *in-situ* sur la Jalle de Blanquefort

Les POCIS ont été calibrés *in-situ* sur le cours d'eau de référence, la Jalle de Blanquefort, afin de générer des  $R_s$  et des  $k_e$  plus représentatifs de l'environnement étudié que pour une calibration en laboratoire. Le site R6 (RESERVE) a été choisi parmi les sites principaux car il est situé en aval du rejet de la STEU Cantinolle, mais également du rejet de l'exutoire pluvial EP-07, ce qui devrait augmenter la probabilité de quantifier des molécules apportées par les effluents urbains. De plus, ce site représente l'avantage d'être relativement sécurisé ce qui présente un intérêt non négligeable au vu de l'investissement matériel nécessaire pour cette expérimentation.

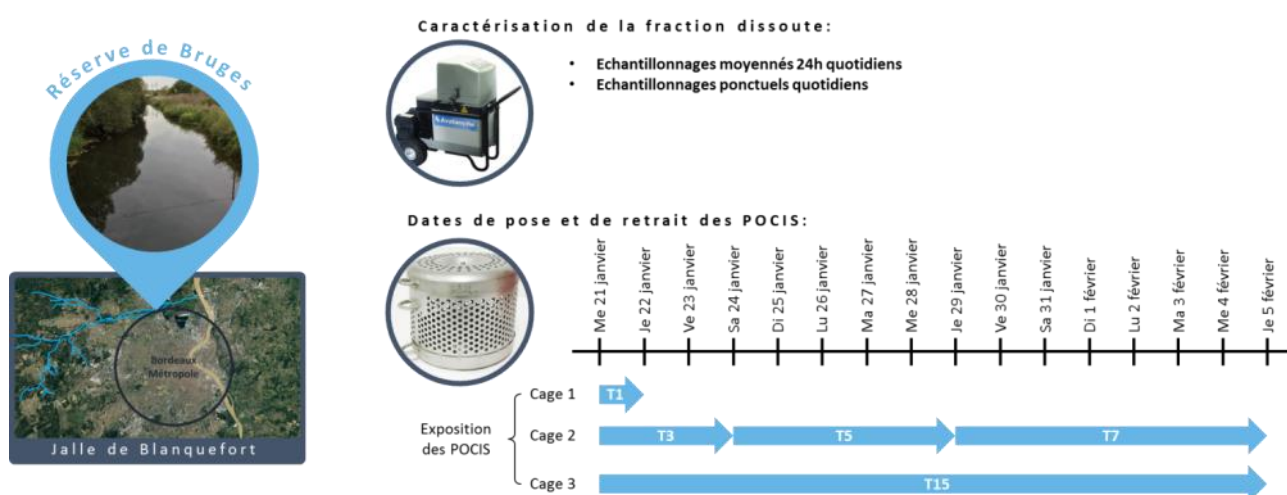


Figure 51. Plan expérimental de la calibration *in-situ* sur la Jalle de Blanquefort

Des prélèvements composites moyennés par le temps sur 24h ont été réalisés quotidiennement (60 mL toutes les 15 min, pour un total de 5,7 L réduits à 500 mL) à l'aide d'un préleveur automatisé et réfrigéré Avalanche (ISCO), équipé de flacons en polypropylène haute densité et de tuyaux de prélèvement en polypropylène. Des prélèvements ponctuels ont également été réalisés quotidiennement dans des bouteilles en polypropylène afin de pouvoir comparer les deux approches. Le pH, la température, la conductivité ont été évalués *in-situ* sur les prélèvements ponctuels à l'aide d'une sonde multi-paramètres. Les POCIS ont été immergés de façon séquentielle afin de réaliser une cinétique d'exposition de 0, 1, 3, 5, 7 et 15 jours (Figure 51).

Les eaux ont été extraites et caractérisées tel que décrit dans la section II de ce chapitre (page135). Dans les POCIS, les dopages en étalons internes étaient de 300 ng.g<sup>-1</sup> et les natifs étaient ajoutés à hauteur de 50 ng.g<sup>-1</sup> dans les échantillons artificiels, à raison de 2 échantillons artificiels, 3 T0 PRC et 1 blanc phase propre par série d'extraction.



## VII.2. Calibration *in-situ* dans les eaux brutes de la STEU de Louis Fargue

Les POCIS ont été calibrés *in-situ* dans les eaux brutes de la STEU de Louis Fargue afin de pouvoir les déployer dans le réseau d'assainissement de la métropole. La principale contrainte était de trouver un site dans le réseau d'assainissement possédant une taille suffisante pour permettre l'immersion de plusieurs cages POCIS en simultanément, et sans la présence d'objets contondants susceptibles d'endommager les POCIS. Le bassin de décantation, après l'étape de dégrillage a été identifié comme un site répondant aux besoins de cette expérimentation (Figure 52).

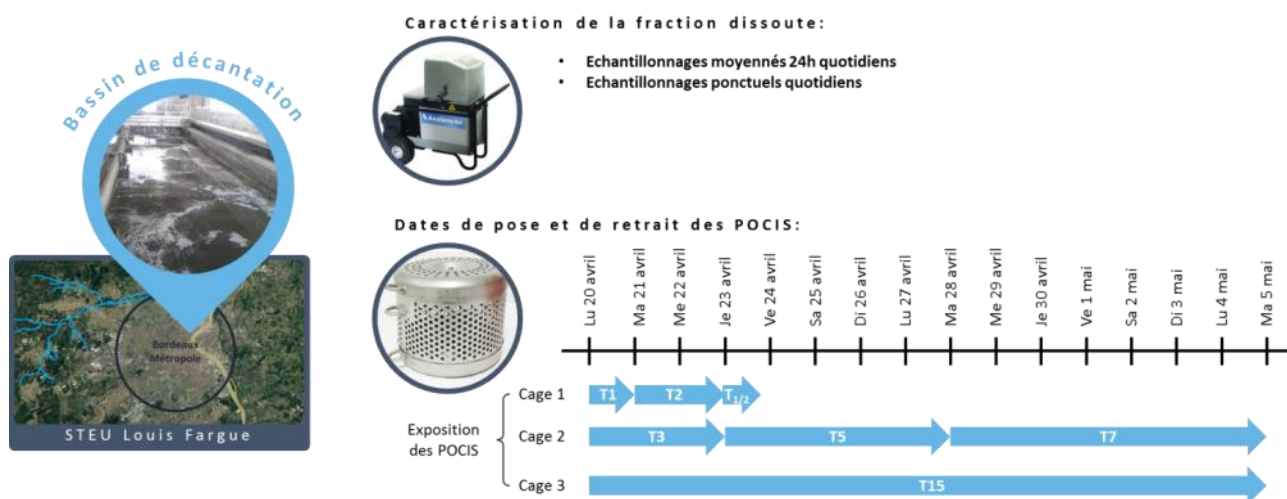


Figure 52. Plan expérimental de la calibration *in-situ* dans les eaux brutes de la STEU de Louis Fargue

Des prélèvements composites moyennés par le temps sur 24h ont été réalisés quotidiennement (60 mL toutes les 15 min, pour un total de 5,7 L réduits à 500 mL) à l'aide d'un préleveur automatisé et réfrigéré Avalanche (ISCO), équipé de flacons en polypropylène haute densité et de tuyaux de prélèvement en polypropylène. Des prélèvements ponctuels ont également été effectués quotidiennement dans des bouteilles en polypropylène afin de pouvoir comparer les deux approches. Le pH, la température, la conductivité ont été évalués *in-situ* sur les prélèvements ponctuels à l'aide d'une sonde multi-paramètres. Les POCIS ont été immergés de façon séquentielle afin de réaliser une cinétique d'exposition de 0, 1/2, 1, 2, 3, 5, 7 et 15 jours (Figure 52). La première partie de la cinétique comporte volontairement plus de temps afin de mettre en évidence des potentiels phénomènes de lag effect ou de burst effect.

Les eaux ont été extraites et caractérisées tel que décrit dans la section II de ce chapitre (page135). Dans les POCIS, les dopages en étalons internes étaient de 300 ng.g<sup>-1</sup> et les natifs étaient ajoutés à hauteur de 50 ng.g<sup>-1</sup> dans les échantillons artificiels, à raison de 2 échantillons artificiels, 3 TO PRC et 1 blanc phase propre par série d'extraction.

### VII.3. Calibration de nouveaux POCIS et calibration en laboratoire

De nouvelles versions du POCIS (mini-POCIS et POCIS T) ont été développées afin de faciliter leur immersion en réseau d'assainissement suite aux contraintes identifiées par la calibration en STEU. La Figure 54 présente les schémas de principe et les caractéristiques principales des différents outils. Davantage de détails sont disponibles dans le chapitre 4 de ce manuscrit concernant le développement de ces outils. Ils ont été calibrés en laboratoire en flux continu (50% de renouvellement par jour) dans des systèmes d'exposition indépendants en parallèle les uns des autres, afin de bénéficier de conditions expérimentales similaires (Figure 53). Ces systèmes, déjà décrits dans des travaux précédents (Aminot, 2013; Belles, 2012; Soulier, 2012; Wund, 2013), étaient constitués d'un aquarium de 30L servant à l'exposition des POCIS à une concentration nominale en pesticides de  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , sous agitation permanente (pale en inox - 80 RPM).

Le renouvellement du milieu était assuré par un apport constant en eau à l'aide d'une pompe péristaltique à partir d'un aquarium réservoir de 100 L rempli d'eau du robinet, ainsi que par l'apport continu d'une solution de contamination  $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  à l'aide d'un pousse-seringue. Suite à la surverse, les effluents sont stockés dans un aquarium tampon et épurés par une pompe à charbon actif en grains avant le rejet vers le réseau d'assainissement. La température de la pièce était maintenue constante et l'expérience a été conduite à l'obscurité afin de limiter la formation de biofilms dans les aquariums.

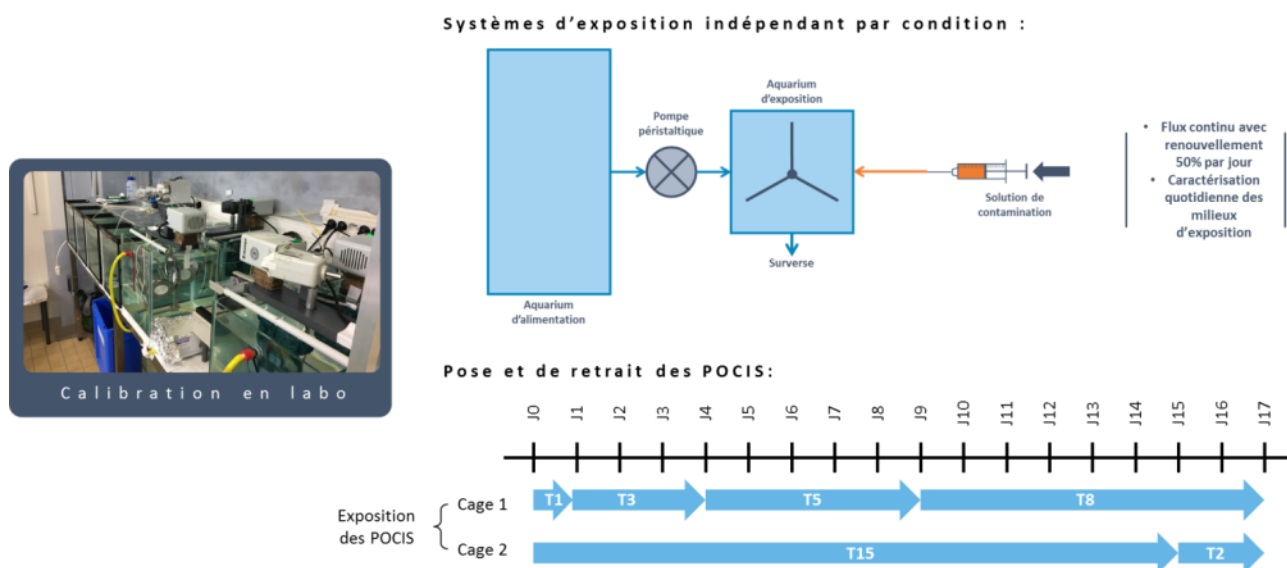
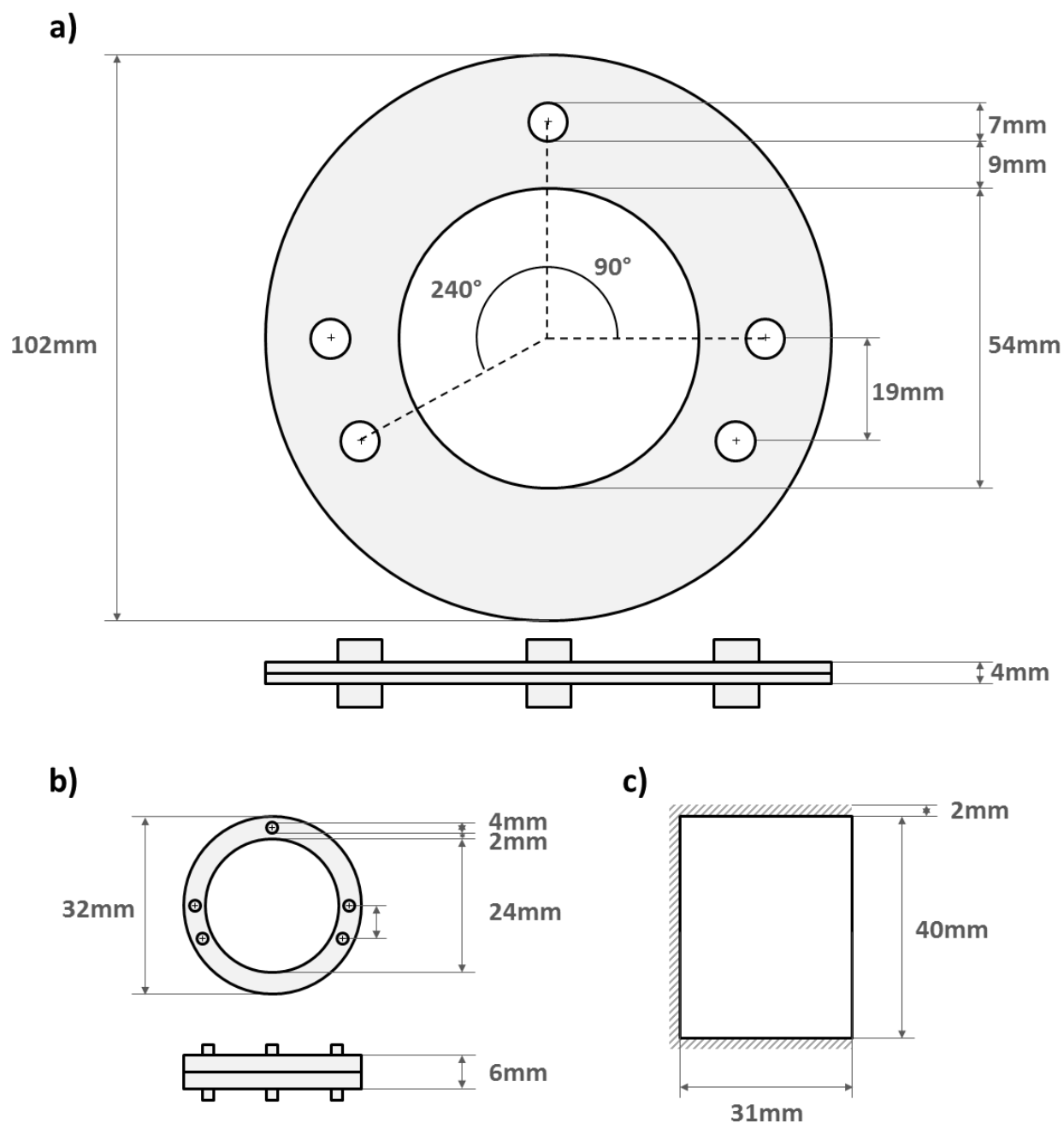


Figure 53. Plan expérimental de la calibration en laboratoire des POCIS, POCIS T et mini POCIS



**d)**

	POCIS	MINI-POCIS	POCIS-T <sup>+</sup>	POCIS-T <sup>-</sup>
Taille (cm)	10 ∅	3.5 ∅	3x4	3x4
S (cm <sup>2</sup> )	46	9	24	24
Masse (g)	200	8.2	0.55	0.55
m <sub>s</sub> (g)	0,20	0,08	0,20	0,10
Ratio S/m <sub>s</sub> (cm.g <sup>-1</sup> )	229	113	120	240

Figure 54. Représentation à l'échelle relative des POCIS (a), mini POCIS (b) et POCIS-T (c), ainsi que les caractéristiques principales des outils calibrés en laboratoire (d)

La contamination des milieux d'exposition a été contrôlée quotidiennement pour chacun des aquariums afin de s'assurer de la stabilité des concentrations dissoutes. Les POCIS ont été immergés de façon séquentielle afin de couvrir une cinétique d'exposition de 0, 1, 2, 3, 5, 8 et 15 jours. La température ( $12,8 \pm 2,1\text{C}$ ), le pH ( $8,5 \pm 0,1$ ) et la conductivité ( $806 \pm 148 \mu\text{S.cm}^{-2}$ ) ont été mesurés quotidiennement à l'aide d'une sonde multi-paramètres dans les bacs d'alimentation en eau.

Les eaux ont été extraites et caractérisées par injection directe (60 $\mu\text{L}$ ) selon les méthodologies analytiques décrites dans la section II de ce chapitre (page135), après dopage de 1 mL d'échantillon avec une solution d'étalons internes à hauteur de 1  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Pour chaque série d'extraction 2 échantillons artificiels ont été réalisés à partir d'eau du robinet (1 mL) dopée à hauteur de 1  $\mu\text{g.L}^{-1}$  en étalons internes et en natifs, en parallèle de 1 blanc protocole (eau ultrapure). Dans les POCIS, les dopages en étalons internes étaient de 5  $\mu\text{g.g}^{-1}$  et les natifs étaient ajoutés à hauteur de 1  $\mu\text{g.g}^{-1}$  dans les échantillons artificiels en adaptant la quantité de phase au type d'échantillonneur extrait. Chaque série d'extraction comprenait 2 échantillons artificiels, 3 T0 PRC et 1 blanc phase propre.

#### VII.4. Calibration de nouveaux POCIS dans les eaux brutes de la STEU de Louis Fargue et validation en réseau d'assainissement

Les POCIS, mini-POCIS et POCIS-T ont été calibrés dans les eaux brutes de la STEU de Louis Fargue afin de pouvoir comparer les cinétiques d'accumulation avec celles acquises en laboratoire et valider les performances des nouvelles versions du POCIS en réseau d'assainissement (Figure 55).



Figure 55. Plan expérimental de la calibration en STEU de Louis Fargue des POCIS et nouvelles versions du POCIS (mini-POCIS et POCIS-T)

L'ensemble des POCIS ont été immergés en triplicatas dans l'effluent dans les bassins de décantation, en aval du dégrillage. Ils ont été retirés après des périodes croissantes d'exposition afin de former une cinétique de 0, 1, 2, 3, 5, 7 et 15 jours. Des prélèvements moyennés par le temps sur 24h ont été réalisés (60 mL toutes les 15 min, pour un total de 5,7 L réduits à 500 mL) à l'aide d'un préleveur automatisé et réfrigéré Avalanche (ISCO), équipés de flacons en polypropylène haute densité et de tuyaux de prélèvement en polypropylène. La température, le pH et la conductivité ont été mesurés quotidiennement *in-situ* à l'aide d'une sonde multi-paramètres.

Les eaux ont été extraites et caractérisées tel que décrit dans la section II de ce chapitre (page135). Dans les POCIS, les dopages en étalons internes étaient de 100 ng.g<sup>-1</sup> et les natifs étaient ajoutés à hauteur de 70 ng.g<sup>-1</sup> dans les échantillons artificiels, à raison de 2 échantillons artificiels, 3 T0 PRC et 1 blanc phase propre par série d'extraction.

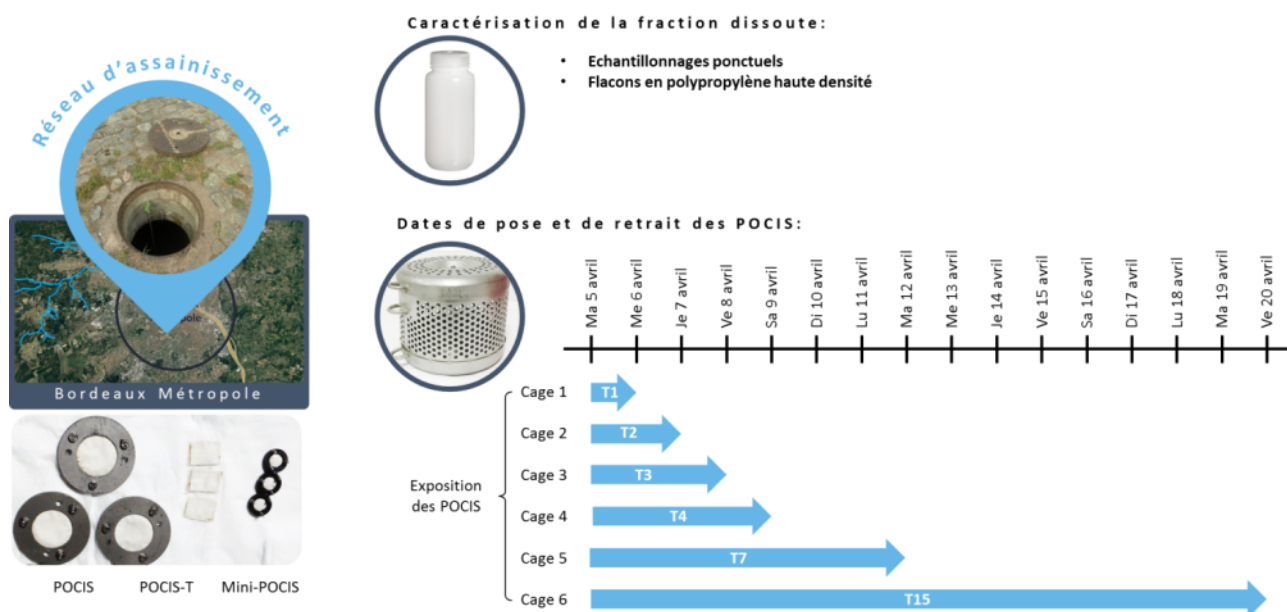


Figure 56. Plan expérimental de la validation en réseau d'assainissement des POCIS, mini-POCIS et POCIS-T

En parallèle, les échantillonneurs passifs ont été exposés dans un réseau d'assainissement afin de vérifier que les  $k_e$  et  $R_s$  générés en STEU permettent d'estimer des TWAC dans des effluents urbains plus complexes. Une cinétique équivalente à celle réalisée au cours de la calibration en STEU a été mise en place. L'ensemble des triplicatas de POCIS et nouvelles versions ont été immergés en parallèle et retirés après 0, 1, 2, 3, 4, 7 et 15 jours d'échantillonnage afin de modéliser une cinétique d'accumulation. Des prélèvements ponctuels ont été réalisés à l'aide de bouteilles en polypropylène haute densité, à partir desquels la température, le pH, la conductivité ainsi que les concentrations dissoutes en pesticides ont été mesurés quotidiennement. Les prélèvements ponctuels ont été effectués au moment de la mise en place des POCIS ainsi qu'à chaque retrait de triplicata.

Les analyses d’effluents et de POCIS ont été conduites de la même façon que dans le cadre de la calibration des nouveaux POCIS en STEU par souci de cohérence.

### VII.5. Evaluation de l’impact de la nature/porosité de la membrane semi-perméable sur l’accumulation de contaminants organiques polaires dans les POCIS

Dans le cadre d’une calibration en laboratoire les membranes en PES ont été remplacées par des membranes en nylon et en polycarbonate de même porosité (0,1 µm) afin d’évaluer l’impact de la nature des matériaux membranaire sur l’accumulation (les nouvelles membranes étant plus hydrophiles que les PES). En parallèle, des membranes en nylon de porosité 30 µm ont également été testées afin de renseigner l’influence de la porosité sur les cinétiques d’accumulation.

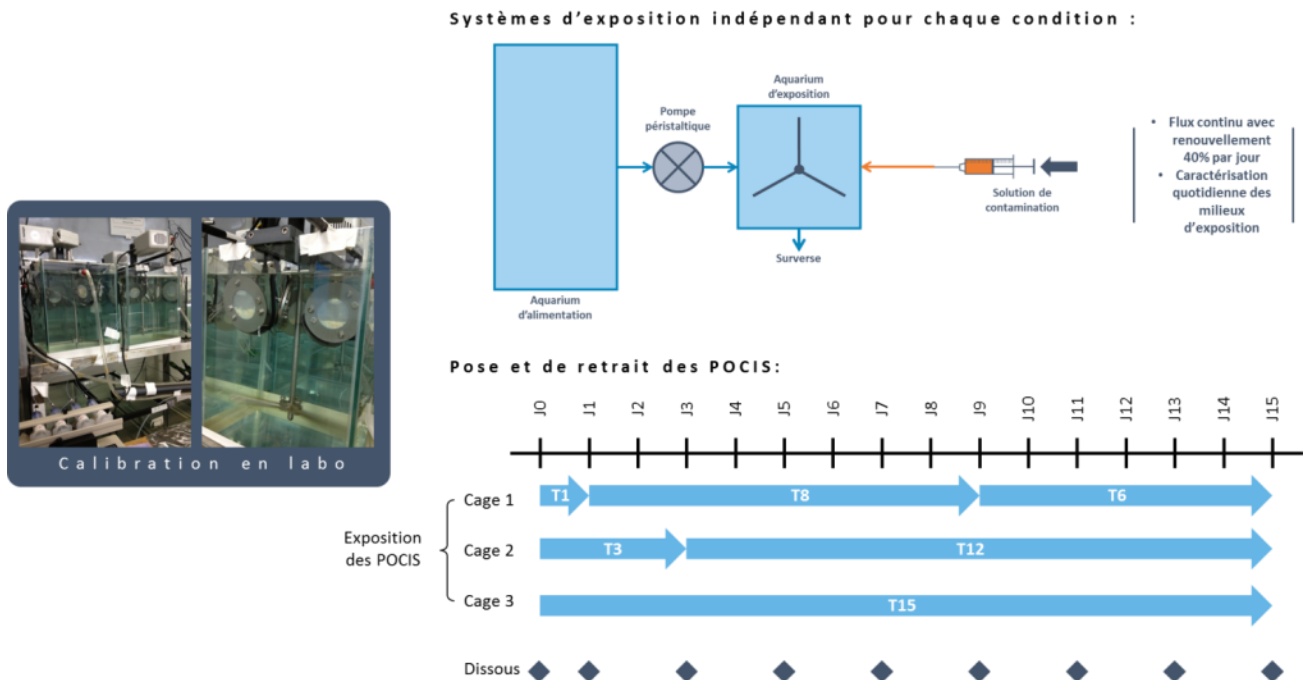


Figure 57. Plan expérimental de la calibration en laboratoire pour l’évaluation de l’impact de la nature et de la porosité des membranes semi-perméables sur les cinétiques d’accumulation

Chaque type de POCIS a été calibré en laboratoire dans un système indépendant, en flux continu (40% de renouvellement par jour) en parallèle les uns des autres afin de bénéficier de conditions expérimentales similaires. Ces systèmes étaient constitués d’un aquarium d’exposition de 30L à une concentration nominale de 1 µg.L<sup>-1</sup>, sous agitation permanente par une pale en inox (80 RPM). Le renouvellement du milieu était assuré par un apport constant en eau à l’aide d’une pompe péristaltique à partir d’un aquarium réservoir de 100 L (eau du robinet), ainsi que par l’apport continu d’une solution de contamination 1 µg.g<sup>-1</sup> à l’aide d’un pousse-seringue. Suite à la surverse, les effluents sont stockés dans un aquarium tampon et épurés par une pompe à charbon actif en grains avant le rejet vers le réseau d’assainissement. La température de la pièce était maintenue constante à 17°C et l’expérience a été conduite

à l'obscurité afin de limiter la formation de biofilms dans les aquariums. Les milieux d'exposition ont été stabilisés 4 jours avant d'exposer les échantillonneurs passifs afin de garantir une bonne stabilité des concentrations dissoutes. La phase dissoute de chacun des milieux d'exposition a été caractérisée tous les deux jours et à chaque retrait d'outil afin de vérifier la stabilité des concentrations sur toute la durée de l'expérimentation.

Les eaux ont été extraites et caractérisées par injection directe (60 $\mu$ L) selon les méthodologies analytiques décrites dans la section II de ce chapitre (page135), après dopage de 1 mL d'échantillon avec une solution d'étalons internes à hauteur de 1  $\mu$ g.L<sup>-1</sup>. Pour chaque série d'extraction 2 échantillons artificiels ont été réalisés à partir d'eau du robinet (1 mL) dopée à hauteur de 1  $\mu$ g.L<sup>-1</sup> en étalons internes et en natifs, en parallèle de 1 blanc protocole (eau ultrapure). Dans les POCIS, les dopages en étalons internes étaient de 5  $\mu$ g.g<sup>-1</sup> et les natifs étaient ajoutés à hauteur de 1  $\mu$ g.g<sup>-1</sup> dans les échantillons artificiels en adaptant la quantité de phase au type d'échantillonneur extrait. Chaque série d'extraction comprenait 2 échantillons artificiels, 3 T0 PRC et 1 blanc phase propre.







# CHAPITRE 3 : IDENTIFICATION DES SOURCES MAJORITAIRES EN PESTICIDES



## **CHAPITRE 3 : Identification des sources majoritaires en pesticides**

---

Dans le cadre du chapitre 1, il a été démontré l'intérêt d'identifier les sources en micropolluants dans un enjeu de protection des milieux aquatiques. A cette fin, des échantillonnages ont été réalisés sur le territoire de Bordeaux Métropole. Ils se focalisent sur une petite rivière péri-urbain, la Jalle de Blanquefort (qui servira de milieu aquatique de référence), mais également sur des effluents urbains avec la caractérisation des contaminations présentes dans des effluents d'exutoires pluviaux, de stations de traitement des eaux usées (STEU), ainsi que d'effluents provenant directement du réseau d'assainissement. Chaque type d'échantillon a été caractérisé indépendamment afin de définir des profils de contamination types et d'identifier des traceurs de contamination. L'ensemble des concentrations estimées pour les différents milieux sont disponibles dans les annexes. Par la même occasion la qualité du cours d'eau péri-urbain a été évaluée sur la base des molécules suivies, en lien avec leur occurrence et leur toxicité.

Dans un second temps une étude croisée a permis de comparer les apports respectifs des différents vecteurs étudiés et d'identifier les sources majoritaires. L'enjeu principal a été de relier la présence des molécules suivies à un ou plusieurs usages responsables de leur introduction vers le milieu naturel. La compréhension des mécanismes et usages responsables d'apports est utile dans des contextes de réduction de contamination à la source. Un focus sera fait sur un couple d'insecticides à usage vétérinaire qui comptent parmi les molécules les plus préoccupantes et présentent des enjeux majeurs concernant la préservation des milieux aquatiques.



## Plan du chapitre 3

<b>I. Caractérisation d'une rivière péri-urbaine .....</b>	<b>185</b>
I.1. Incidence de la méthodologie d'échantillonnage .....	185
I.2. Contamination en pesticides .....	188
I.2.1. Concentrations dissoutes .....	188
I.2.2. Profils de contamination .....	192
I.2.3. Evaluation de l'état du milieu .....	195
I.2.3.1. Potabilisation de la ressource .....	195
I.2.3.2. Considérations environnementales .....	196
I.3. Calcul de flux .....	197
I.3.1. Flux annuels .....	197
I.3.2. Impact des précipitations .....	200
<b>II. Contamination d'exutoires pluviaux en pesticides .....</b>	<b>205</b>
II.1. Pollutogramme en exutoire pluvial .....	205
II.1.1. Evolution de la contamination au cours d'un évènement pluvial .....	205
II.1.2. Impact de la méthodologie d'échantillonnage .....	208
II.2. Caractérisation des exutoires pluviaux de la Métropole Bordelaise .....	209
II.3. Apports par temps sec .....	214
<b>III. Effluents urbains : vecteurs de pesticides .....</b>	<b>216</b>
III.1. Stations de traitement des eaux usées .....	216
III.1.1. Concentrations en pesticides dans les eaux brutes et effluents traités .....	216
III.1.2. Performances de traitement des STEU de la métropole Bordelaise .....	218
III.1.3. Flux vers le milieu naturel .....	221
III.2. Eaux usées et effluents domestiques stricts .....	223
III.2.1. Concentrations dissoutes et profils de contamination .....	223
III.2.2. Identification de l'origine des pesticides dans le réseau d'assainissement .....	226
<b>IV. Hiérarchisation des sources majoritaires en pesticides .....</b>	<b>229</b>
IV.1. Identification des sources majoritaires .....	229
IV.2. Identification des traceurs de sources .....	233
<b>V. Le cas des insecticides à usage vétérinaire .....</b>	<b>237</b>
V.1. Identification des sources majoritaires .....	237
V.1.1. Concentrations dissoutes .....	237
V.1.2. Calcul de flux annuels .....	237
V.2. Investigations dans le réseau d'assainissement .....	239
V.2.1. Caractérisation des effluents urbains .....	239
V.2.2. Investigations spécifiques .....	242
V.2.2.1. Caractérisation des effluents d'un toiletteur animalier .....	242
V.2.2.2. Vérification de la possibilité de transfert indirect .....	244



## I. Caractérisation d'une rivière péri-urbaine

La Figure 58 ci-dessous repositionne la Jalle de Blanquefort au sein de la Métropole Bordelaise en ce qui concerne les ouvrages majeurs du tissu urbain (voie rapide, aéroport), mais également vis-à-vis de zones de diversité écologique à préserver (Zone Natura 2000, ZNIEFF et Réserve naturelle) et de sites d'intérêt sanitaire (zone de captage et de potabilisation de l'eau).

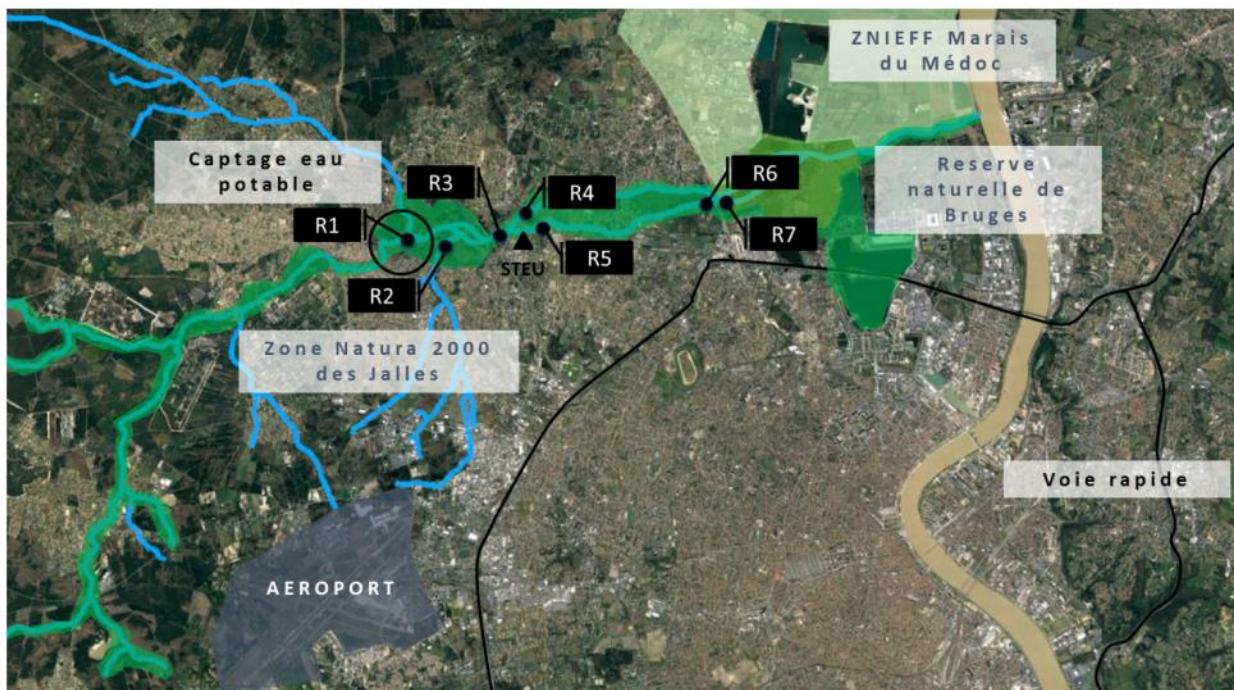


Figure 58. Cartographie de la Jalle de Blanquefort, positionnement des principaux sites d'échantillonnage et localisation des zones d'importance écologique - R1 : THIL, R2 : HAILLAN, R3 : PONT, R4 : TAILLAN, R5 : STEU, R6 : ROCADE, R7 : RESERVE

### I.1. Incidence de la méthodologie d'échantillonnage

L'échantillonnage d'une masse d'eau conditionne la qualité des concentrations estimées. Un échantillonnage ponctuel est moins contraignant en termes de logistique, temps et matériel nécessaire qu'un prélèvement moyenné sur 24h, mais il est également moins représentatif de la masse d'eau. Afin de faciliter l'échantillonnage de la Jalle de Blanquefort ces deux méthodologies ont été comparées à partir d'un suivi du cours d'eau sur 15 jours (du 21 janvier 2015 au 4 février 2015) durant lesquels des prélèvements ponctuels et moyennés ont été réalisés en parallèle au niveau du site R7-RESERVE (Figure 58). Un total de 39 pesticides ont été analysés. Un ensemble de 26 pesticides ont été quantifiés au moins une fois au cours de ce suivi. Les concentrations de chaque molécule ont été comparées pour les deux modalités de prélèvement à l'aide d'un test bilatéral de Mann-Whitney suite à un test préalable de la normalité (Shapiro-Wilks). La somme des concentrations n'est pas significativement différente entre les échantillons ponctuels et échantillons moyennés, attestant d'une bonne correspondance entre les 2 méthodologies. Le même constat peut être fait au niveau individuel pour 18 des substances recherchées (134 DCPU, 1343 DCPMU, acétochlore ESA,



atrazine, azoxystrobine, diflufénican, diuron, DMSA, DMST, fipronil, hexazinone, isoproturon, linuron, métolachlore, métolachlore ESA, métolachlore OA, propiconazole, terbuthylazine et trifloxistrobine), toutefois 8 molécules (carbendazime, diflufénican, fipronil sulfide, hydroxyatrazine, hydroxysimazine, imidaclopride, spiroxamine et terbuthryne) présentent de concentrations significativement différentes entre les deux méthodologies, en général d'un facteur  $1,3 \pm 0,5$  en faveur des échantillons moyennés 24h, et seule la terbuthylazine présente de fortes variations jusqu'à un facteur 6, probablement en raison des très faibles concentrations retrouvées dans le milieu proche des limites de quantification ( $0,4$  à  $7,2 \text{ ng.L}^{-1}$ ), augmentant la part d'incertitude sur la mesure.

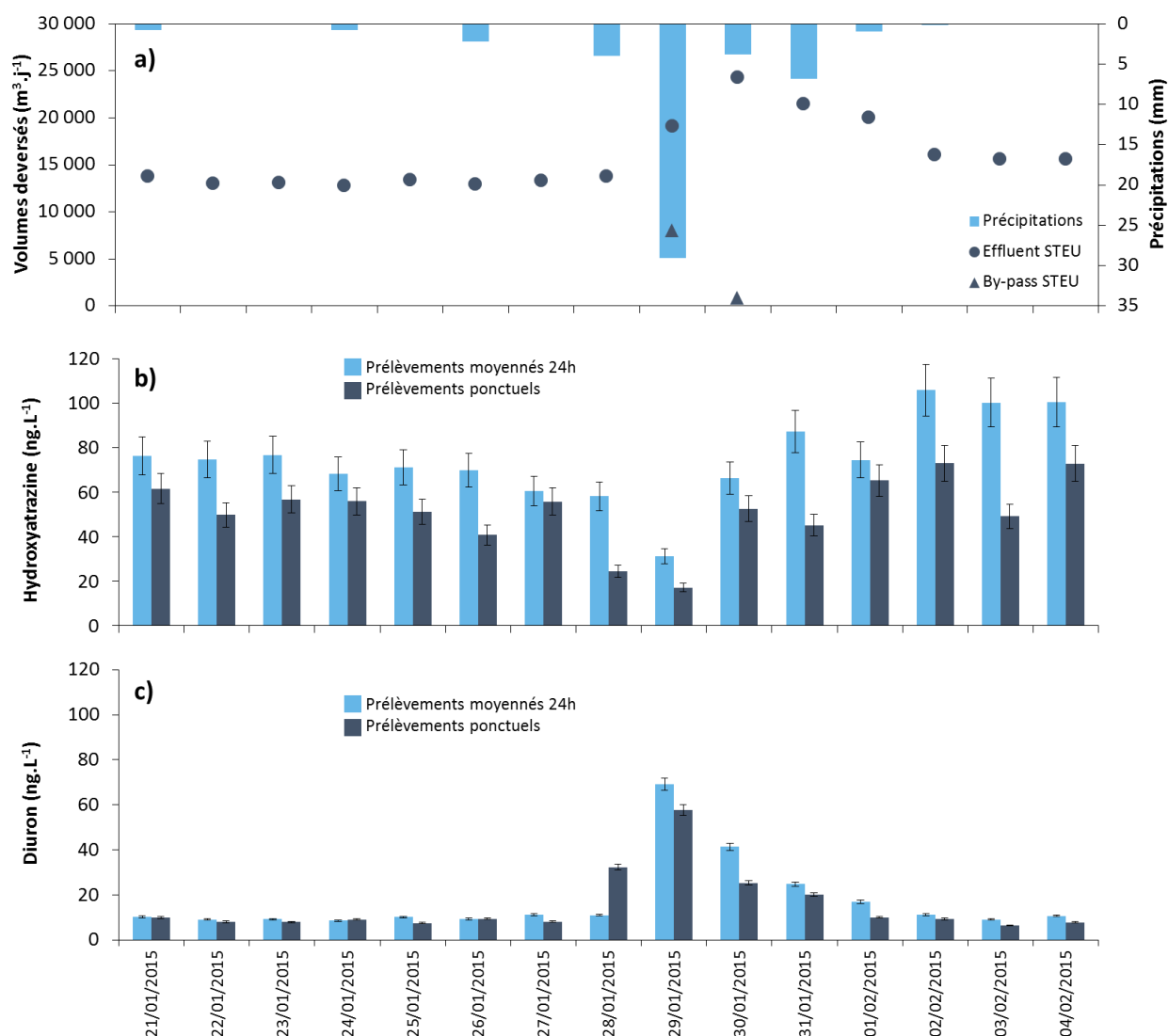


Figure 59. Concentrations dissoutes ( $\text{ng.L}^{-1}$ ) en hydroxyatrazine (b) et diuron (c) estimées à partir d'échantillonnage ponctuel et échantillonnage moyenné sur 24h, en lien avec les volumes rejetés par la STEU de Cantinolle ( $\text{m}^3.\text{j}^{-1}$ ) et les précipitations (mm) (a) - les incertitudes associées représentent les variations de rendement de quantification estimée sur les échantillons artificiels de la série

Des précipitations ont été enregistrées le 26 janvier, ainsi que du 28 janvier au 2 février. Des évènements particulièrement forts (29mm) le 29 et 30 janvier ont entraîné des déversements d'eaux usées non traitées au niveau de la STEU de Cantinolle (10 km en amont du site étudié) le 29 et le 30 janvier. Deux

cas de figure sont alors observés concernant les concentrations dissoutes : une augmentation des concentrations ou une dilution pour les autres substances.

La pertinence de l'échantillonnage est conditionnée par le nombre et la durée des pics de contamination, en comparaison de la fréquence de prélèvements (Ort et al., 2010) : plus la fréquence d'échantillonnage est élevée par rapport aux évènements de contamination, plus il est pertinent. Ainsi, la façon la plus représentative d'estimer des flux en micropolluants consiste à utiliser une approche d'échantillonnage composite en lien avec le débit, plus approprié qu'un échantillonnage moyenné basé sur le temps (Ort et al., 2010). Toutefois ce dernier se révèle pertinent si la fréquence d'échantillonnage est suffisamment élevée. Les prélèvements ponctuels sont les moins représentatifs de l'échantillon du fait de leur faible fréquence de prélèvements et l'erreur sur l'échantillonnage peut même dépasser l'erreur analytique. En revanche ils peuvent être intéressants pour avoir une vision instantanée d'une contamination.

Dans notre cas, les échantillonnages composites représentent la méthodologie la plus intégrative, susceptible d'avoir pris en compte des épisodes de contamination fugaces (Figure 59). Dans la majorité des cas, les écarts de concentrations sont relativement constants, avec une variabilité inférieure à 25% (proches de la variabilité analytique). Seuls l'atrazine (49%), le diflufénican (44%), le diuron (27%), le DMST (128%), le fipronil (37%), l'imidaclopride (30%), l'isoproturon (51%), le propiconazole (38%) présentent des variations plus importantes principalement au moment où les précipitations sont les plus intenses. Les prélèvements composites permettent une meilleure estimation des concentrations moyennes grâce à une fréquence de prélèvement élevée, alors que les prélèvements ponctuels permettent de renseigner sur les concentrations au moment de l'échantillonnage. En cela, les deux approches permettent d'avoir une vision complémentaire du milieu étudié.

Même au moment des fortes variations du milieu (28, 29 et 30 janvier), l'écart entre les deux approches est de  $1,1 \pm 0,5$  soit très proche du facteur global calculé. Cet écart peut être considéré comme acceptable compte tenu des enjeux du suivi. Ainsi, malgré des résolutions temporelles plus faibles, les prélèvements ponctuels permettent d'estimer des concentrations dissoutes relativement fiables pour la majorité des substances considérées. De plus, le cas étudié ici est relativement exceptionnel puisque entre 2014 et 2016 seuls 15% des évènements pluviaux sur la métropole Bordelaise dépassaient les 10 mm, et que sur la même période seuls 74 jours de by-pass ont été référencés (7% de fréquence de by-pass correspondant à un volume total de 440 224 m<sup>3</sup> rejetés). De ce fait, les prélèvements ponctuels ont été utilisés par la suite dans le cadre de certaines caractérisations du milieu en temps de pluie, actions demandant une réactivité difficilement atteignable à l'aide d'échantillonneurs automatisés dans le contexte de cette étude.

## I.2. Contamination en pesticides

### I.2.1. Concentrations dissoutes

Les concentrations dissoutes totales tous sites confondus sont en moyenne de  $958 \pm 573 \text{ ng.L}^{-1}$ . Elles fluctuent dans le cours d'eau avec une tendance à l'augmentation de l'amont (R1) vers l'aval (R7). Les sites R1, R3 et R4 présentent des concentrations totales similaires respectivement estimées à  $474 \pm 276 \text{ ng.L}^{-1}$ ,  $612 \pm 418 \text{ ng.L}^{-1}$ ,  $430 \pm 294 \text{ ng.L}^{-1}$ , alors que les concentrations des sites aval R5, R6 et R7 présentent des concentrations respectives plus importantes,  $864 \pm 718 \text{ ng.L}^{-1}$ ,  $895 \pm 766 \text{ ng.L}^{-1}$  et  $810 \pm 381 \text{ ng.L}^{-1}$ , associées à une plus forte variabilité en aval (Figure 60). Le détail des concentrations est disponible en Annexe 6 (page 347) pour l'ensemble des molécules étudiées et l'ensemble des sites suivis.

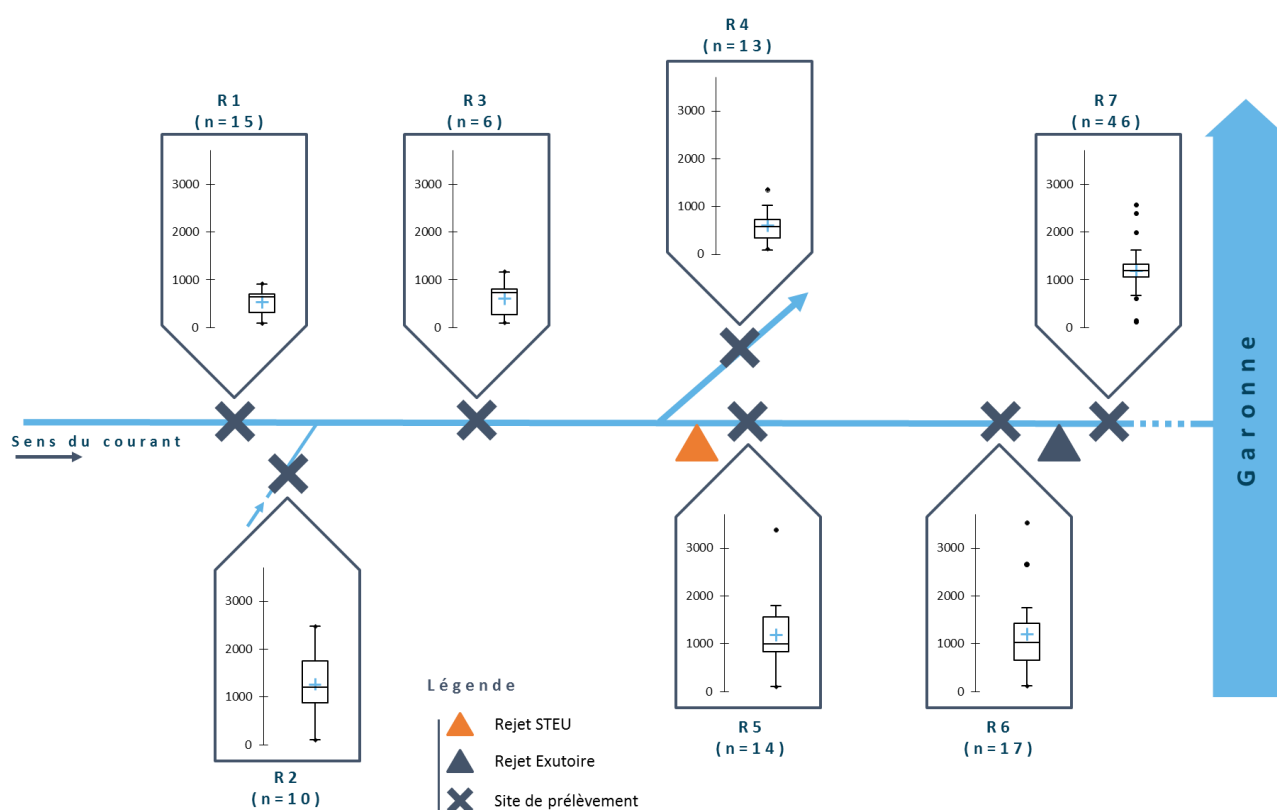


Figure 60. Concentrations totales dissoutes en pesticides pour la Jalle de Blanquefort de 2013 à 2016 (ng.L<sup>-1</sup>) - R1 : THIL, R2 : HAILLAN, R3 : PONT, R4 : TAILLAN, R5 : STEU, R6 : ROCADE, R7 : RESERVE

L'augmentation de concentrations observée entre les sites amont et aval pourrait être expliquée par le rejet de la STEU de Cantinolle qui se déverse sur le bras principal quelques mètres avant le site R5. En effet, comme discuté dans le chapitre 1 de ce manuscrit, les STEU ne sont pas dimensionnées pour l'abatement des micropolluants (Choubert et al., 2012b; Martin Ruel et al., 2011) et peuvent présenter de fortes concentrations en pesticides dans leurs effluents (Campo et al., 2013; Cruz, 2015; Köck-Schulmeyer et al., 2013; Münze et al., 2017). Cette hypothèse sera confirmée par la suite avec l'étude des STEU de la métropole Bordelaise (partie III.1 page 216). Enfin, le Haillan est un petit cours d'eau temporaire, affluent de la Jalle de Blanquefort ; des concentrations de totales de ce site sont de  $1220 \pm 768 \text{ ng.L}^{-1}$ . Le Haillan présente

des concentrations plus importantes en phytopharmaceutiques, biocides et molécules à usages mixtes que la partie amont du bras principal, pour des concentrations totales équivalentes en ce qui concerne les antiparasitaires vétérinaires et les substances interdites (Figure 61).

Les concentrations individuelles moyennes des pesticides sont cohérentes avec la littérature (Griffini et al., 1997; House et al., 1997; Planas et al., 1997; Alvarez et al., 2009; Botta et al., 2009; Loos et al., 2009; Rasmussen et al., 2011; Tapie et al., 2011; Köck-Schulmeyer et al., 2012; Campo et al., 2013; Cruz, 2015; Hladik et Kolpin, 2015), dont des exemple sont synthétisés dans le Tableau 21 ci-dessous. On note la présence de molécules employées en agriculture (métolachlore et ses métabolites, glyphosate et AMPA, diflufénican), mais également de biocides utilisés par les particuliers et certains professionnels (diuron, propiconazole, terbutryne), d'antiparasitaires à usages vétérinaires (fipronil, imidaclopride) ou de pesticides interdits (atrazine). La diversité des usages concernant les pesticides retrouvés dans la Jalle de Blanquefort est révélatrice du statut de réceptacle final des eaux naturelles vis-à-vis ces contaminants organiques. Cela confirme l'intérêt d'une évaluation du cours d'eau afin de remonter aux sources à partir du diagnostic des molécules présentes.

**Tableau 21. Comparaison des concentrations en pesticides dans la Jalle de Blanquefort (2013 -2016) avec les données disponibles dans la littérature pour les cours d'eaux (ng.L<sup>-1</sup>)**

	Suivi Jalle 2014 / 2016	Botta et al. (2009)	Loos et al. (2009)	House et al. (1997)	Köck-Schulmeyer et al. (2012)	Cruz (2015)	Campo et al. (2013)	Tapie et al. (2011)	Rasmussen et al., (2011)	Alvarez et al. (2009)	Griffini et al. (1997)	Hladik et Kolpin (2015)	Planas et al. (1997)
<b>AMPA</b>	41 - 2 200	200 - 2 000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Atrazine</b>	0,3 - 4,4	-	1 - 50	40 - 540	0,9 - 3	3 - 5	9	30	10 - 20	-	50 - 160	-	10 - 90
<b>Diflufénican</b>	0,2 - 4	-	-	-	-	1 - 40	-	-	20 - 150	-	-	-	-
<b>Diuron</b>	2 - 70	-	10 - 1 000	60 - 10 000	5 - 20	5 - 200	10 - 50	10	-	-	-	-	-
<b>Fipronil</b>	0,5 - 8	-	-	-	-	1 - 30	-	-	40 - 300	-	-	-	-
<b>Glyphosate</b>	10 - 800	100 - 1 000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Imidaclopride</b>	2 - 40	-	-	-	-	3 - 30	3	-	-	-	-	3 - 140	-
<b>Métolachlore</b>	0,2 - 126	-	-	-	2 - 10	20	2 - 1 000	-	10 - 50	1 - 100	40 - 4 000	-	10 - 80
<b>Métolachlore ESA</b>	9 - 470	-	-	-	-	10 - 20	36 - 310	-	-	-	-	-	-
<b>Métolachlore OA</b>	9 - 600	-	-	-	-	10 - 40	130	-	-	-	-	-	-
<b>Propiconazole</b>	2 - 80	-	-	-	-	5 - 45	2 - 50	-	40 - 270	-	-	-	-
<b>Terbutryne</b>	0,2 - 7,2	-	-	60 - 190	-	3 - 10	-	-	-	-	-	-	-

Les herbicides sont la classe la plus représentée avec des concentrations 1000 fois supérieures aux insecticides ou aux fongicides (Figure 61), en lien avec le nombre de molécules recherchées (respectivement 24, 5 et 7 molécules) mais également du fait d'usages plus importants par rapport aux autres classes.

Concernant les usages, les phytopharmaceutiques (10-2 000 ng.L<sup>-1</sup>) marquent particulièrement le cours d'eau. Le glyphosate (herbicide utilisé en agriculture, par les particuliers et par certains professionnels) ainsi que son produit de dégradation, l'AMPA, sont par exemple systématiquement quantifiés sur la Jalle de

Blanquefort à des concentrations moyennes respectives de  $350 \pm 332 \text{ ng.L}^{-1}$  et  $104 \pm 129 \text{ ng.L}^{-1}$ . De même, les produits de transformation du métolachlore (herbicide fréquemment utilisé en maïsiculture) : le métolachlore ESA ainsi que le métolachlore OA, sont respectivement quantifiés à des concentrations de  $162 \pm 135 \text{ ng.L}^{-1}$  et  $211 \pm 168 \text{ ng.L}^{-1}$  sur le bras principal. Des concentrations plus importantes sont observées autour des périodes de traitement (avril – juin) à la fois pour le métolachlore mais également pour les produits de dégradation ce qui attesterait d'une source majoritairement agricole pour ce groupe de substances.

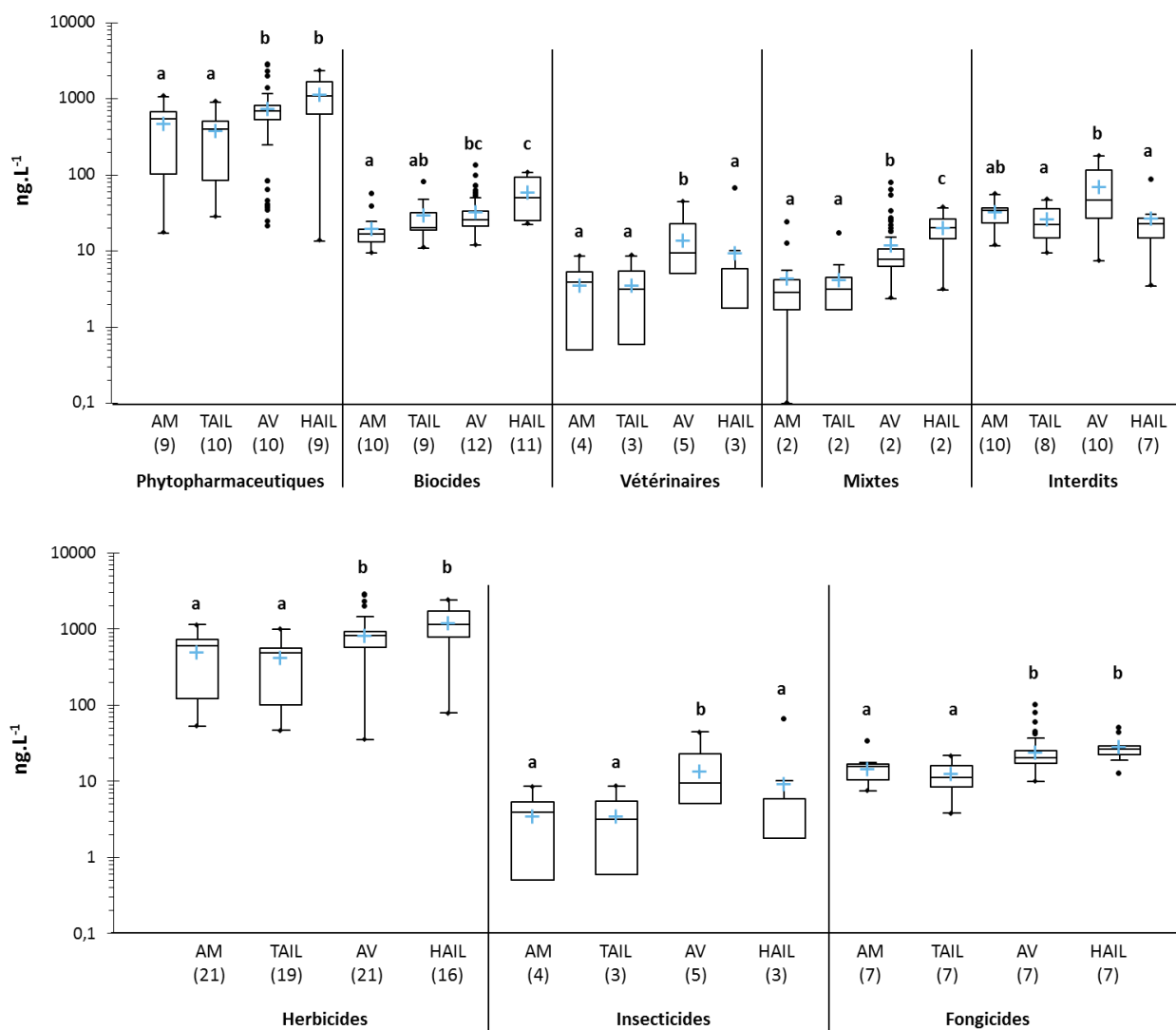


Figure 61. Concentrations dissoutes en pesticides dans la Jalle de Blanquefort ( $\text{ng.L}^{-1}$ ) en amont (AM ;  $n=21$ ) et aval (AV ;  $n=77$ ) du rejet de la STEU, ainsi que pour les site R2 sur le bras Haillan (HAIL ;  $n=10$ ) et R4 sur le bras Taillan (TAIL ;  $n=13$ ), en lien avec le nombre maximal de molécules détectées ( $n_{\text{max}}$ ) – classification en fonction des usages et des organismes ciblés ; niveaux de significativité déterminés à partir d'un test de Kruskal Wallis ( $\alpha : 0,05$ ) suite au test de la normalité via un test de Shapiro-Wilk avec correction de Befferoni

Les biocides présentent des concentrations 10 fois inférieures à celle des phytopharmaceutiques ( $10\text{-}100 \text{ ng.L}^{-1}$ ). La carbendazime ( $4,8 \pm 3,1 \text{ ng.L}^{-1}$ ), le diuron ( $11,3 \pm 10,9 \text{ ng.L}^{-1}$ ) et la terbutryne ( $3,3 \pm 2,2 \text{ ng.L}^{-1}$ ) font partie des molécules les plus fréquemment quantifiées. Les concentrations en biocides sont

significativement supérieures en aval du rejet de la STEU par rapport à l'amont, tout en présentant une variabilité plus faible comparativement aux autres usages ; cela semble traduire des apports constants, cohérents avec l'hypothèse d'une introduction de ces substances via le rejet de la STEU (Bollmann et al., 2014a; Cruz, 2015). En effet, ces biocides peuvent tous les trois être employés dans le cadre de la protection des matériaux de construction (biocides TP10) et de peintures (biocides TP7) ; ils sont donc susceptibles de rejoindre le réseau d'assainissement par la présence de sections unitaires (lessivages) ou d'apports directs (nettoyage de matériel contaminé).

Deux substances sont potentiellement employées à la fois en tant que biocides et phytopharmaceutiques (usages mixtes) : l'azoxystrobine ( $0,9 \pm 0,7 \text{ ng.L}^{-1}$ ) et le propiconazole ( $9,5 \pm 11,7 \text{ ng.L}^{-1}$ ), pour des concentrations moyennes 50 fois plus faibles que celle des molécules à usage phytopharmaceutiques ( $0,1\text{-}50 \text{ ng.L}^{-1}$ ). Toutefois, bien que présentant les concentrations les plus faibles parmi l'ensemble des usages étudiés, il est possible de noter que, tout comme les biocides les concentrations au cours du suivi sont peu variables en comparaison des phytopharmaceutiques, tout en présentant une augmentation significative entre l'amont et l'aval du rejet de STEU (Figure 61). Cette observation tendrait à identifier l'usage biocide de ces deux molécules comme étant prépondérant sur l'usage phytopharmaceutique pour lequel les périodes d'applications devraient entraîner des fluctuations de concentrations. Toutefois, la faible fréquence d'échantillonnage dans le milieu ne permet peut être pas d'intégrer les pics de contamination aux périodes de traitement (du printemps jusqu'en octobre pour les deux substances actives).

Les antiparasitaires vétérinaires font également partie des molécules les moins concentrées ( $1\text{-}10 \text{ ng.L}^{-1}$ ). Dans le cadre de cette étude, cette catégorie d'usages regroupe le fipronil et certains de ses produits de transformation (fipronil désulfinyl, fipronil sulfide et fipronil sulfone), ainsi que l'imidaclopride. Les deux substances actives sont principalement utilisées dans le cadre du traitement des puces et tiques chez les animaux domestiques, bien qu'un usage biocide plus minoritaire en tant qu'insecticide d'appoint existe également (anti-fourmis, anti-termite, anti-blattes). Les concentrations retrouvées sont respectivement de  $2,6 \pm 2,0 \text{ ng.L}^{-1}$  et  $9,8 \pm 8,4 \text{ ng.L}^{-1}$  pour le fipronil et l'imidaclopride sur le bras principal de la Jalle de Blanquefort. Une nouvelle fois, les concentrations sont relativement constantes comparées aux phytopharmaceutiques ce qui semble indiquer un apport stable et continu. A l'instar des biocides, l'augmentation significative de concentration en aval du rejet de la STEU renforce l'hypothèse d'un apport via les effluents urbains comme cela a pu être mis en évidence dans certaines études (Sadaria et al., 2017).

Le terme de « substances interdites » regroupe ici les molécules anciennement utilisées en tant que biocides ou phytopharmaceutiques pour lesquelles plus aucune autorisation de mise sur le marché n'est acceptée en France. Les triazines sont d'anciens herbicides interdits depuis 2004 en Europe en raison de leur persistance dans une optique de protection des ressources souterraines en eau. L'atrazine est une molécule

emblématique de cette famille chimique, fréquemment retrouvées dans les cours d'eau européens (Loos et al., 2013). La Jalle de Blanquefort ne fait pas exception et présente une contamination de  $1,2 \pm 0,8 \text{ ng.L}^{-1}$ , associée à son produit de transformation dans les sols : l'hydroxyatrazine (Armstrong et al., 1967; Radosevich et al., 1995), retrouvée à  $29,4 \pm 25,8 \text{ ng.L}^{-1}$ . De même l'acétochlore ESA, quantifié à des concentrations moyennes de  $26,6 \pm 18,3 \text{ ng.L}^{-1}$ , est un des produits de transformation de l'herbicide acétochlore interdit depuis 2011 dans l'ensemble de l'Union Européenne en raison de son écotoxicité (Bottin et al., 2017). Bien que ces substances ne soient plus utilisées, les concentrations retrouvées dans le cours d'eau vont de  $1 \text{ ng.L}^{-1}$  à plus de  $200 \text{ ng.L}^{-1}$ . Leur présence peut s'expliquer par des usages frauduleux ou encore par le lessivage de sols agricoles ou de surfaces contaminées par d'anciens usages (Guibal et al., 2017). Cette dernière hypothèse semble être confirmée par les faibles concentrations en substances actives en comparaison des concentrations en produits de transformation, ce qui semble indiquer une application relativement ancienne au vu de la forte rémanence des molécules mères (majoritairement triazines).

De façon générale, les concentrations en pesticides en amont du rejet de la STEU sont systématiquement et significativement inférieures à celle des sites situés en aval du rejet pour toutes les classes et tous les usages (Figure 61) sauf en ce qui concerne les pesticides interdits. L'augmentation observée est davantage due à une augmentation des concentrations des substances déjà présentes dans le cours d'eau qu'à l'apport de nouvelles substances. En effet seuls le 124 DCPU ( $9,8 \pm 3,6 \text{ ng.L}^{-1}$ ), le 134 DCPU ( $4,9 \pm 4,2 \text{ ng.L}^{-1}$ ), ainsi que le fipronil désulfinyl ( $0,3 \pm 0,4 \text{ ng.L}^{-1}$ ) n'étaient pas quantifiés en amont du rejet de STEU et le sont en aval de celui-ci, alors que les concentrations en biocides, en antiparasitaires vétérinaires et en molécules à usages mixtes augmentent après ce dernier (respectivement d'un facteur 2,4 - 2,6 - 3,2) ; les concentrations en phytopharmaceutiques et molécules interdites sont en revanche relativement stables avec un facteur moyen d'augmentation de 1,6. Les STEU sont identifiées comme des vecteurs potentiels de pesticides du fait de mauvaises performances dans l'abattement des micropolluants en général et des pesticides en particulier (Choubert et al., 2011b; Cruz, 2015; Köck-Schulmeyer et al., 2013; Martin Ruel et al., 2011; Ollers et al., 2001), ce qui pourrait expliquer cette tendance. Cela est particulièrement visible pour les biocides et les antiparasitaires vétérinaires. Bien que les concentrations soient du même ordre de grandeur que celles observées dans le bras principal de la Jalle, le bras du Haillan présente un profil de contamination spécifique (Figure 62).

### ***1.2.2. Profils de contamination***

Les molécules majoritaires sur le bras principal quel que soit leur positionnement par rapport au rejet de la STEU sont : l'AMPA ( $35 \pm 21\%$ ), le métolachlore OA ( $29 \pm 15\%$ ), le métolachlore ESA ( $12 \pm 13\%$ ) et le glyphosate ( $11 \pm 7\%$ ) ; ils expliquent à eux seuls  $76 \pm 18\%$  de la contamination en pesticides. Le glyphosate est actuellement l'herbicide le plus utilisé au monde ainsi que sur le bassin versant Adour Garonne (Agence

de l'eau Adour-Garonne, 2012), tant par les particuliers que par les professionnels de l'agriculture. De même, le métolachlore est le second herbicide le plus utilisé dans la région Aquitaine en agriculture (Agence de l'eau Adour-Garonne, 2012). Il est susceptible d'être dégradé dans les sols en métolachlore ESA et métolachlore OA (Phillips et al., 1999), plus mobiles, apportés de façon diffuse vers les eaux de surface. Les apports proviennent très probablement des zones maraichères et de la maïsiculture plus en amont sur le cours d'eau expliquant la relative constance des concentrations retrouvées entre les différents sites pour une même campagne d'échantillonnage.

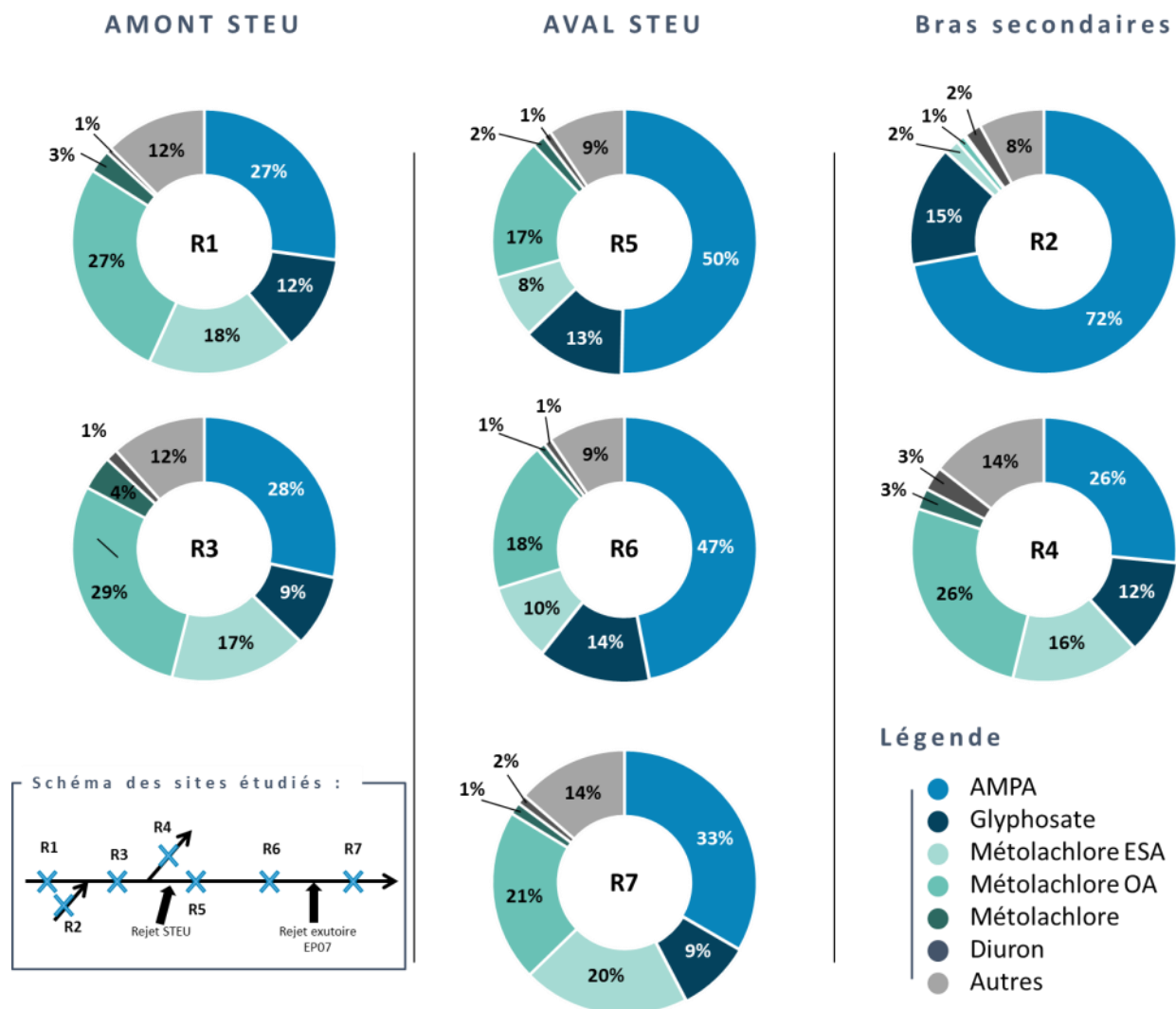


Figure 62. Concentrations relatives des pesticides majoritaires aux différents sites d'échantillonnage dans la Jalle de Blanquefort (R1 : THIL, R2, HAILLAN, R3 : PONT, R4 : TAILLAN, R5 : STEU, R6 : ROCADE, R7 : RESERVE)

Parmi les molécules les plus représentées on note également la présence de diuron, un biocide utilisé dans la protection des matériaux de construction. Il a été mis en évidence que cette molécule peut être apportée par le lessivage de surfaces traitées exposées aux précipitations (Bollmann et al., 2014b; Rippy et al., 2017). Bien que les STEU soient identifiées comme vecteur potentiels de diuron (Campo et al., 2013; Cruz, 2015; Köck-Schulmeyer et al., 2013), les concentrations estimées sont stables entre l'amont ( $10 \pm 12 \text{ ng.L}^{-1}$ )



et l'aval ( $13 \pm 11 \text{ ng.L}^{-1}$ ) du point de rejet de la STEU Cantinolle ; cela traduit un apport plus important en amont du système étudié en comparaison du rejet de STEU, probablement en lien avec les nombreux exutoires pluviaux se déversant dans la Jalle de Blanquefort. Certains exutoires rejettent même en temps sec et sont susceptibles d'apporter de façon continue des pesticides vers le milieu. Ce point sera abordé plus en détails dans la partie II sur la contamination des exutoires pluviaux (page 185).

L'étude des profils de contamination permet de distinguer deux sous-ensembles d'échantillons présentant des profils très proches les uns des autres : les sites amonts R1 et R3 ainsi que le site du bras secondaire R4 d'une part, et d'autre part les sites R5, R6 et R7 situés en aval du rejet de la STEU. Les sites avals sont caractérisés par une plus forte proportion d'AMPA, atteignant en moyenne 50% de la composition du profil de contamination de la masse d'eau au site STEU. Cette augmentation de la part en AMPA se fait au détriment de la proportion relative des métabolites du métolachlore qui n'occupent alors plus que 20-40% de la somme en pesticides à eux deux malgré des concentrations stables, alors que la part de glyphosate reste relativement constante. Cette observation semble indiquer un apport important en glyphosate et en AMPA entre le site PONT (R3) et STEU (R5). Les sites TAILLAN et STEU résultent de la séparation du bras principal (PONT) en deux. Le site STEU diffère du TAILLAN du fait du rejet de l'effluent de la station de traitement des eaux usées légèrement en amont de ce point. Etant très proches, ces deux sites devraient présenter des profils de contamination proches, ce qui n'est pas le cas puisque TAILLAN se rapproche davantage des sites amont du bras principal (R1 et R3). Le changement de profil de contamination pourrait être expliqué par la présence du rejet de STEU susceptible d'apporter des pesticides vers le milieu naturel, notamment du glyphosate et de l'AMPA.

La Jalle du Haillan (R2) présente un profil de contamination différent des autres sites (Figure 62), principalement caractérisé par la faible proportion du métolachlore ESA ( $27,4 \text{ ng.L}^{-1}$ ) et détecté une seule fois sur les dix campagnes de prélèvement, et métolachlore OA détecté uniquement deux fois ( $1,6$  et  $30,6 \text{ ng.L}^{-1}$ ). Cela est cohérent avec l'occupation des berges fortement anthropisées de ce bras où l'agriculture est quasi-absente (Figure 58 page 185). On note en revanche la présence en plus forte proportion de diuron avec des concentrations moyennes de  $32,6 \pm 21,7 \text{ ng.L}^{-1}$  soit 3 fois plus que sur le bras principal. Cela laisse sous-entendre l'existence d'une source de diuron plus en amont sur ce bras particulier, probablement en lien avec l'aéroport de Mérignac situé sur le bassin versant de la Jalle du Haillan, susceptible d'introduire des pesticides utilisés pour l'entretiens des pistes et voiries ou sur les façades via les réseaux séparatifs et les exutoires pluviaux. L'hypothèse de remontées de nappes présentant déjà une contamination peut être écartée : la nappe superficielle sous la Jalle de Blanquefort a été caractérisée dans le cadre du projet de recherche CUB Captage, mettant en évidence des concentrations en diuron comprises entre  $0,6$  et  $1 \text{ ng.L}^{-1}$  entre 2011 et 2014 (Budzinski et al., 2016). De plus, alors que les concentrations en glyphosate ( $231 \pm 249 \text{ ng.L}^{-1}$ ) sont du même ordre de grandeur que pour les autres sites, celles en AMPA sont plus

importantes d'un facteur 3 par rapport au bras principal ( $1133 \pm 492 \text{ ng.L}^{-1}$ ), cette molécule étant un produit de transformation du glyphosate (Forlani et al., 1999). Sa présence en plus forte proportion que la molécule mère est révélatrice d'une importante transformation donc d'une source éloignée en termes de distance, et/ou de temps, ce qui serait cohérent avec les hypothèses formulées concernant le diuron. Le profil singulier observé sur ce site de prélèvement serait alors en lien avec la nature temporaire de ce bras, formé pour partie par les eaux de ruissellement pouvant expliquer la forte proportion en biocides et la faible présence de marqueurs phytopharmaceutiques.

Le calcul des flux permettra de comparer les apports respectifs de chacun des sites afin de les hiérarchiser par ordre d'importance (cf. partie IV page 229) et ainsi valider ou infirmer les hypothèses formulées.

### **1.2.3. Evaluation de l'état du milieu**

#### *1.2.3.1. Potabilisation de la ressource*

Il est possible de comparer les teneurs en pesticides estimées dans le Jalle de Blanquefort aux impératifs de concentrations définis par la directive 98/83 sur la potabilisation de l'eau. Une ressource est considérée comme impropre à la potabilisation si les teneurs totales en pesticides excèdent  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ . De plus selon cette même directive, pour qu'une eau soit considérée comme potable et distribuable il est nécessaire que les concentrations individuelles des pesticides recherchés n'excèdent pas  $100 \text{ ng.L}^{-1}$ , et que leur somme soit inférieure à  $500 \text{ ng.L}^{-1}$ . A titre informatif les concentrations dissoutes de la Jalle de Blanquefort peuvent être comparées à cette législation en tant que potentielle ressource potable. En considérant l'ensemble des échantillons prélevés sur la Jalle, la contamination totale n'excède pas la valeur de  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ . En revanche, dans 78% des cas la limite des  $500 \text{ ng.L}^{-1}$  est dépassée. De plus, l'AMPA, le glyphosate et le métolachlore OA déclassent fréquemment la ressource du fait de leurs concentrations individuelles pouvant respectivement atteindre  $2\,267 \text{ ng.L}^{-1}$ ,  $788 \text{ ng.L}^{-1}$ ,  $472 \text{ ng.L}^{-1}$  et  $601 \text{ ng.L}^{-1}$ .

La Jalle n'est actuellement pas utilisée à des fins de potabilisation mais alimente toutefois une nappe phréatique dans le champ captant du THIL (au niveau du site R1 cf. Figure 58 page 185) qui est utilisée à des fins de distribution vers la métropole. Les molécules étudiées sont des pesticides polaires ce qui leur confère une certaine mobilité donc la capacité à atteindre les eaux souterraines (Leistra et Boesten, 1989; Rodriguez-Mozaz et al., 2004; Gilliom, 2007a; Battaglin et al., 2014). Il est donc important selon le principe de précaution de maintenir les eaux de surfaces dans un état chimique acceptable afin de préserver la qualité des ressources souterraines sur le long terme. En effet, la nappe phréatique située sous la Jalle de Blanquefort a été caractérisée dans le cadre du projet de recherche CUB Captage. Elle présente notamment une contamination en métolachlore ESA et métolachlore OA pouvant atteindre respectivement jusqu'à  $124 \text{ ng.L}^{-1}$  et  $117 \text{ ng.L}^{-1}$  entre 2011 et 2014 (Budzinski et al., 2016). Cela met en évidence la nécessité de contrôler

régulièrement les concentrations en pesticides dans les eaux naturelles, et de caractériser les sources d'apport.

### 1.2.3.2. Considérations environnementales

La DCE pose un cadre réglementaire pour la préservation des milieux aquatiques en définissant des listes de substances à suivre en lien avec des normes de qualité environnementales (NQE). Le cours d'eau est déclassé si les concentrations environnementales dépassent la valeur de référence. Il est possible de mener cette analyse pour la Jalle de Blanquefort en comparant les concentrations individuelles en pesticides avec les NQE définies par la DCE (European Community, 2000), mais également suivant le principe de précaution, à des PNEC (généralement plus contraignantes). Ces dernières proviennent de la banque de données en ligne de l'INERIS au 20 août 2017 (INERIS, 2017), de l'ANSES (ANSES - AGRITOX), ainsi que de la littérature scientifique (Tousova et al., 2017). Afin de se placer dans la pire configuration possible selon le principe de précaution, seules les valeurs les plus contraignantes ont été conservées. Cette approche a d'autant plus de sens que la Jalle de Blanquefort abrite des sites protégés de biodiversité sur ses berges (Figure 58 page 185).

**Tableau 22 . Pesticides dépassant les valeurs de références dans le cadre du suivi de la Jalle de Blanquefort sur l'ensemble des sites étudiés (n=121) – PNEC : concentration prédite sans effet ; MEC : concentration mesurée dans l'environnement ; Nb >LQ : nombre fois où la molécule est quantifiée ; Nb >PNEC : nombre de dépassement de la concentration prédite sans effet**

Molécule	PNEC (ng.L <sup>-1</sup> )	Origine	MEC <sub>min</sub> (ng.L <sup>-1</sup> )	MEC <sub>moy</sub> (ng.L <sup>-1</sup> )	MEC <sub>max</sub> (ng.L <sup>-1</sup> )	MEC <sub>moy</sub> /PNEC	Nb > LQ	Nb >PNEC.	Fréquence dépassement (%)
Diflufénican	10	DCE	0,2	1,4 ± 2,1	13,9	0,1	115	2	2
Fipronil	0,8	ANSES - Agritox	0,3	2,3 ± 2,0	8,3	2,9	103	87	72
Imidaclopride	4,8	Commission Européenne	1,6	9,6 ± 9,9	64,4	2,0	99	59	48
Terbutryne	6,5	Tousova et al. (2017)	0,5	3,2 ± 2,1	10,1	0,5	121	10	8

Sur les 41 substances suivies de façon récurrente, le diflufénican, le fipronil, l'imidaclopride et la terbutryne présentent des dépassements des valeurs de protection (Tableau 22). Le diflufénican est un herbicide utilisé principalement par les particuliers. Il a été détecté 2 fois (R2 au 15 avril et 29 octobre 2014) sur les 121 échantillons que compte le suivi, et uniquement sur l'affluent secondaire du Haillan. Son utilisation par des particuliers et le lessivage par les précipitations peuvent expliquer les dépassements de seuils. Toutefois il ne semble pas présenter un risque récurrent pour le cours d'eau puisque le rapport MEC/PNEC est inférieur à 1 dans la majorité des cas. De même, la terbutryne ne présente un dépassement de seuil que dans 8% des échantillons. Toutefois, contrairement au diflufénican pour lequel le rapport MEC/PNEC est relativement faible, la terbutryne possède un rapport moyen de 0,5 sur l'ensemble du suivi. Cela traduit des concentrations environnementales proches de la PNEC. Une augmentation des apports serait susceptible de représenter un risque pour cet écosystème.

Enfin, le fipronil et l'imidaclopride sont les molécules pour lesquelles le risque est maximal pour le système étudié, car présentant fréquemment des dépassements de la PNEC de plus d'un facteur deux (dans respectivement 72% et 48% des cas). Ces molécules sont des biocides utilisés en tant qu'anti-termite et anti-fourmis. Ils sont également des pesticides à usage vétérinaire utilisés comme traitements anti-tiques et antipuces pour les chiens et les chats. Ils ont subi de très fortes restrictions d'usages en France depuis les années 2000 en tant que phytopharmaceutiques car suspectés de participer à l'effondrement des colonies d'abeilles (Aufauvre et al., 2012; Blacquièrre et al., 2012; El Hassani et al., 2005; Whitehorn et al., 2012). Le fipronil a déjà été pointé du doigt en raison de son impact sur les écosystèmes aquatiques (Stone et al., 2014; Weston et Lydy, 2014). Dans le cadre de cette étude, l'augmentation des concentrations en fipronil et imidaclopride en aval du rejet de la STEU laisse envisager la possibilité d'un apport par le réseau d'assainissement tel que cela l'a déjà été démontré (Cruz, 2015; McMahan et al., 2016; Sadaria et al., 2017; Teerlink et al., 2017). La maîtrise des apports en fipronil et imidaclopride est nécessaire en vue de la protection des écosystèmes aquatiques liés à la Jalle de Blanquefort, et l'identification des zones d'apports majoritaires pourrait permettre d'envisager une réduction des flux à la source afin d'en limiter les apports.

### **I.3. Calcul de flux**

#### ***I.3.1. Flux annuels***

Des flux annuels peuvent être calculés en prenant en compte les concentrations moyennes pondérées par le débit associées au débit annuel sur plusieurs années afin de calculer un débit moyen (cf. chapitre 2). Ils sont estimés à 59 kg.an<sup>-1</sup> à Thil, 1 kg.an<sup>-1</sup> à Haillan, 10 kg.an<sup>-1</sup> à Taillan, 76 kg.an<sup>-1</sup> à Pont, 68 kg.an<sup>-1</sup> à STEU, 71 kg.an<sup>-1</sup> à Rocade et 79 kg.an<sup>-1</sup> à Réserve (Figure 63). Le Taillan résulte de la division du bras principal (PONT) dont STEU constitue l'autre bras, c'est pourquoi les flux annuels sont plus faibles que sur le bras principal. Il en est de même pour le Haillan qui présente un profil plus spécifique par rapport aux autres sites étudiés, comme cela a déjà été mis en évidence avec l'étude des profils de contamination. De façon globale, les flux estimés sont du même ordre de grandeur que ceux calculés dans le cadre des travaux de thèse de J. Cruz (2015), généralement à un facteur 2 près, attestant d'une certaine stabilité des apports.

Les flux en phytopharmaceutiques (glyphosate/AMPA et métolachlore/métabolites) sont globalement constants sur le bras principal (R1, R3, R4 et R5) avec des apports annuels estimés à 62,5 ± 6,6 kg.an<sup>-1</sup>. Le Haillan contribue peu pour cette classe de molécules avec des flux totaux de l'ordre de 1 kg.an<sup>-1</sup>, et des flux en métabolites du métolachlore 10 000 fois moins importants (5 ± 4 g.an<sup>-1</sup>) comparativement à la Jalle de Blanquefort comme cela l'a été évoqué précédemment (partie I.2.2, page 192). La constance des apports en métolachlore et ses métabolites sur le bras principal semble indiquer un apport diffus par lessivage (Wauchope, 1978) au niveau de la partie amont du cours d'eau, mais aucun apport sur le

continuum étudié. Cela semble confirmer l'implication des usages agricoles dans l'apport de ces substances, en lien avec la maïsiculture fortement ancrée dans cette zone.

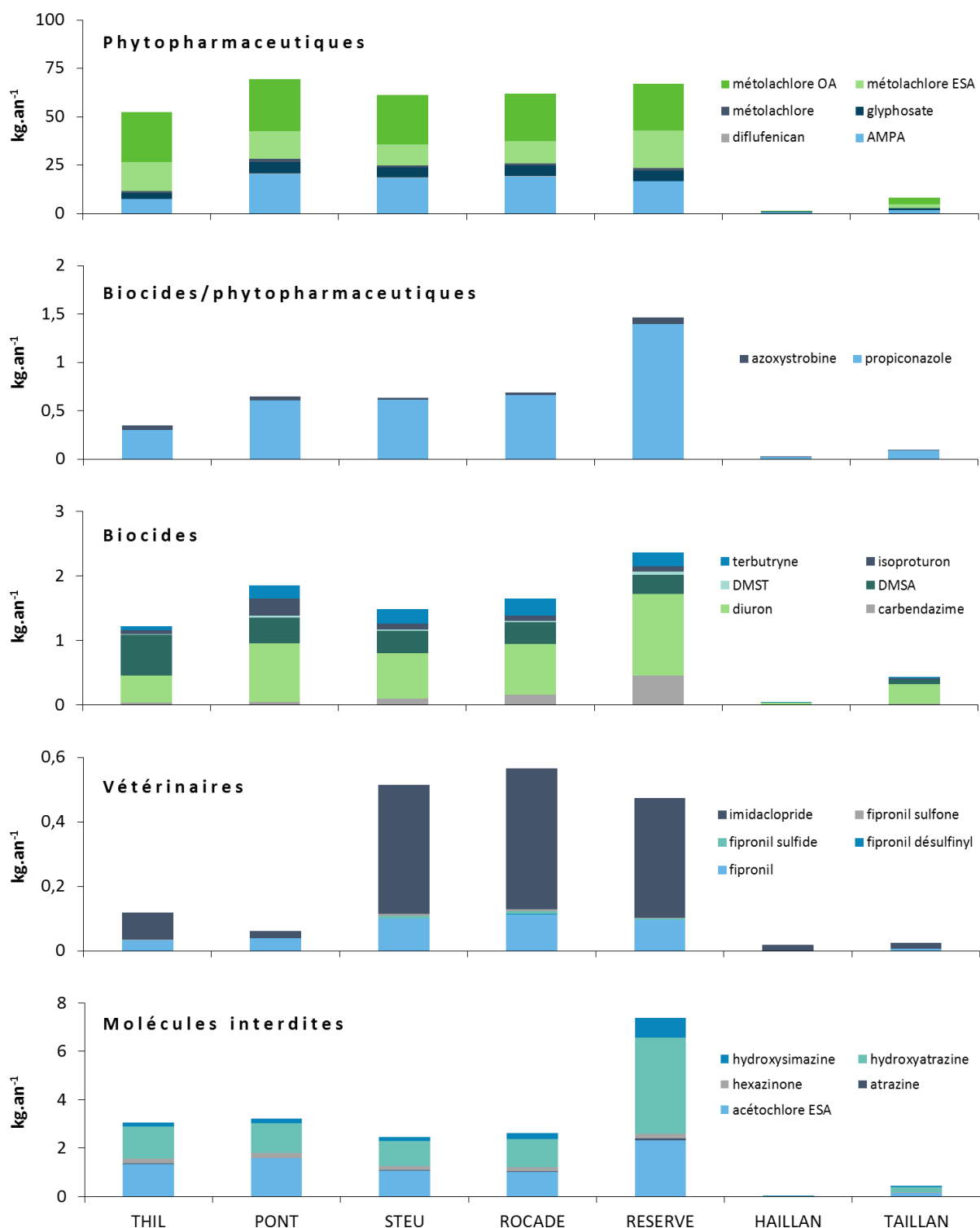


Figure 63. Flux en pesticides ( $g \cdot an^{-1}$ ) dans la Jalle de Blanquefort en fonction de leurs usages

Bien que le profil de contamination soit constant sur l'ensemble du bras principal, des augmentations de flux sont visibles entre Rocade et Réserve concernant le glyphosate, probablement du fait d'apports via l'exutoire pluvial EP7 qui se rejette entre ces deux sites en périodes pluviales. Les flux sortant du bras principal

sont caractérisés par le site Taillan, qui correspond à 11% des flux en phytopharmaceutiques estimés au site Pont, soit  $8,32 \text{ kg.an}^{-1}$ . De plus, en admettant la constance des apports en phytopharmaceutiques, la somme des flux entre les sites Taillan ( $8 \text{ kg.an}^{-1}$ ) et STEU ( $61 \text{ kg.an}^{-1}$ ) expliquent 98% des flux estimés au site Pont ( $70 \text{ kg.an}^{-1}$ ), ce qui confirme la démarche de calcul de flux employée.

Les biocides (carbendazime, diuron, DMSA, DMST, isoproturon, terbutryne) présentent des profils différents de ceux observés pour les phytopharmaceutiques. Les profils de contamination sont très similaires pour les différents composés entre les différents sites étudiés, ce qui semble indiquer des origines communes pour les biocides concernés. De plus, une nette augmentation des flux en biocides est observable sur les sites STEU, Rocade et Réserve comparés aux sites Thil et Pont, semblant indiquer un apport de ces molécules via les rejets urbains. Les flux en biocides estimés pour Thil seraient alors explicables par la présence d'une seconde STEU sur la partie haute du cours d'eau ( $12,5 \text{ km}$  en amont de Thil). Le diuron possède un profil de flux particulier dans le sens où les flux sont plus importants entre Rocade et Réserve, tel que cela l'a été également identifié pour le glyphosate. Cela semble traduire des apports via l'EP7 en période de pluie. Un comparatif entre les flux en rivière et ceux de l'exutoire permettra d'identifier précisément si cet ouvrage est responsable de l'apport en pesticides vers le milieu naturel (partie IV, page 229).

Les antiparasitaires à usage vétérinaire comprenant le fipronil et ses produits de transformation (fipronil désulfinyl, fipronil sulfide et fipronil sulfone) ainsi que l'imidaclopride, présentent des flux plus importants en aval du rejet de la STEU ( $0,52 \pm 0,05$ ) par rapport aux sites amonts ( $0,09 \pm 0,04 \text{ kg.an}^{-1}$ ), de plus d'un facteur 5. Ce profil de flux ressemble à celui mis en évidence pour les biocides, permettant de conclure à des sources similaires d'apport.

Le propiconazole et l'azoxystrobine sont les 2 seules molécules à usages mixtes, c'est-à-dire mises sur le marché à la fois en tant que biocides et que phytopharmaceutiques avec des apports respectifs de  $0,7 \pm 0,4 \text{ kg.an}^{-1}$  et  $0,04 \pm 0,02 \text{ kg.an}^{-1}$  sur le bras principal. Les tendances observées pour les flux de ces deux molécules en propiconazole sont très proches de celles observées pour le diuron et le glyphosate avec une augmentation entre Rocade et Réserve qui pourrait une nouvelle fois être associée à un rejet par l'EP. Les flux en molécules interdites sont relativement constants sur le bras principal du cours d'eau (apports annuels estimés à  $3,7 \pm 2,1 \text{ kg.an}^{-1}$ ). Ces molécules ne sont normalement plus employées ; des flux constants entre les différents sites semblent donc indiquer un apport continu, probablement en lien avec d'anciens usages agricoles et le relargage de ces substances par lessivage des sols traités. Il est toutefois possible de mettre en évidence une augmentation de flux entre Rocade et Réserve, indiquant des sources communes avec le diuron et le glyphosate, vraisemblablement en lien avec l'exutoire pluvial ; c'est plus particulièrement le cas pour l'hydroxyatrazine (métabolite de l'atrazine) ainsi que pour l'acétochlore ESA (métabolite de l'acétochlore). La faible présence des molécules mères comparativement aux métabolites semble indiquer non pas des usages frauduleux, mais plutôt d'anciens usages apportés en continu.

La comparaison des flux calculés pour la Jalle de Blanquefort avec les apports estimés pour les exutoires pluviaux et le rejet de la STEU permettra de hiérarchiser les sources en pesticides en fonction de leurs usages (cf. partie IV.1 page 229).

### 1.3.2. Impact des précipitations

Tableau 23. Evaluation de différence de flux entre temps sec (n=68) et temps de pluie (n=42) pour les pesticides quantifiés dans la Jalle de Blanquefort (n>50%) aux sites Thil (R1), Haillan (R2), Taillan (R4), Cantinolle (R5), Rocade (R6) et Réserve (R7) – Compilation des p-values obtenues dans le cadre d'un test de Mann-Whitney ( $\alpha=0,05$ ), les valeurs significatives sont inscrites en gras sur fond bleu.

Pesticides	R1	R2	R4	R5	R6	R7
acétochlore ESA	<b>0,036</b>	<b>&lt; 0,0001</b>	0,214	<b>0,036</b>	<b>0,018</b>	<b>0,015</b>
AMPA	0,412	0,114	0,571	0,315	0,530	0,202
atrazine	0,964	0,657	0,571	0,933	0,520	0,348
azoxystrobine	0,152	<b>&lt; 0,0001</b>	0,571	0,648	0,369	0,427
carbendazime	0,164	0,914	0,643	0,933	0,997	0,753
diflufénican	0,648	0,686	<b>0,036</b>	0,164	0,189	<b>0,030</b>
diuron	0,109	0,886	0,143	0,109	0,073	<b>0,030</b>
DMSA	0,073	0,114	0,571	0,073	0,073	<b>0,048</b>
DMST	0,345	0,686	0,571	0,927	0,876	0,876
fipronil	0,321	1,000	0,893	0,255	0,268	0,202
glyphosate	0,164	0,343	<b>0,036</b>	0,164	0,343	0,106
hexazinone	<b>0,024</b>	0,714	0,250	0,073	<b>0,018</b>	<b>0,018</b>
hydroxyatrazine	0,073	0,886	0,571	0,073	<b>0,030</b>	<b>0,030</b>
hydroxysimazine	0,412	0,886	0,893	0,412	0,465	0,639
imidaclopride	0,079	0,143	0,250	0,836	1,000	1,000
isoproturon	0,648	0,114	0,393	<b>0,042</b>	0,149	0,073
métolachlore OA	<b>0,042</b>	<b>&lt; 0,0001</b>	0,143	<b>0,042</b>	<b>0,018</b>	<b>0,030</b>
métolachlore	<b>0,024</b>	0,486	0,071	<b>0,024</b>	<b>0,018</b>	<b>0,030</b>
métolachlore ESA	<b>0,042</b>	<b>&lt; 0,0001</b>	0,250	0,073	<b>0,018</b>	<b>0,030</b>
propiconazole	0,109	0,343	0,143	<b>0,024</b>	<b>0,048</b>	<b>0,010</b>
terbutryne	0,073	0,343	<b>0,036</b>	0,073	<b>0,048</b>	<b>0,048</b>
<b>Molécules influencées (n)</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>8</b>	<b>11</b>

La partie I.1 de ce chapitre (page 185) a mis en évidence que les concentrations en pesticides dans la Jalle de Blanquefort pouvaient évoluer suite à des événements pluvieux. De plus, les flux de certaines molécules semblent augmenter suite au rejet de l'EP7. Il est donc légitime de se demander si les apports estimés dans la Jalle de Blanquefort sont significativement variables en période de pluies. Les flux de pesticides estimés sur chacun des sites peuvent être comparés pour un temps sec ou en temps de pluie. Il apparaît globalement une tendance à l'augmentation des flux en conditions pluvieuses comparé aux temps

secs, bien que seules molécules présentent des différences significatives. Le Tableau 23 référence les p-values obtenues dans le cadre d'un test de Mann-Whitney entre ces deux conditions. Les cas du fipronil, du diuron, du métolachlore OA, du propiconazole, de l'AMPA et du glyphosate sont détaillés dans la Figure 64.

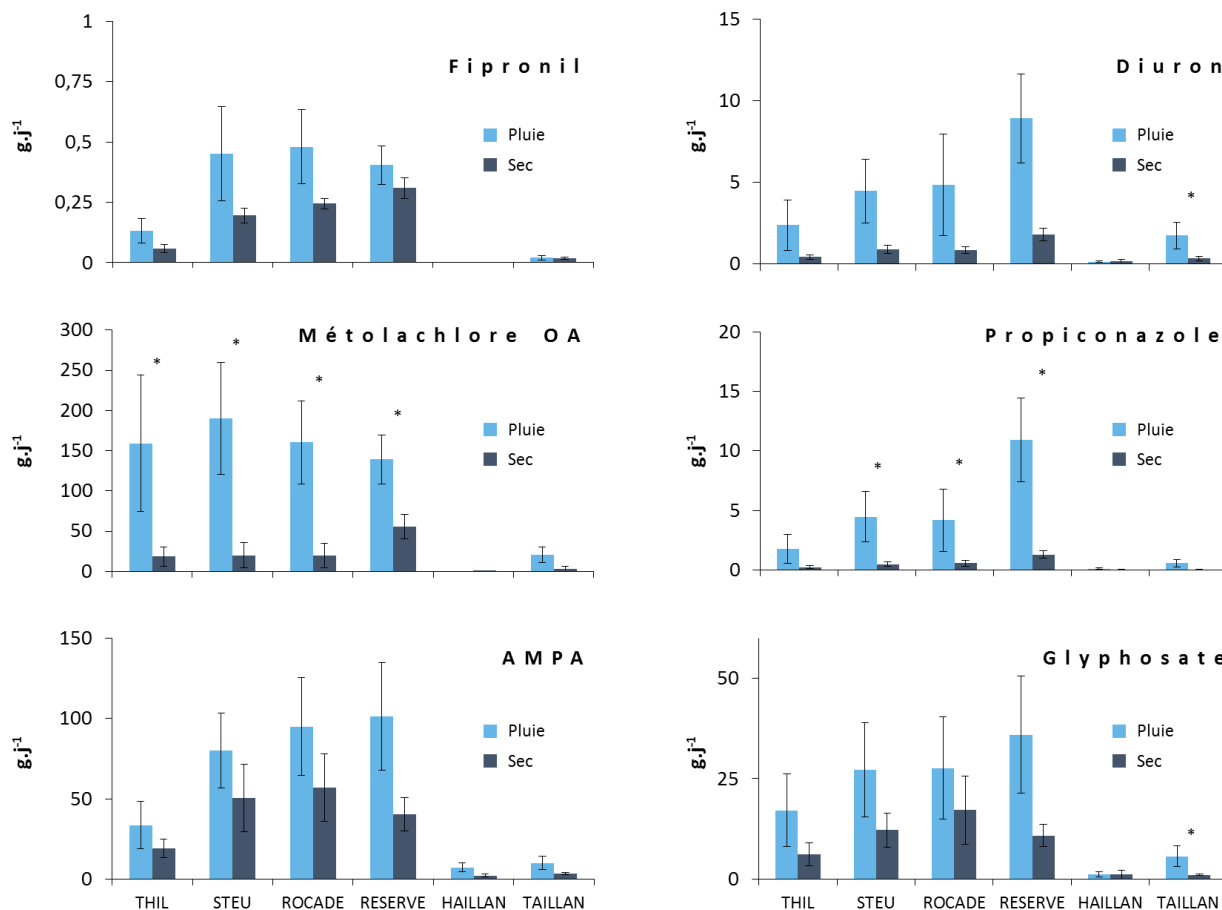


Figure 64. Différence de flux entre les périodes de temps sec (n=68) et temps de pluie (n=42) en g.j<sup>-1</sup> aux sites de prélèvements Thil (R1), Haillan (R2), Taillan (R3), Cantinolle (R4), Rocade (R5) et Réserve (R6) pour le fipronil, métolachlore OA, le diuron, et le propiconazole (\* : différence significative - test de Mann-Whitney avec  $\alpha=0,05$ )

Dans la majorité des cas les flux en pesticides ne sont pas significativement différents entre temps sec et temps de pluie, c'est notamment le cas pour certains biocides (carbendazime, DMSA, DMST) et les antiparasitaires à usage vétérinaire (fipronil, imidaclopride). Cela semble indiquer des apports continus dans le cours d'eau et conforte l'hypothèse formulée précédemment selon laquelle les STEU pourraient constituer les sources majoritaires pour ces molécules. En effet les rejets de STEU sont relativement constants même sur les périodes de pluies grâce à la mise en place de bassin de rétention qui permettent de collecter une partie des eaux claires parasites météoriques transitant dans le réseau. Ainsi les apports vers le milieu sont théoriquement constants. Il arrive en revanche que le système soit saturé et que des déversements d'eau usée non traitées soient effectués afin de ne pas mettre en charge le réseau d'assainissement (26% de variation sur les volumes annuels rejetés dans le cadre de la STEU se déversant dans la Jalle sur les années 2013 à 2016). Dans le cas de molécules à usage agricole interdites (atrazine, hydroxysimazine), il se peut que



l'absence de différence significative entre temps sec et temps de pluie soit due à une trop faible quantité disponible dans les sols du fait d'anciens usages.

En revanche les flux de certaines molécules semblent impactés par les précipitations. L'acétochlore ESA, l'hexazinone, le métolachlore, le métolachlore ESA, le métolachlore OA sont significativement apportés en quantités plus importantes aux périodes de pluie sur de nombreux sites. Bien que l'hexazinone et l'acétochlore (molécule parent de l'acétochlore ESA) soient aujourd'hui interdits, ces substances sont toutes d'anciens phytopharmaceutiques. Les apports plus importants en temps de pluie peuvent être expliqués par le lessivage de sols contaminés du fait de traitement anciens ou récents. Cela s'oppose à ce qui a été mis en évidence pour l'atrazine qui présente probablement de moindres quantités disponibles dans les sols en raison de sa date d'interdiction plus ancienne (2001) comparé à l'hexazinone (2007) ou à l'acétochlore (2013).

Le diuron et le DMSA présentent des différences significatives en temps de pluie uniquement au site R6. Cela renforce l'hypothèse d'un apport par l'exutoire pluvial EP07 pour ces deux molécules et une augmentation de la concentration au moins de façon locale dans le cours d'eau comme cela l'a été démontré pour d'autres pesticides (Phillips et Bode, 2004; Botta et al., 2009). Bien que le diuron présente une augmentation de flux de plus d'un facteur 5 en période pluvieuse, la variabilité dans ces conditions est très importante, ce qui ne permet pas un niveau de significativité suffisant. Ce biocide est notamment utilisé pour la protection des matériaux de construction ainsi que dans certaines peintures et il a été démontré qu'il pouvait être lessivé par les précipitations en zone urbaine depuis différents bâtiments (Bollmann et al., 2014b), pouvant expliquer à la fois son origine ainsi que la forte variabilité observée.

Le propiconazole possède un profil plus spécifique avec des augmentations significatives systématiques aux sites STEU, Rocade et Réserve. Bien que cette substance soit retrouvée dans les eaux usées (cf. partie III de ce chapitre, page 216), les comportements observés divergent d'autres biocides (ex. carbendazime, DMST) ainsi qu'avec les insecticides à usage vétérinaire (fipronil, imidaclopride) ce qui implique une source supplémentaire en lien probablement avec des exutoires pluviaux du fait de l'usage de cette substance. Des observations relativement similaires peuvent être faites concernant l'hydroxyatrazine ou la terbutryne, suggérant des voies d'apports au moins partiellement communes.

En ce qui concerne le glyphosate et l'AMPA, les apports sont globalement plus importants en période de pluie qu'en période de temps sec (Figure 64). Toutefois, la forte variabilité des flux pour les deux molécules ne permet pas de dégager des différences significatives, si ce n'est pour le glyphosate concernant le site Taillan (Tableau 22). La variabilité sur les flux pour ces deux substances est en moyenne de 40% quels que soient le site et la condition considérés. La tendance à l'augmentation des flux en temps de pluie est visible dès le site le plus amont (Thil) mais semble s'accroître de l'amont vers l'aval ; cette observation indique une grande complexité dans les sources voire une multiplicité de celles-ci (potentiellement en lien avec les

exutoires pluviaux se déversant dans la Jalle de Blanquefort). Toutefois, la réalisation d'un test de corrélation de Pearson sur l'ensemble des flux en glyphosate et en AMPA, tous sites et toutes conditions confondus permet de mettre en évidence une corrélation importante de ces deux paramètres (Figure 65). Cette forte proximité entre les deux molécules indépendamment des conditions ou du site de prélèvement confirme des voies d'apport très proches voire communes, attestant du lien parent/produit de transformation qui les lie. L'absence de différence significative entre les apports en temps de pluie et ceux en temps sec (hormis pour R3 concernant le glyphosate) semble indiquer, comme pour les biocides et les antiparasitaires vétérinaires, une source constante d'apport, potentiellement le rejet de STEU. La comparaison des flux dans la Jalle de Blanquefort avec ceux de l'effluent urbain permettra de confirmer ou non cette hypothèse.

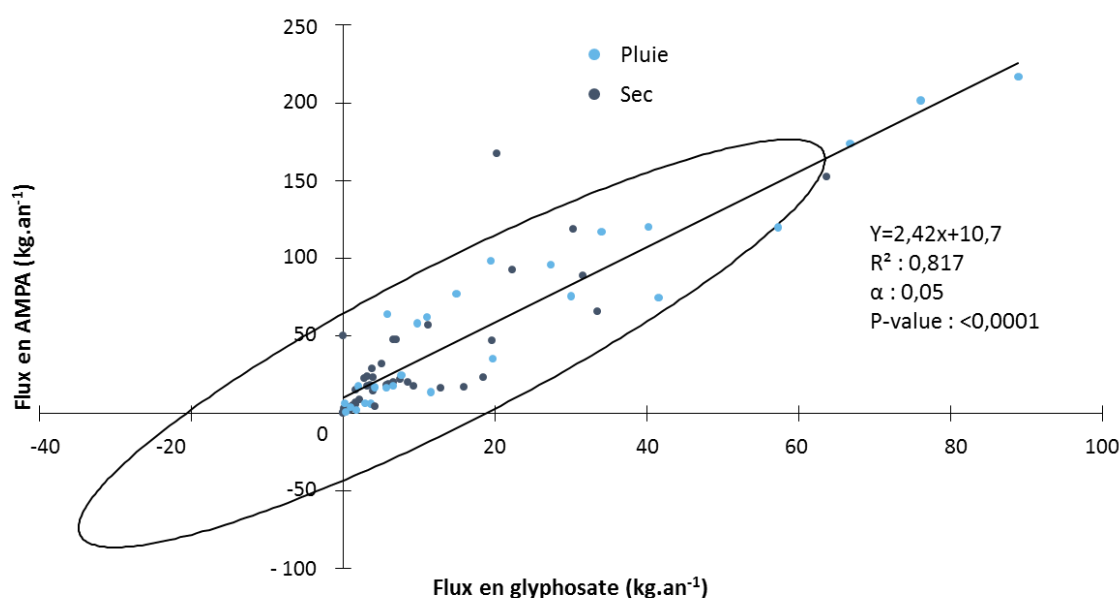


Figure 65. Corrélation de Pearson entre les flux annuels en AMPA et en glyphosate sur la Jalle de Blanquefort pour l'ensemble des sites d'étude, temps sec et temps de pluie confondus ( $\alpha=0,05$  ;  $p\text{-value} : <0,0001$ )

Les précipitations représentent une problématique à part entière quant à l'apport de pesticides (et des micropolluants en général) vers le milieu puisque même si les concentrations sont moindres du fait d'une apparente dilution, les flux de matières actives sont eux plus importants du fait des forts débits. De façon globale, cela semble confirmer une origine amont des molécules utilisées en tant que phytopharmaceutiques, à partir des zones agricoles et maraîchères. L'augmentation des flux en périodes pluviales questionne sur l'efficacité des zones tampon existantes autour des zones agricoles afin de limiter le transfert des micropolluants des champs vers les cours d'eau, ainsi que sur la nécessité d'un redimensionnement de celles-ci afin d'en améliorer l'efficacité. L'étude des variations de flux en temps de pluie permet de confirmer l'origine urbaine probable de certains biocides, mettant notamment en évidence des apports possible via les effluents de STEU, mais également via les exutoires pluviaux. Il est donc nécessaire de suivre plus en détail les charges en contaminants de ces deux types d'effluents afin de réaliser

un comparatif avec les profils observés dans la Jalle de Blanquefort et ainsi discriminer les sources majoritaires.

- Les échantillonnages ponctuels sont plutôt représentatifs des concentrations estimées par prélèvement moyennés sur 24h, toutefois l'écart se creuse pour les périodes de très fortes précipitations lorsque la réponse du bassin versant est rapide.
- Présence de pesticides dans la Jalle de Blanquefort, notamment de fortes concentrations en métabolites du métolachlore, glyphosate et AMPA probablement du fait de l'activité agricole en amont.
- Le diflufénican, le fipronil et la terbutryne ont été contrôlés à des concentrations supérieures à leurs PNEC respectives. Avec une PNEC très basse ( $0,7 \text{ ng.L}^{-1}$ ) et des dépassements de seuils quasi-systématiques d'un facteur 3, le fipronil est une molécule préoccupante pour l'écosystème aquatique de la Jalle de Blanquefort.
- Les flux en pesticides font ressortir des comportements différents entre les biocides, les phytopharmaceutiques et les molécules interdites. Ils permettent d'identifier les exutoires pluviaux et les rejets de STEU comme des sources non négligeables en pesticides nécessitant un suivi approfondi.

## II. Contamination d'exutoires pluviaux en pesticides

### II.1. Pollutogramme en exutoire pluvial

#### II.1.1. Evolution de la contamination au cours d'un évènement pluvial

Les exutoires pluviaux sont identifiés comme de potentiels vecteurs de pesticides du fait du lessivage de surfaces traitées par les précipitations (Botta et al., 2009; Wittmer et al., 2011, 2010). L'exutoire JSA007 (P07) a été choisi comme site de référence afin de réaliser un pollutogramme, c'est-à-dire de caractériser l'évolution des concentrations en pesticides au cours d'un évènement pluvieux. Comme décrit dans le chapitre 2, cette expérimentation a été conduite légèrement en amont du site récurrent de prélèvement, au niveau du collecteur de Bois Gramont. Un total de 15 échantillons ont été prélevés sur l'ensemble de l'épisode pluvieux le 13 septembre 2016 de 19h16 à 23h16 ; les principaux résultats sont présentés Figure 66 (détails des concentrations en Annexe 8).

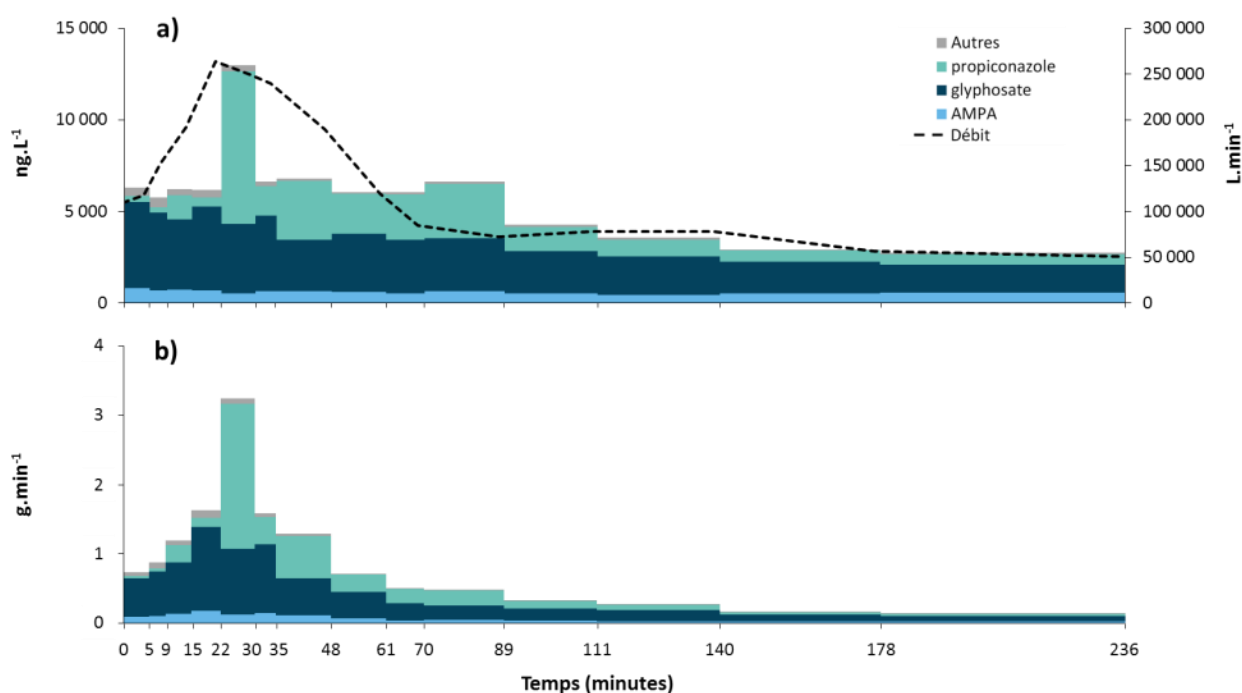


Figure 66. Evolution des concentrations et débits (a) ainsi que l'évolution des flux en pesticides (b) au cours du pollutogramme

Sur les 41 substances recherchées, 25 ont été quantifiées au moins 1 fois, pour des concentrations totales moyennes de  $6256 \pm 2468 \text{ ng.L}^{-1}$ . Le profil de contamination évolue peu au cours du temps : les concentrations totales sont globalement stables sur les périodes d'échantillonnage, avec une légère décroissance à partir de la 89<sup>ème</sup> minute (Figure 66a). Un pic de propiconazole est toutefois enregistré à la 30<sup>ème</sup> minute. L'AMPA ( $626 \pm 134 \text{ ng.L}^{-1}$ ), le glyphosate ( $3170 \pm 1012 \text{ ng.L}^{-1}$ ) et le propiconazole ( $1798 \pm 2057 \text{ ng.L}^{-1}$ ) expliquent plus de 90% de la contamination totale observée. Ce sont tous les 3 des phytopharmaceutiques, mais le propiconazole est également employé en tant que biocide TP7 (protection des peintures), TP8 (protection du bois) et TP9 (protection des fibres/cuir/caoutchouc/papiers/textiles). La

carbendazime ( $8,8 \pm 2,3 \text{ ng.L}^{-1}$ ), le diuron ( $21,7 \pm 10,3 \text{ ng.L}^{-1}$ ) et la terbutryne ( $2,9 \pm 0,7 \text{ ng.L}^{-1}$ ) sont des biocides d'usages proches de ceux du propiconazole mais ne présentent pas de pics de contamination. Cela semble indiquer une origine agricole puisque le propiconazole peut être appliqué pour lutter contre la rouille ou l'helminthosporiose (Association de Coordination Technique Agricole, 2011). Concernant le maïs, ce dernier est utilisé sur les plants adultes jusqu'à la récolte (octobre) ce qui coïncide avec la période de prélèvement (septembre). Toutefois, l'absence d'autres phytopharmaceutiques couramment utilisés tels le métolachlore ou ses métabolites semble aller à l'encontre de cette hypothèse.

Les fortes concentrations en glyphosate et en AMPA sont cohérentes avec celles observées par Botta et al. (2009) qui imputaient les apports majoritaires en glyphosate aux exutoires pluviaux alors susceptibles de collecter les eaux urbaines chargées en herbicides du fait des campagnes de désherbage. Toutefois, suite au plan Ecophyto Bordeaux Métropole ne désherbe plus chimiquement ce qui limite théoriquement ce type d'apports. En revanche, certains particuliers continuent à utiliser ces molécules afin d'entretenir certains trottoirs contre l'avis des autorités compétentes, ce qui peut expliquer les concentrations retrouvées dans les effluents de lessivage urbain. Contrairement à ce qui avait été observé dans la Jalle de Blanquefort, le glyphosate est présent en plus forte proportion que l'AMPA d'un facteur 3 à 7 ce qui semble indiquer une proximité temporelle ou spatiale avec le traitement, la substance active n'ayant pu être massivement transformée. Ce facteur varie au cours du pollutogramme ; il est proche de 3 pour les premier et dernier prélèvements ; il présente un pic 30 minutes après le début des prélèvements, et semble davantage lié aux variations de concentrations du glyphosate qu'à celles de l'AMPA.

Le 124 DCPU ( $79,3 \pm 64,8 \text{ ng.L}^{-1}$ ), la carbendazime ( $8,8 \pm 2,3 \text{ ng.L}^{-1}$ ), le diflufenican ( $14,2 \pm 15,2 \text{ ng.L}^{-1}$ ), le diuron ( $21,7 \pm 10,3 \text{ ng.L}^{-1}$ ), l'hydroxyatrazine ( $2,0 \pm 0,7 \text{ ng.L}^{-1}$ ), l'isoproturon ( $0,3 \pm 0,1 \text{ ng.L}^{-1}$ ), la simazine ( $42,9 \pm 43,9 \text{ ng.L}^{-1}$ ) et la terbutryne ( $2,9 \pm 0,7 \text{ ng.L}^{-1}$ ) sont également systématiquement quantifiés mais à des concentrations moindres. Zgheib et al. (2012) rapportent également de fortes fréquences de quantification (>90%) pour l'AMPA, le diuron, le glyphosate et l'isoproturon au cours de la caractérisation d'exutoires pluviaux du Grand Paris, ce qui semble indiquer des usages globaux et communs à l'échelle nationale, associé à de faibles changements de pratiques au cours des années séparant ces deux études.

Des flux globaux peuvent être calculés sur la base du volume d'eaux pluviales rejeté entre 2 prélèvements (Figure 66). Les flux renseignent sur les apports en contaminants sur une période donnée. Ils augmentent progressivement de +20% toutes les 5 min à partir du démarrage de la pluie jusqu'à +22 min, suite à quoi un pic deux fois plus important est observé entre +22 et +30 min principalement du fait de l'augmentation des apports en propiconazole. Il est toutefois possible de déterminer un pic d'apport pour de nombreuses substances retrouvées. Un pic de contamination est observé pour de nombreuses molécules autour du pic de débit à 22 min (AMPA, glyphosate, simazine, terbutryne, terbuthylazine) ou 30 min (carbendazime, flazasulfuron, propiconazole). Toutefois des pics de contamination sont observables à

d'autres temps : au premier prélèvement (hydroxyatrazine) ou à 5 min (hydroxysimazine, terbutylazine déséthyle), indiquant des pics de contamination très précoces, résultant probablement d'une réponse rapide d'une partie du bassin versant de l'exutoire aux premières minutes de précipitation.

La réalisation d'une matrice de corrélation de Pearson (Tableau 24) permet de mettre en évidence que pour une majorité de substances les flux sont en effet proportionnels au débit (124 DCPU, 1343 DCPMU, AMPA, carbendazime, diflufénican, diuron, DMSA, fipronil, fipronil désulfinyl, fipronil sulfide, flzasulfuron, glyphosate, hydroxysimazine, isoproturon, métolachlore, propiconazole, simazine, terbutryne, terbutylazine, terbutylazine déséthyle), traduisant des apports plus importants lors des fortes précipitations en lien avec le débit. Ces substances sont donc apportées par lessivage de surfaces contaminées. Plus les volumes seront importants, plus les apports le seront également. Toutefois ces propos doivent être nuancés par la présence de paracétamol dans les effluents pluviaux (Granger et al., 2016).

**Tableau 24. Matrice de corrélation de Pearson entre les flux de pesticides / paracétamol (g.min<sup>-1</sup>) et le débit au cours du pollutogramme – les valeurs en gras sont significativement différentes de 0 (α=0,05)**

Variables	Débit (L/min)	124 DCPU	1343 DCPMU	AMPA	azoxystrobine	carbendazime	diflufénican	diuron	DMSA	DMSST	fipronil	fipronil désulfinyl	fipronil sulfide	flzasulfuron	glyphosate	hydroxyatrazine	hydroxysimazine	isoproturon	métolachlore	propiconazole	simazine	terbutryne	terbutylazine	terbutylazine déséthyle	trifloxistrobine	paracétamol
Débit (L/min)	1,00	0,76	0,86	0,95	0,70	0,88	0,66	0,69	0,57	-0,17	0,88	1,00	0,76	0,82	0,97	0,80	0,19	0,77	0,99	0,55	0,71	0,93	0,73	0,69	0,36	0,70
124 DCPU	0,76	1,00	0,89	0,82	0,36	0,84	0,80	0,87	0,83	0,79	0,86	0,74	0,61	0,53	0,80	0,81	0,60	0,52	0,14	0,16	0,63	0,75	0,67	0,70	0,72	0,85
1343 DCPMU	0,86	0,89	1,00	0,90	0,20	0,91	0,90	0,87	0,88	0,36	0,76	0,84	0,63	0,61	0,89	0,82	0,58	0,73	0,61	0,29	0,65	0,78	0,68	0,75	0,83	0,86
AMPA	0,95	0,82	0,90	1,00	0,53	0,88	0,71	0,81	0,65	0,12	0,84	0,94	0,61	0,62	0,95	0,85	0,30	0,68	0,75	0,34	0,72	0,95	0,77	0,77	0,40	0,73
azoxystrobine	0,70	0,36	0,20	0,53	1,00	0,25	0,11	0,24	0,34	0,60	-0,48	0,65	0,54	0,73	0,70	0,20	0,07	0,45	0,62	0,57	0,55	0,48	0,45	0,32	0,24	0,12
carbendazime	0,88	0,84	0,91	0,88	0,25	1,00	0,81	0,82	0,80	-0,20	0,85	0,88	0,83	0,74	0,86	0,88	0,39	0,82	0,94	0,56	0,58	0,74	0,61	0,69	0,69	0,84
diflufénican	0,66	0,80	0,90	0,71	0,11	0,81	1,00	0,88	0,97	0,46	0,66	0,73	0,63	0,41	0,73	0,68	0,79	0,72	0,42	0,24	0,65	0,55	0,63	0,79	0,98	0,84
diuron	0,69	0,87	0,87	0,81	0,24	0,82	0,88	1,00	0,89	0,88	0,83	0,72	0,64	0,59	0,78	0,84	0,91	0,57	0,29	0,15	0,75	0,67	0,80	0,89	0,76	0,91
DMSA	0,57	0,83	0,88	0,65	0,34	0,80	0,97	0,89	1,00	0,48	0,59	0,48	0,53	0,34	0,66	0,66	0,81	0,59	0,22	0,13	0,53	0,45	0,53	0,73	0,78	0,88
DMSST	0,17	0,79	0,36	0,12	0,60	0,20	0,46	0,88	0,48	1,00	0,13	0,13	0,11	0,05	0,15	0,21	0,71	0,18	0,88	0,52	0,49	0,18	0,62	0,53	0,48	0,26
fipronil	0,88	0,86	0,76	0,84	0,48	0,85	0,66	0,83	0,59	0,13	1,00	0,88	0,86	0,74	0,90	0,83	0,33	0,57	0,60	0,44	0,81	0,78	0,83	0,74	0,14	0,82
fipronil désulfinyl	1,00	0,74	0,84	0,94	0,65	0,88	0,73	0,72	0,48	-0,13	0,88	1,00	0,78	0,68	0,98	0,79	0,09	0,79	0,99	0,55	0,81	0,89	0,79	0,65	0,33	0,62
fipronil sulfide	0,76	0,61	0,63	0,61	0,54	0,83	0,63	0,64	0,53	-0,11	0,86	0,78	1,00	0,90	0,76	0,75	0,29	0,77	0,85	0,76	0,62	0,50	0,60	0,50	0,36	0,78
flzasulfuron	0,82	0,53	0,61	0,62	0,73	0,74	0,41	0,59	0,34	0,05	0,74	0,68	0,90	1,00	0,81	0,92	0,08	0,68	0,88	0,70	0,70	0,56	0,72	0,53	0,07	0,64
glyphosate	0,97	0,80	0,89	0,95	0,70	0,86	0,73	0,78	0,66	0,15	0,90	0,98	0,76	0,81	1,00	0,79	0,45	0,72	0,93	0,44	0,82	0,93	0,84	0,80	0,49	0,78
hydroxyatrazine	0,80	0,81	0,82	0,85	0,20	0,88	0,68	0,84	0,66	0,21	0,83	0,79	0,75	0,92	0,79	1,00	0,23	0,74	0,52	0,49	0,61	0,73	0,76	0,62	0,33	0,78
hydroxysimazine	0,19	0,60	0,58	0,30	0,07	0,39	0,79	0,91	0,81	0,71	0,33	0,09	0,29	0,08	0,45	0,23	1,00	0,15	0,09	0,16	0,66	0,16	0,60	0,87	0,78	0,78
isoproturon	0,77	0,52	0,73	0,68	0,45	0,82	0,72	0,57	0,59	-0,18	0,57	0,79	0,77	0,68	0,72	0,74	0,15	1,00	0,92	0,78	0,54	0,57	0,52	0,47	0,50	0,56
métolachlore	0,99	0,14	0,61	0,75	0,62	0,94	0,42	-0,29	0,22	-0,88	0,60	0,99	0,85	0,88	0,93	0,52	0,09	0,92	1,00	0,91	0,46	0,75	0,02	0,00	0,41	0,24
propiconazole	0,55	0,16	0,29	0,34	0,57	0,56	0,24	0,15	0,13	-0,52	0,44	0,55	0,76	0,70	0,44	0,49	0,16	0,78	0,91	1,00	0,27	0,28	0,23	0,10	0,07	0,28
simazine	0,71	0,63	0,65	0,72	0,55	0,58	0,65	0,75	0,53	0,49	0,81	0,81	0,62	0,70	0,82	0,61	0,66	0,54	0,46	0,27	1,00	0,74	0,99	0,93	0,38	0,62
terbutryne	0,93	0,75	0,78	0,95	0,48	0,74	0,55	0,67	0,45	0,18	0,78	0,89	0,50	0,56	0,93	0,73	0,16	0,57	0,75	0,28	0,74	1,00	0,78	0,70	0,19	0,58
terbutylazine	0,73	0,67	0,68	0,77	0,45	0,61	0,63	0,80	0,53	0,62	0,83	0,79	0,60	0,72	0,84	0,76	0,60	0,52	0,02	0,23	0,99	0,78	1,00	0,93	0,24	0,64
terbutylazine déséthyle	0,69	0,70	0,75	0,77	0,32	0,69	0,79	0,89	0,73	0,53	0,74	0,65	0,50	0,53	0,80	0,62	0,87	0,47	0,00	0,10	0,93	0,70	0,93	1,00	0,53	0,75
trifloxistrobine	0,36	0,72	0,83	0,40	0,24	0,69	0,98	0,76	0,98	0,48	0,14	0,33	0,36	0,07	0,49	0,33	0,78	0,50	0,41	0,07	0,38	0,19	0,24	0,53	1,00	0,75
paracétamol	0,70	0,85	0,86	0,73	0,12	0,84	0,84	0,91	0,88	0,26	0,82	0,62	0,78	0,64	0,78	0,78	0,78	0,56	0,24	0,28	0,62	0,58	0,64	0,75	0,75	1,00

La présence de ce médicament indique des rejets d'eaux usées non traitées. Les molécules présentant une forte corrélation avec celle-ci sont donc fortement susceptibles d'être originaires de la fraction d'eaux usées présente dans l'effluent (124 DCPU, 1343 DCPMU, AMPA, carbendazime, diflufénican, diuron, DMSA, fipronil,

fipronil sulfide, glyphosate, hydroxyatrazine, hydroxysimazine, simazine, terbutryne, terbuthylazine, terbuthylazine déséthyle, trifloxystrobine). La consommation et le rejet de paracétamol n'étant à priori pas liés aux précipitations, l'hypothèse la plus vraisemblable serait la formation de zones de rétention de la contamination (éventuellement sous forme de dépôts) au sein du réseau d'eaux pluviales, progressivement lessivées au cours des épisodes pluvieux sous un effet « chasse d'eau ».

### II.1.2. Impact de la méthodologie d'échantillonnage

La représentativité de l'échantillonnage conditionne la pertinence des flux calculés. Dans le cadre de la caractérisation des 10 plus gros exutoires pluviaux de Bordeaux Métropole, l'augmentation du niveau d'effluent dans la canalisation (5 cm) permet le déclenchement d'un préleveur automatique qui échantillonne en continu l'exutoire durant 5 min. Ainsi seuls les premiers effluents générés par les précipitations sont caractérisés. La réalisation d'un pollutogramme (détaillé dans la partie précédente) a toutefois mis en évidence des fluctuations de concentration au cours des précipitations, ce qui interroge quant à la pertinence de cette méthodologie. Il est donc possible de confronter les deux approches afin de discuter de la représentativité de la méthode d'échantillonnage face à la complexité de l'échantillon en comparant les concentrations du premier prélèvement du pollutogramme (T0) avec les concentrations moyennes de l'évènement dans son ensemble (Figure 67).

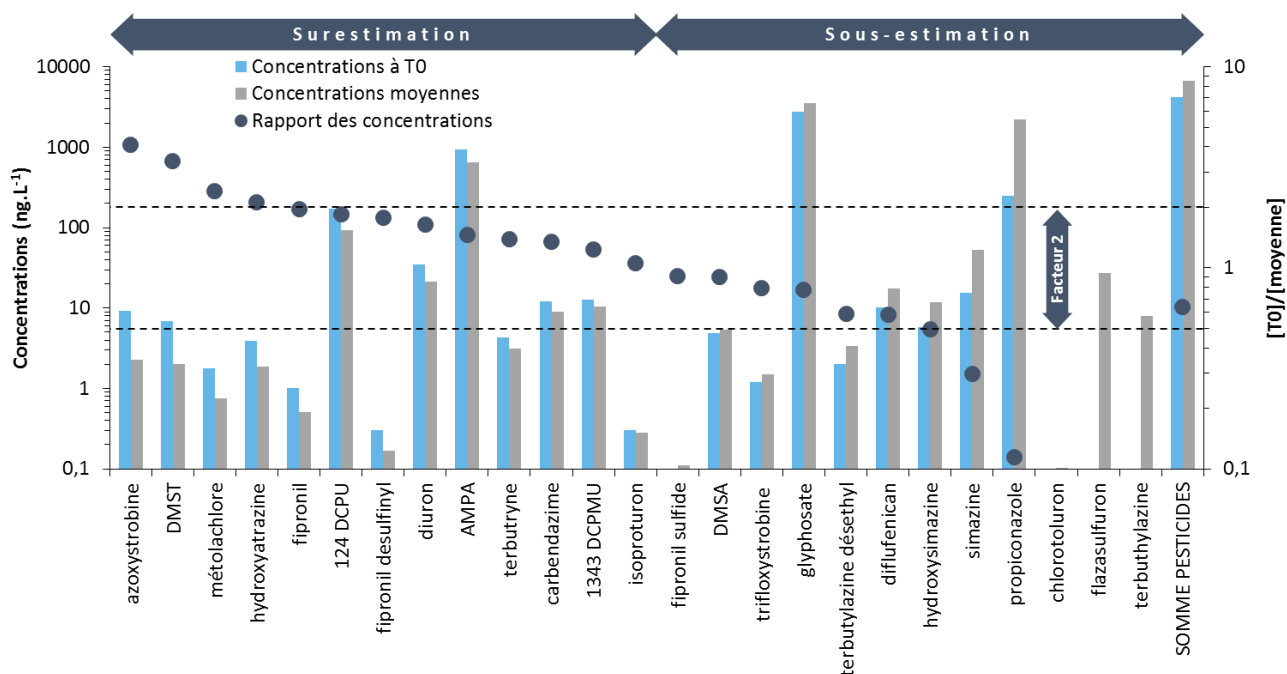


Figure 67. Comparaison des concentrations en pesticides estimées à l'aide de la méthodologie appliquée dans le cadre du Plan Micropolluant – Bordeaux Métropole (concentration à T0), avec les concentrations moyennées par le débit de l'évènement pluvial dans son ensemble

De façon générale, l'échantillonnage des premiers effluents de l'exutoire entraîne une légère sous-estimation des concentrations totales, d'un facteur 1,6 ; cela est acceptable au vu de la forte variabilité de

concentrations pour un même exutoire entre deux prélèvements (cf. partie II.2 page 209). Toutefois, si la majorité des concentrations estimées sont proches à un facteur 2 près, il apparaît que la considération des premiers effluents uniquement entraîne la sous-estimation de la concentration de certaines molécules (chlorotoluron, flazasulfuron, propiconazole, simazine, terbuthylazine) quand d'autres sont surestimées (azoxystrobine, DMST, hydroxyatrazine, métolachlore). Les molécules surestimées sont celles présentant des concentrations plus importantes au début du pollutogramme, et celles sous-estimées correspondent aux composés présentant des pics de contamination plus tardifs. Parmi les composés majoritaires dans l'exutoire, seul le propiconazole souffre d'une forte sous-estimation d'environ un facteur 10 ce qui peut remettre en question la qualité des flux calculés. Cette sous-estimation est en lien avec la présence d'un pic de contamination important entre (22 et 30 min). Toutefois, les concentrations dans les exutoires pluviaux sont très variables, à la fois entre les différents exutoires, mais également au sein d'un même ouvrage pour différents événements pluviaux en raison de différences d'usages entre les bassins de collecte, des périodes d'application des molécules, de l'intensité des précipitation, de la période de temps sec précédent l'évènement pluvieux, etc. (Gasperi et al., 2014; Zgheib et al., 2012, 2011a).

Ainsi, bien qu'imparfaite, la méthodologie appliquée semble permettre une relativement bonne estimation des concentrations dissoutes sur les premiers temps de la pluie. Des prélèvements moyennés par le débit sur l'ensemble de la précipitation auraient pu toutefois permettre de caractériser plus exhaustivement chacun des événements et réduire la part d'erreur imputable au seul échantillonnage ponctuel, moins représentatif. Il est impossible à partir de cette seule expérimentation d'extrapoler des facteurs correctifs, la détermination de tels paramètres nécessitant la réalisation de pollutogrammes sur chacun des exutoires et sur plusieurs événements pluviaux afin d'en déterminer la variabilité. Pour cette raison, les concentrations estimées dans les exutoires pluviaux n'ont pas été corrigées afin de ne pas introduire d'incertitudes supplémentaires dans l'estimation des flux.

## II.2. Caractérisation des exutoires pluviaux de la Métropole Bordelaise

Les 10 plus gros exutoires pluviaux de Bordeaux Métropole (en termes de volumes rejetés) ont été caractérisés entre 2013 et 2015 pour un total de 5 campagnes d'échantillonnage (détail des concentrations en Annexe 7, page 351). Les gammes de concentrations des principaux pesticides retrouvés sont détaillés Tableau 25, et les profils de contamination sont présentés Figure 68. Sur les 41 pesticides recherchés pour l'ensemble des 10 exutoires pluviaux, 6 n'ont jamais été quantifiés (acétochlore ESA, alachlore, dichlorvos, dimétachlore, métolachlore ESA et ométhoate) et 4 le sont systématiquement : AMPA ( $1817,7 \pm 2412,0 \text{ ng.L}^{-1}$ ), diuron ( $1932,2 \pm 12012,3 \text{ ng.L}^{-1}$ ), glyphosate ( $5424,7 \pm 13417,4 \text{ ng.L}^{-1}$ ), terbuthryne ( $12,0 \pm 12,0 \text{ ng.L}^{-1}$ ). Zgheib et al. (2011a, 2012) et Gasperi et al. (2014) rapportent également dans leurs travaux la quantification systématique d'AMPA, de diuron et de glyphosate dans les EP Parisiens.



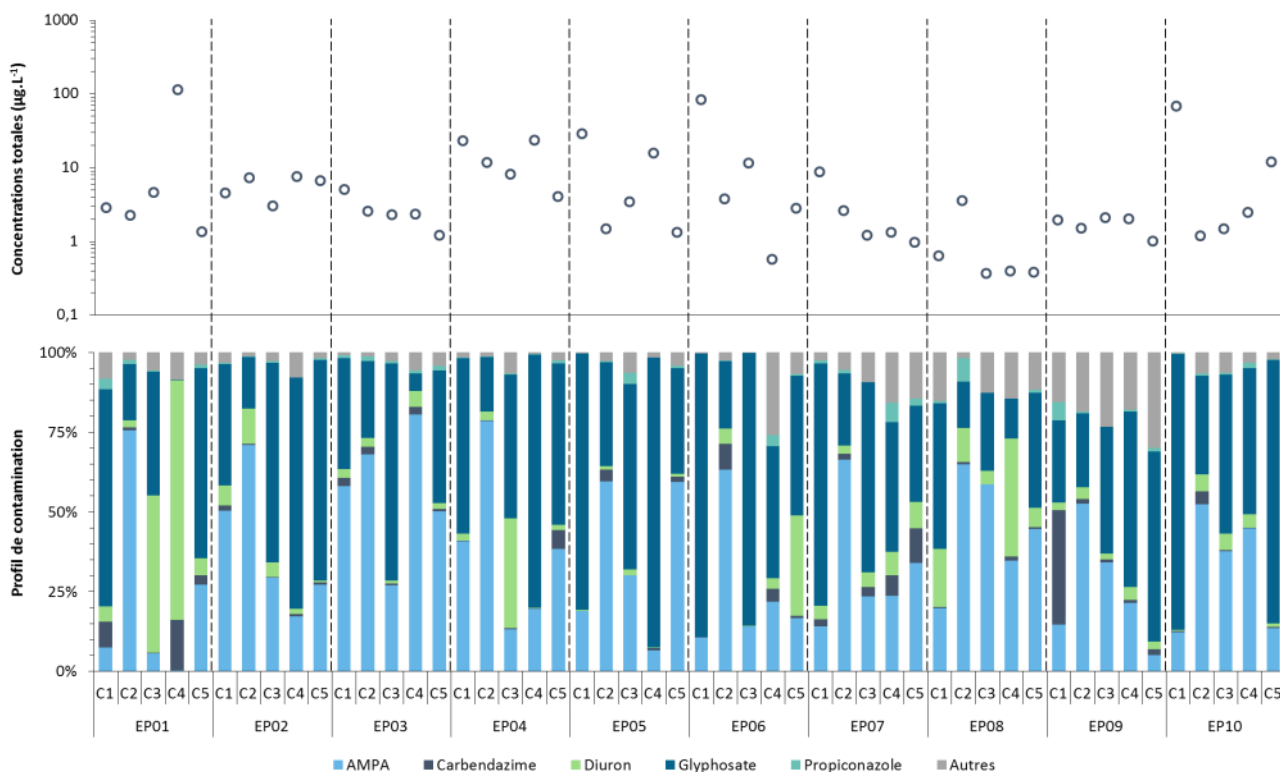


Figure 68. Concentrations totales et profils de contamination des exutoires pluviaux

Ils rapportent également des fortes fréquences de quantification pour l’isoproturon contrairement à ce qui est observable sur les EP Bordelais. Cette différence pourrait être due aux usages phytopharmaceutiques de cette molécule (céréales) : la réduction progressive de ces derniers par anticipation de son interdiction en tant que phytopharmaceutique (2017) aurait pu entraîner une diminution progressive des apports au cours de ces dernières années. Il est de plus difficile d’estimer la part apportée via les usages biocides de cette substance (protection des matériaux de construction et pellicules) du fait de l’absence de référencement des usages au niveau local, contrairement aux usages agricoles.

Tableau 25. Comparaison des concentrations estimées en pesticides dans les exutoires pluviaux avec les données disponibles dans la littérature

	Suivi 2013 / 2015	Botta et al. (2009)	Battaglin et al. (2014)	Gasperiet al. (2014)	Bollmann et al. (2014b)	Bucheli et al. (1998)	Quaghebeu r et al. (2004)	Wu et al. (2015)	(Mertens et al., 2018)	(Zgheib et al., 2012)
AMPA	50 - 10000	150 - 950	40 - 480	16 - 7077	-	-	-	-	-	320 - 660
Carbendazime	2 - 18000	-	-	7 - 1360	45 - 300	-	-	-	-	-
Diuron	10 - 85000	-	-	25 - 10000	-	7	10 - 11000	-	700	360 - 640
Fipronil	0,3 - 18	-	-	-	-	-	-	0,8 - 200	-	-
Glyphosate	50 - 72000	100 - 1700	110 - 2500	95 - 800	-	-	-	-	-	<50 - 1900
Hydroxyatrazine	1 - 150	-	-	-	-	30 - 170	-	-	-	-
Isoproturon	0,2 - 25	-	-	3 - 930	2	-	10 - 1200	-	-	<50 - 600
Propiconazole	3 - 360	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Terbutryne	1 - 50	-	-	-	52 - 1800	-	-	-	30	-

La carbendazime ( $451,1 \pm 2588,8 \text{ ng.L}^{-1}$ ), le diflufénican ( $13,2 \pm 16,1 \text{ ng.L}^{-1}$ ), l'hydroxyatrazine ( $25,7 \pm 33,1 \text{ ng.L}^{-1}$ ) et le propiconazole ( $33,8 \pm 43,4 \text{ ng.L}^{-1}$ ) font également partie des pesticides les plus fréquemment quantifiés (>90%), ce qui est aussi en accord avec Gasperi et al. (2014). Les concentrations estimées pour les molécules majoritairement retrouvées sont du même ordre de grandeur que celle disponibles dans la littérature pour les eaux de ruissellement urbaines (Battaglin et al., 2014; Bollmann et al., 2014b; Botta et al., 2009; Gasperi et al., 2014; Quaghebeur et al., 2004) présentées Tableau 25.

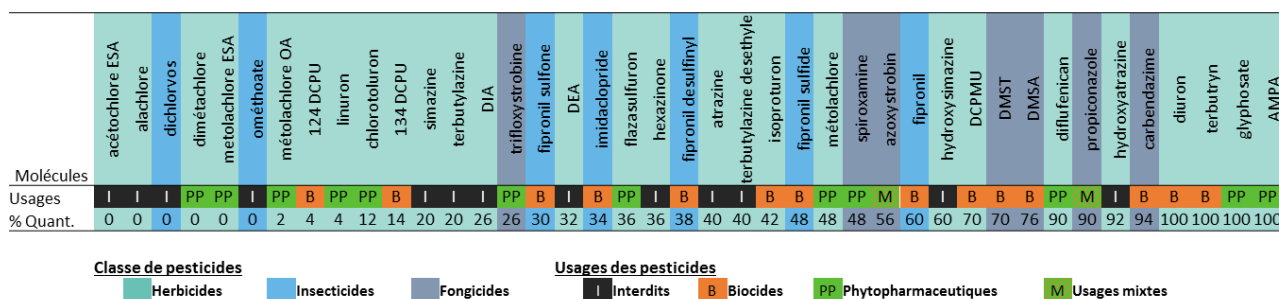


Figure 69. Classification des pesticides par fréquence de quantification dans les exutoires pluviaux suivis en lien avec les organismes cibles et les usages.

Les molécules les plus fréquemment retrouvées hormis le glyphosate et l'AMPA sont des biocides utilisés dans le cadre de la protection du bois, des matériaux de construction et de textiles/fibres/cuirs. Il semble y avoir un fort lien entre la nature des usages et la fréquence de quantification (Figure 69), les phytopharmaceutiques et les molécules interdites étant généralement moins souvent quantifiés dans les exutoires que les biocides. Contrairement à ce qui avait été mis en évidence par Botta et al. (2009), le glyphosate est systématiquement retrouvé dans les exutoires pluviaux, même hors période d'utilisation agricole. Cela peut être le fait d'un changement dans les usages ou les pratiques depuis cette étude, mais également à des différences dans la nature du bassin de collecte de chacun des exutoires.

L'étude du rapport de concentrations entre l'AMPA et le glyphosate met en évidence des différences de profil. Sur 30 des évènements échantillonnés tous ouvrages confondus, le glyphosate est majoritaire alors que l'AMPA domine pour les 20 restants (Figure 70). Aucune différence significative n'est cependant mise en évidence entre les différents exutoires concernant les rapports de concentration (test de Pearson et comparaison par paire de Cover Inman ; p-value unilatérale=0,269 ;  $\alpha=0,05$ ), ce qui traduit une forte variabilité de concentration au sein des différents exutoires suivis, sans lien avec la nature du bassin de collecte. Zgheib et al. (2012) présentent des conclusions équivalentes concernant le profil de contamination en pesticides de différents exutoires pluviaux en Région Parisienne. La plus forte proportion d'AMPA traduirait des usages éloignés de la sortie de l'exutoire, ou anciens, ayant permis la dégradation du glyphosate. Toutefois une autre piste est à envisager : des analyses complémentaires ont mis en évidence la présence de paracétamol dans les différents exutoires (Granger et al., 2016) tel que présenté Figure 71, ce

qui est révélateur de la présence d'eau usées non traitées (mauvais raccordements) dans les eaux pluviales puisque ce médicament est très bien traité par les STEU (Choubert et al., 2012a). Or l'AMPA est également produit lors de la dégradation de certains détergents, et notamment de lessives (Jaworska et al., 2002; Skark et al., 1998) ; il est donc possible qu'une partie de la contamination en AMPA ne soit pas directement liée à la dégradation du glyphosate mais à celle des phosphonates, ces derniers étant présents dans une grande majorité des lessives disponibles sur le marché (Comber et al., 2013). Il est à ce stade impossible de distinguer la part respective des deux voies identifiées car aucune corrélation ne peut être faite entre les concentrations en AMPA et celles en paracétamol ou avec le glyphosate (test de Pearson et comparaison par paire de Cover Inman). L'analyse du Bore, également employé dans certains détergents (Vengosh, 1998) aurait pu donner des indications complémentaires et potentiellement permettre l'identification de l'origine de l'AMPA.

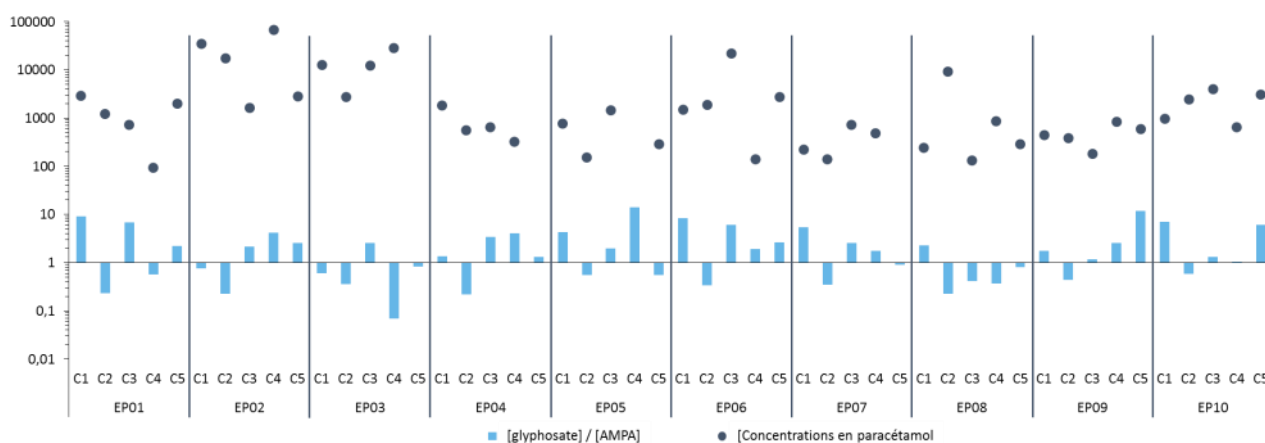


Figure 70. Rapport de concentration entre l'AMPA et le glyphosate, et concentrations en paracétamol pour l'ensemble des exutoires pluviaux étudiés (Granger et al., 2016)

Les concentrations totales fluctuent fortement allant de  $502 \text{ ng.L}^{-1}$  (EP08- septembre 2014) à  $113\,306 \text{ ng.L}^{-1}$  (EP01 – octobre 2015). Des variations inter-exutoires sont également observables, allant de 22% (EP05 –  $2\,195 \pm 474 \text{ ng.L}^{-1}$ ) à 186% (EP08 –  $2\,6207 \pm 48\,702 \text{ ng.L}^{-1}$ ). Le site EP01 présente une contamination différente de celle de l'ensemble des autres exutoires et campagnes de prélèvements pour le mois d'octobre 2015 (EP01-C4 dans la Figure 68). Il présente de fortes concentrations en azoxystrobine ( $229 \text{ ng.L}^{-1}$ ), carbendazime ( $17\,804 \text{ ng.L}^{-1}$ ), ainsi qu'en diuron ( $85\,100 \text{ ng.L}^{-1}$ ) et trois de ses métabolites : le 124 DCPU ( $109 \text{ ng.L}^{-1}$ ), le 134 DCPU ( $8\,592 \text{ ng.L}^{-1}$ ) et le 1343 DCPMU ( $643 \text{ ng.L}^{-1}$ ). Les concentrations estimées sont plus de 80 fois supérieures à la moyenne des concentrations retrouvées pour le même exutoire aux autres temps de prélèvements. Les 3 molécules mères partagent un usage commun : la protection de matériaux de construction, ce qui laisse songer à une origine commune en lien avec cet usage. Il est possible que les apports identifiés proviennent de zones de construction sur le bassin versant de l'exutoire dont les charges en biocide ont été lessivées par les précipitations. Il est toutefois difficile de remonter à la source précise de ces apports au vu de la surface collectée (657 ha).

Des flux globaux peuvent être calculés à l'année, en pondérant par le débit les concentrations estimées pour chacun des événements, et en les multipliant par le débit total de l'exutoire pour l'année considérée. L'importance de l'évènement échantillonné est ainsi prise en compte au regard de l'ensemble des autres événements. La Figure 71 met en évidence une forte variabilité des apports en pesticides au sein des exutoires pluviaux avec des flux allant de 27 g.an<sup>-1</sup> (EP05 - 2015) à 14600 g.an<sup>-1</sup> (EP10 - 2013). Au sein d'un même ouvrage les flux annuels varient également, de 21% (EP02) à 157% (EP05). Les exutoires pluviaux présentent donc des flux non négligeables vers le milieu mais très peu constants d'une année sur l'autre ce qui en complexifie l'étude. Les quantités de matières actives collectées vont dépendre de la durée des périodes de temps sec (dépôts), des périodes de traitement, et des précipitations concernant à la fois les volumes d'eau précipités et la durée totale de la pluie (Gasperi et al., 2014; Zgheib et al., 2012, 2011a). Zgheib et al. (2012), mettent également en évidence une forte variabilité de profils et concentrations en micropolluants dans des exutoires pluviaux de l'agglomération Parisienne. Selon cette même étude, cette variabilité serait même plus importante que la variabilité inter-exutoires du fait d'apports très globaux en contaminants, non dépendants de l'occupation des sols du bassin versant collecté.

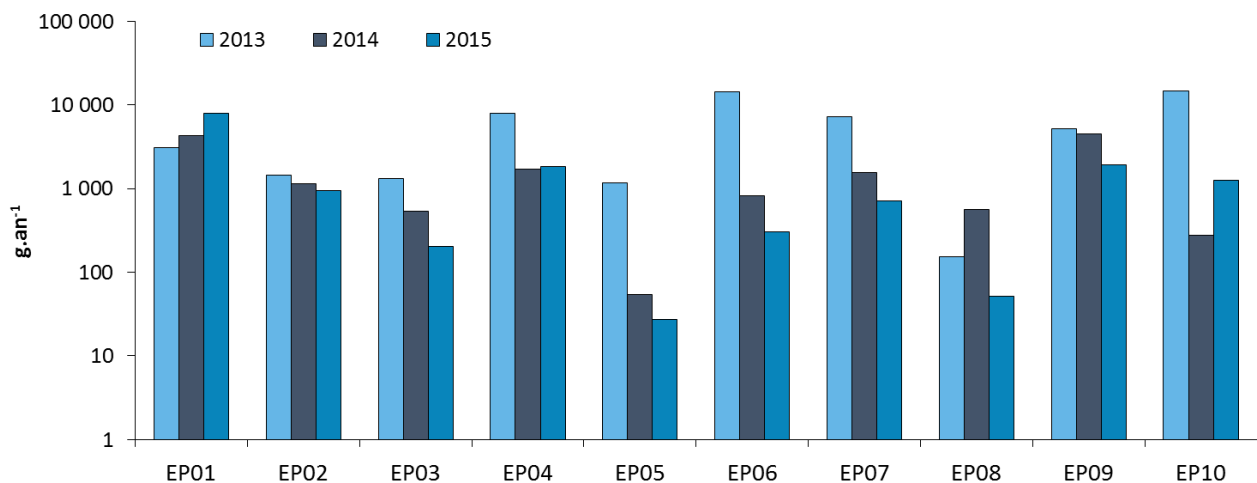


Figure 71. Flux en pesticides sur les 10 exutoires pluviaux suivis pour les années 2013, 2014 et 2015

L'évaluation précise des apports demanderait idéalement une approche holistique de l'ensemble des précipitations pour un même exutoire, c'est-à-dire la caractérisation systématique des événements pluvieux dans leur intégralité et sur une longue période (pluriannuelle). Une telle démarche est lourde et coûteuse, ce qui la rend difficilement transposable à grande échelle. Toutefois, aucune différence significative entre les flux annuels des différents exutoires n'a pu être mise en évidence sur la base des prélèvements effectués. Cela confirme les observations de Zgheib et al. (2011a) concernant l'absence d'impact de l'occupation des sols sur les quantités de pesticides retrouvées dans les eaux de lessivage en zone urbaine.

Bien que les eaux de ruissellement soient identifiées comme vectrices de pesticides, ces propos doivent être nuancés au vu de la présence de paracétamol dans les exutoires (Granger et al., 2016), traceur

d'eaux usées non traitées. Ainsi une fraction des pesticides quantifiés pourraient provenir des eaux usées mal raccordées se rejetant dans l'exutoire, ce qui permettrait d'expliquer une part des apports en AMPA suite à la dégradation de phosphonates présents dans les lessives (Jaworska et al., 2002; Skark et al., 1998), mais serait également susceptible d'apporter une part non négligeable de pesticides normalement rattachés au réseau d'assainissement.

### II.3. Apports par temps sec

Bien que les flux maximums en pesticides soient attendus en période de pluie, des apports continus via les effluents sont observables dans les exutoires pluviaux. Ils peuvent correspondre à des infiltrations d'eaux claires parasites ou à des eaux usées mal raccordées. Bien que minimes, les différences d'apports entre temps sec et périodes pluvieuses peuvent être estimées sur le site Bois Grammont pour l'année 2016 au cours de laquelle les deux typologies ont été suivies. Les flux estimés en temps de pluie sont calculés sur la base des volumes d'eaux pluviales rejetées en 2016 par l'exutoire, et les flux en temps sec sont extrapolés sur l'année à partir du nombre de jours de temps sec en 2016 (207 jours) sur la base d'un débit constant. Le comparatif est présenté Figure 72 et met en évidence des flux près de 15 fois plus importants sous influence pluviale qu'en période de temps sec.

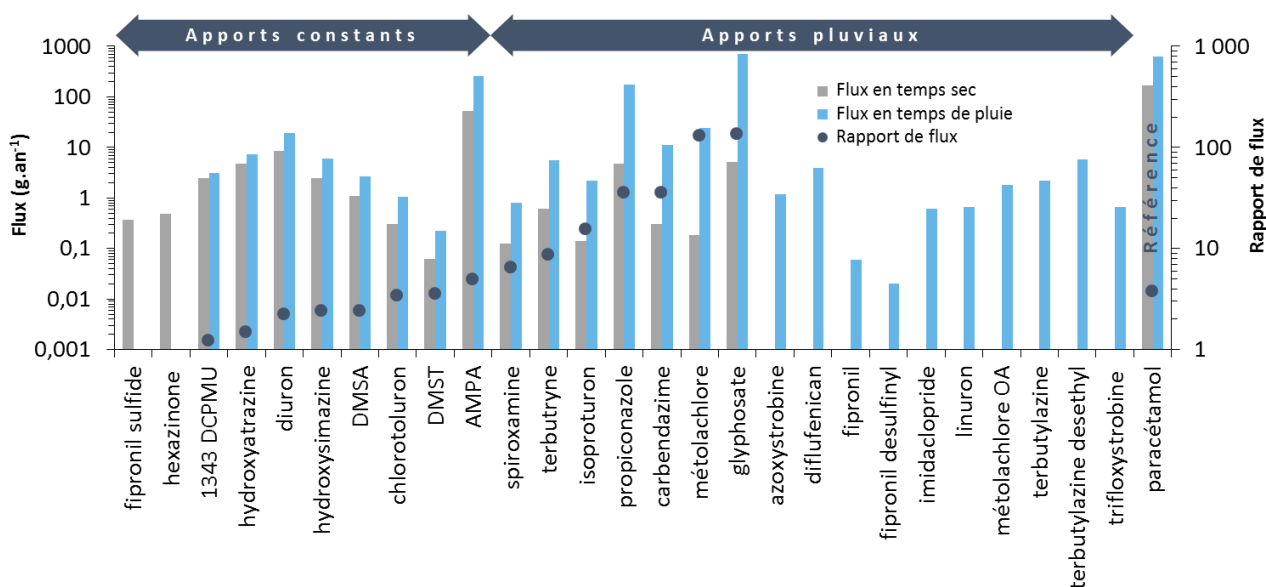






Figure 72. Comparaison des flux annuels au niveau du site de Bois Grammont entre les périodes de temps sec et les périodes pluviales

D'un point de vue qualitatif, les deux typologies partagent des profils de contamination proches concernant les molécules majoritairement quantifiées. Toutefois il est possible de noter la présence d'azoxystrobine (1,2 g.an<sup>-1</sup>), de diflufenican (4,0 g.an<sup>-1</sup>), de fipronil (0,1 g.an<sup>-1</sup>), de fipronil désulfinyl (0,02 g.an<sup>-1</sup>), d'imidaclopride (0,6 g.an<sup>-1</sup>), de linuron (0,7 g.an<sup>-1</sup>), de métolachlore OA (1,8 g.an<sup>-1</sup>), de terbutylazine (2,2 g.an<sup>-1</sup>), de terbutylazine déséthyle (5,8 g.an<sup>-1</sup>) et de trifloxystrobine (0,7 g.an<sup>-1</sup>) uniquement en temps de

pluie. Cela implique des apports inexistantes en temps sec ou à des concentrations inférieures aux limites de quantifications. De même il est possible de calculer des flux en fipronil sulfide ( $0,4 \text{ g.an}^{-1}$ ) et hexazinone ( $0,5 \text{ g.an}^{-1}$ ) uniquement en temps sec, vraisemblablement du fait d'une dilution des apports jusqu'à des concentrations inférieures aux limites de quantification en temps de pluie ; cela est révélateur d'apports constants au cours du temps.

La présence de paracétamol dans ces effluents met une nouvelle fois en évidence des rejets d'eau usées non traitées qui peuvent être source de pesticides et contribueraient de façon continue aux apports vers les milieux aquatiques que ce soit temps sec ou par temps de pluie. Toutefois, les flux en paracétamol sont près de 4 fois moins importants en temps sec par rapport au temps de pluie, avec des apports respectifs de  $167 \text{ g.an}^{-1}$  et  $635 \text{ g.an}^{-1}$ . En partant du postulat que les apports en paracétamol sont constants du fait d'un mauvais raccordement de réseau d'assainissement sur le pluvial, il est possible d'envisager l'accumulation d'effluents dans des zones « basses » du réseau qui seraient purgées par les précipitations, expliquant la différence de flux. Sur cette base, il est possible d'identifier des pesticides potentiellement apportés via le réseau d'assainissement, en opposition aux pesticides apportés préférentiellement par lessivage de surfaces contaminées (Figure 72). Il a toutefois été mis en évidence la forte variabilité des profils de contamination d'un évènement pluvial sur l'autre ainsi qu'entre les différents exutoires. De ce fait, la prise en compte d'autres ouvrages pourrait permettre de confirmer ou non les tendances observées.

-  **Présence de pesticides dans les exutoires pluviaux, principalement glyphosate/AMPA et des biocides utilisés pour la protection des matériaux de construction, du bois, des textiles/polymères/cuir/fibres.**
-  **Forte variabilité inter et intra-ouvrage en terme de concentration et de profil de contamination, rendant l'estimation des flux très complexes sur de faibles durées.**
-  **Apports également par temps sec probablement en lien avec la présence d'eaux usées non traitées dans les canalisations, tracées par la présence de paracétamol.**
-  **Nécessité de considérer les exutoires pluviaux comme des vecteurs non négligeables de micropolluants vers le milieu et mettre en place des mesures de gestion pour limiter les apports car cela est susceptible d'augmenter localement la concentration au niveau du point de rejet (ex : diuron).**

### III. Effluents urbains : vecteurs de pesticides

#### III.1. Stations de traitement des eaux usées

##### III.1.1. Concentrations en pesticides dans les eaux brutes et effluents traités

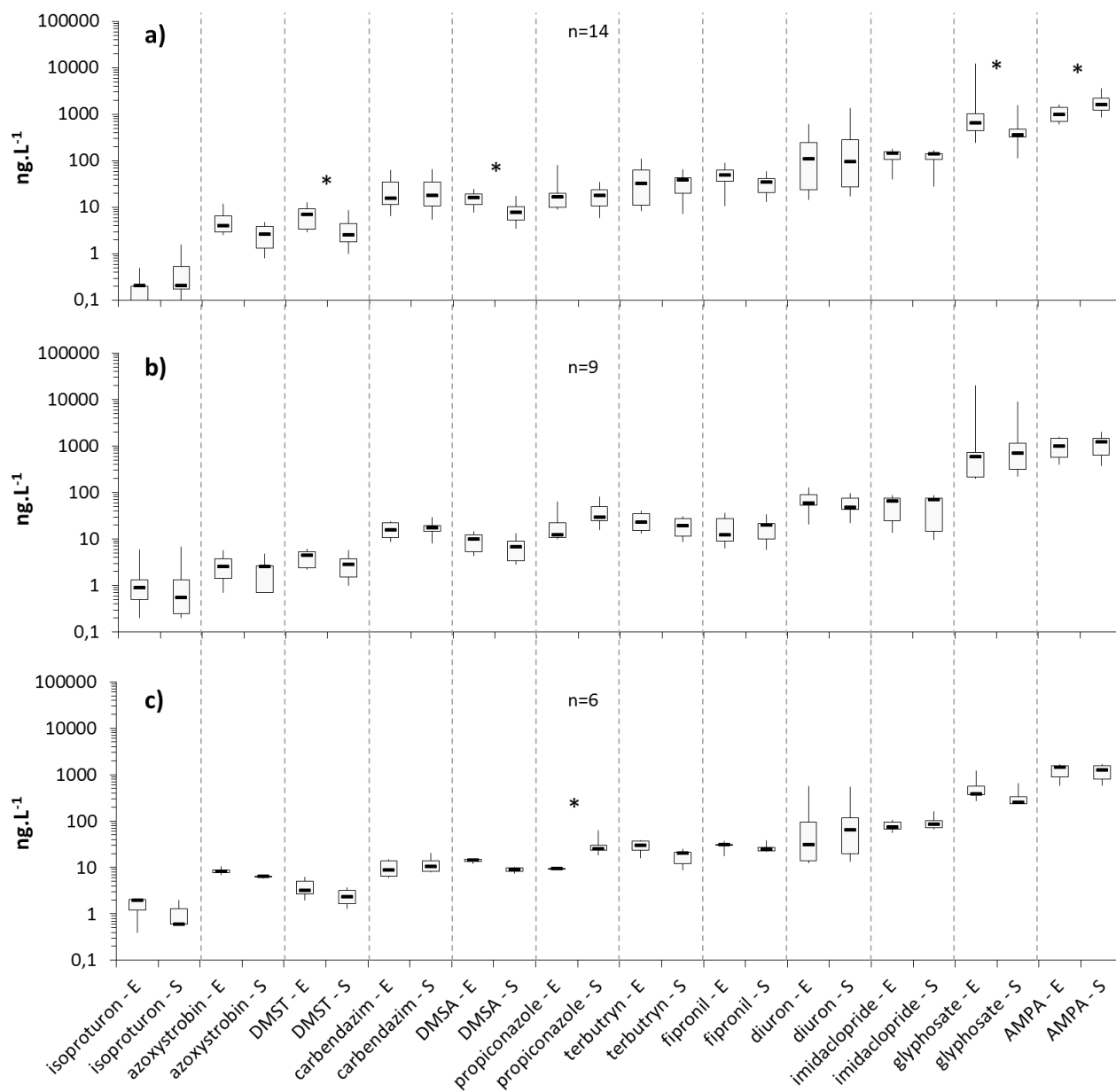


Figure 73. Concentrations des principaux pesticides retrouvés dans les stations de traitement des eaux usées de Cantinolle (a), Louis Fargue (b) et Clos de Hilde (c) – minimum, quartile 1, médiane, quartile 3 et maximum pour chacune des molécules ; distinction entre les eaux brutes (E) et les effluents traités (S) ; \* : niveau de significativité déterminé à l’aide d’un test de Mann-Whitney ( $\alpha=0,05$ )

Les stations de traitement des eaux usées sont reconnues pour être des vecteurs de pesticides (Battaglin et al., 2014; Bollmann et al., 2014a; Botta et al., 2009; Campo et al., 2013; Kahle et al., 2008; Köck-Schulmeyer et al., 2013; Kolpin et al., 2006; Loos et al., 2013; Mailler et al., 2016; Martin Ruel et al., 2011) en raison des performances de traitement limitées vis-à-vis des micropolluants (Choubert et al., 2011a, 2011b; Köck-Schulmeyer et al., 2013; Martin Ruel et al., 2011). Trois des plus importantes STEU de Bordeaux

Métropole ont été caractérisées à la fois pour les eaux brutes et pour les effluents de sortie : Cantinolle (localisée sur le bassin versant de la Jalle de Blanquefort), Clos de Hilde et Louis Fargue (détails sur les sites et méthodologies donnés dans le chapitre 2).

Sur les 41 substances suivies, 12 n'ont jamais été mises en évidence dans les effluents (124 DCPU, acétochlore ESA, alachlore, dichlorvos, dimétachlore, linuron, métolachlore ESA, métolachlore OA, ométhoate, terbuthylazine déséthyle, trifloxistrobine) et 8 ont été quantifiées systématiquement (AMPA, carbendazime, diuron, DMST, fipronil, glyphosate, imidaclopride, terbutryne). Les 3 STEU présentent des concentrations relativement proches (Figure 73), la dispersion des données étant inférieure à un facteur 2 dans la majorité des cas entre les différents ouvrages, à la fois pour les eaux brutes, mais également en ce qui concerne les effluents traités. Les seules molécules présentant des différences significatives de concentrations entre ces deux types d'effluents (bruts et traités) sont le DMSA, le DMST, le glyphosate et l'AMPA en STEU de Cantinolle, ainsi que le propiconazole en STEU de Clos de Hilde. Le DMSA, le DMST et le glyphosate sont significativement abattus en STEU. Toutefois, l'AMPA semble généré dans le cadre du traitement. Cela semble cohérent avec les sources connues de cette molécule (dégradation de détergents et du glyphosate). Le propiconazole présente également des concentrations significativement plus importantes en sortie qu'en entrée. Une des principales raisons pourrait être un effet matriciel affectant la justesse de quantification dans les eaux brutes et entraînant une sous-estimation de cette molécule (Köck-Schulmeyer et al., 2013). En effet, le propiconazole ne possède pas son étalon équivalent marqué en tant qu'étalon interne et il est possible que les comportements analytiques du carbofuran-*d3* et du propiconazole divergent.

Les concentrations individuelles moyennes des pesticides sont cohérentes avec la littérature (Weston et Lydy, 2010; Choubert et al., 2011a; Campo et al., 2013; Köck-Schulmeyer et al., 2013; Bollmann et al., 2014a), ainsi qu'avec des travaux précédents conduits sur ces mêmes STEU (Cruz, 2015). Des exemples sont synthétisés dans le Tableau 26 ci-dessous.

**Tableau 26. Comparaison des concentrations estimées en pesticides en entrée de STEU avec les données disponibles dans la littérature (ng.L<sup>-1</sup>)**

	Suivi 2014 /2016	Cruz (2015)	Bollmann et al. (2014a)	Weston et Lydy (2010)	Campo et al. (2013)	Köck-Schulmeyer et al. (2013)	Choubert et al. (2011a)
AMPA	100 – 2000	-	-	-	-	-	1 400
Atrazine	1 – 20	5	-	-	11	1	20
Carbendazime	10 – 20	10	20 - 60	-	-	-	-
Diuron	50 – 200	30 - 200	10	-	35	93	300
Fipronil	10 – 50	30 - 150	-	40 - 120	-	-	-
Glyphosate	100 - 1000	-	-	-	-	-	730
Imidaclopride	10 - 100	10 - 130	-	-	3	-	-
Isoproturon	0,1 - 3	0,3 - 1	10	-	3	-	20
Terbutryne	10 - 50	20 - 50	20 - 50	-	9	-	-
Terbuthylazine	0,2 - 1	0,2 - 1	-	-	-	20	-

Les données peuvent également être comparées à celles générées dans le cadre des travaux de thèse de J. Cruz (2015) sur les STEU Louis Fargue et Clos de Hilde. L'ensemble est cohérent et atteste de la grande



stabilité de la contamination des eaux brutes au cours du temps. Cela traduit une constance dans les usages. Il est également possible de comparer les résultats obtenus avec les effluents traités des STEU à l'échelle Européenne (Loos et al., 2013). Les concentrations en diuron, isoproturon et atrazine sont du même ordre de grandeur, ce qui atteste d'usages similaires au niveau européen pour ces substances. Cela n'est pas surprenant au vu de la politique commune de ces pays quant à l'évaluation des substances chimiques et leur autorisation de mise sur le marché, même si des différences peuvent exister selon le pays considéré. Cela reste révélateur d'usages communs, ce qui faciliterait la transposition d'un pays à l'autre d'une démarche de réduction à la source de substances identifiées comme problématiques pour le milieu.

La majorité des molécules ne présentent pas de différence significative de concentrations entre les eaux brutes et les effluents traités ce qui semble confirmer l'aspect réfractaire des pesticides concernant les traitements en STEU. Les seules exceptions sont le DMSA, le DMST et le glyphosate qui sont significativement moins concentrés en sortie de la STEU Cantinolle, ainsi que le l'AMPA et le propiconazole qui présentent des concentrations significativement plus importantes en sortie que dans les eaux brutes, respectivement pour Cantinolle et Louis Fargue uniquement. Toutefois l'estimation des taux d'abattement nécessite le calcul de flux individuels pour chacune des molécules, en entrée et en sortie de chacune des filières (cf. partie III.1.2 ci-dessous).

### ***III.1.2. Performances de traitement des STEU de la métropole Bordelaise***

Des flux annuels en pesticides ont pu être calculés dans les eaux brutes et effluents traités de chacune des STEU, en suivant les recommandations faites par Choubert et al. (2017). Seules les substances présentant des concentrations 10 fois supérieures à la LQ ont été utilisées afin d'assurer une bonne représentativité du taux d'abattement estimé, et seules les molécules possédant une fréquence de quantification >70% ont été considérées (Figure 74). L'efficacité de traitement de l'AMPA, diuron, DMSA, DMST, fipronil, glyphosate, imidaclopride et terbutryne (molécules marquant les effluents de STEU) sont détaillés Figure 75 pour chacune des 3 STEU suivies.

Conformément à ce qui était attendu d'après les observations rapportées dans de nombreux travaux (Choubert et al., 2011a, 2011b; Köck-Schulmeyer et al., 2013; Martin Ruel et al., 2011), les taux d'abattement des pesticides suivis sont très faibles dans la majorité des cas ( $8 \pm 37\%$ ), et comparables à ceux calculés dans le cadre des travaux de thèse de J. Cruz sur les STEU Louis Fargue et Clos De Hilde entre 2012 et 2013 en ce qui concerne le diuron (-1 à 2%), l'imidaclopride (-8 à 9%), le fipronil (21 à 38%), la carbendazime (-15 à 0%) et la terbutryne (28 à 45%). Ses travaux faisaient également état d'une certaine variabilité dans les taux d'abattement calculés, qui sont le reflet de différences de fonctionnement, entre autre en lien avec les conditions météorologiques et la part d'eaux pluviales dans les réseaux.

Seuls le DMST et le DMSA, produits de transformation respectifs du tolylfluanide et du dichlofluanide, présentent de taux d'abattement proches des 50%. Les trois STEU sont équipées des mêmes procédés de traitement (biofiltration) et devraient en conséquence présenter des performances de traitement équivalentes pour l'ensemble des molécules considérées comme c'est le cas pour le fipronil, le glyphosate ou l'imidaclopride. Toutefois les efficacités de traitement sont significativement différentes entre Cantinolle, Louis Fargue et Clos de Hilde selon le composé considéré, mais restent dans les ordres de grandeurs calculées par J. Cruz (2015) en ce qui concerne Louis Fargue et Clos de Hilde.

Si les trois stations de traitement des eaux usées possèdent les mêmes procédés de traitement, la nature de leurs réseaux d'assainissement respectifs est en revanche différente. Il est ainsi possible de distinguer dans un système d'assainissement : les eaux usées (EU) provenant des ménages et industries, les eaux claires parasites permanentes (ECP) correspondant à des eaux naturelles ou artificielles (captage de sources, drainage de nappes, drainage de fossés, inondations, remontée de nappes, fontaines, drainage de bâtiments, eaux de refroidissement, rejet de climatisation, etc.) généralement peu chargées en matières organiques mais diluant en permanence les effluents urbains, et enfin les eaux claires parasites météoriques (ECPM) correspondant à l'apport d'eaux pluviales dans le réseau d'assainissement.

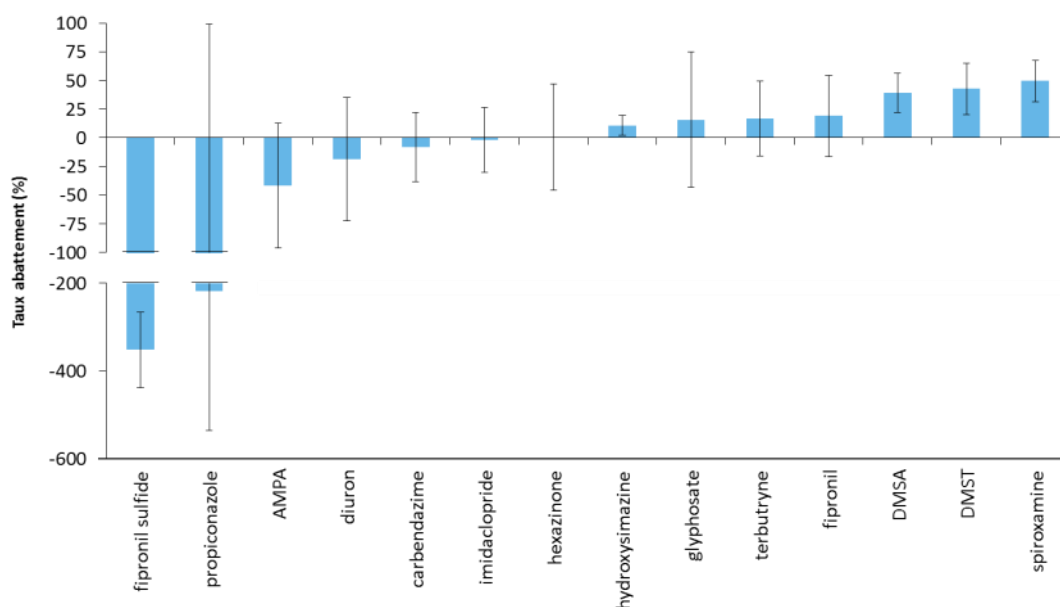


Figure 74. Taux d'abattement moyen des pesticides retrouvés dans les STEU Cantinolle, Clos de Hilde et Louis Fargue du territoire de Bordeaux Métropole

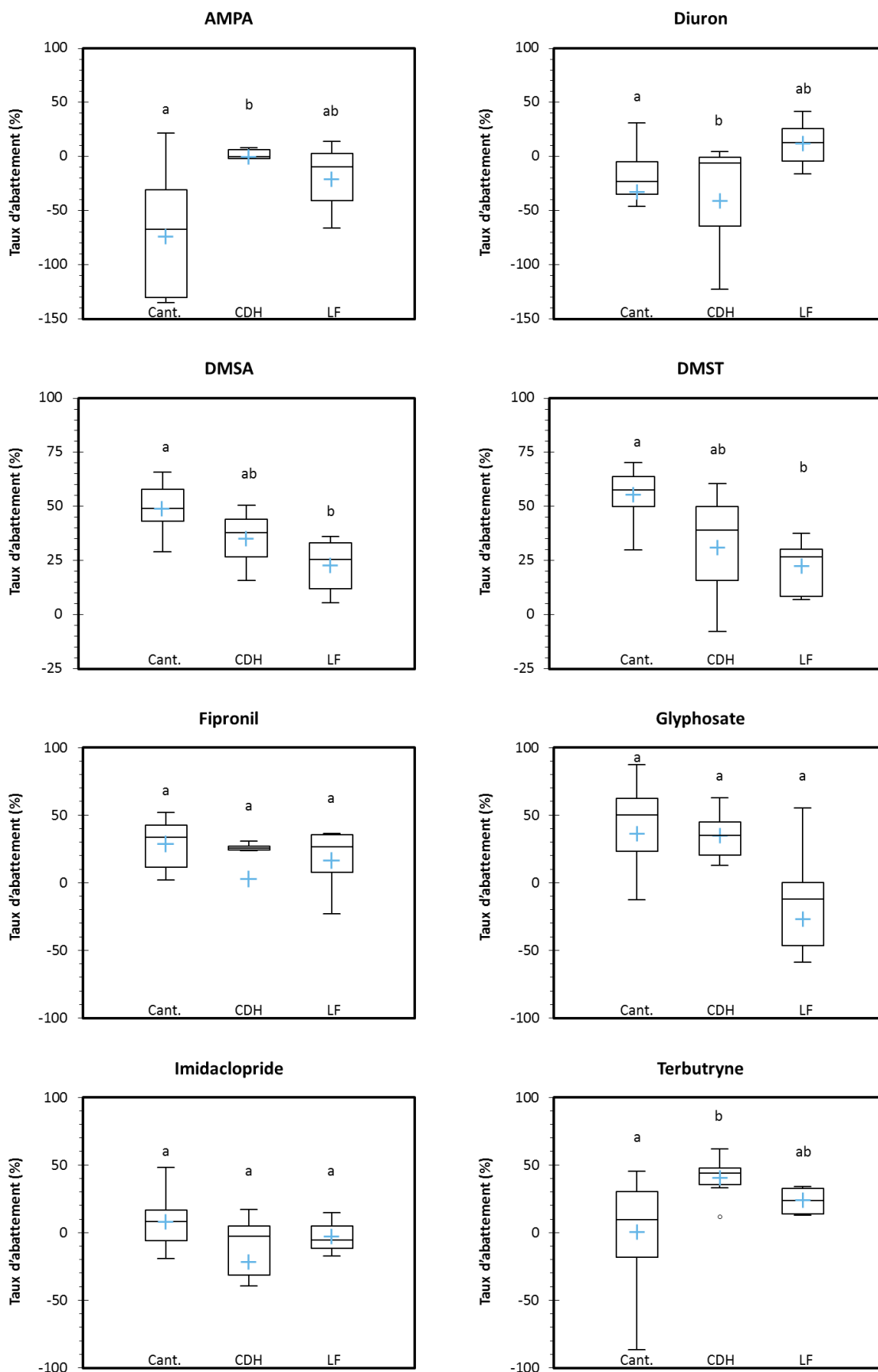


Figure 75. Rendements d'épuration (%) des pesticides majoritaires dans les STEU Cantinolle (Cant.), Clos de Hilde (CDH) et Louis Fargue (LF) pour les années 2014 et 2015 (minimum, quartile 1, médiane, quartile 3, maximum) – niveaux de significativité estimés à partir d'un test de Kruskal Wallis et d'une comparaison par paire de Cover-Inman ( $\alpha=0,05$ )

Les différences observées pourraient être expliquées par la proportion d'eaux claires présentes dans chacun des réseaux susceptibles de perturber les systèmes de traitement. Cantinolle est la STEU la plus séparative, avec seulement 5% d'ECPM ( $273\,000\text{ m}^3\cdot\text{an}^{-1}$ ) contre 15% pour la STEU de Louis Fargue ( $7\,281\,698\text{ m}^3\cdot\text{an}^{-1}$ ). Clos de Hilde présente un statut intermédiaire avec 7% d'ECPM ( $1\,839\,860\text{ m}^3\cdot\text{an}^{-1}$ ). Les ECPM semblent altérer les performances de traitement en ce qui concerne le DMSA et le DMST, Cantinolle présentant les meilleures capacités de traitement (50% et 55%) et Louis Fargue les moins bonnes (22% et 22%).

Toutefois, les performances de traitement semblent également impactées par la proportion d'ECPP en ce qui concerne l'AMPA, le diuron et la terbutryne. En effet, Cantinolle qui présente les plus faibles proportions en ECPP ( $34 \pm 4\%$ ) avec  $1,8\cdot 10^6\text{ m}^3\cdot\text{an}^{-1}$ , suivie de Louis Fargue ( $44 \pm 2\%$ ) avec  $22,5\cdot 10^6\text{ m}^3\cdot\text{an}^{-1}$  puis de Clos de Hilde ( $46 \pm 1\%$ ) avec  $12,7\cdot 10^6\text{ m}^3\cdot\text{an}^{-1}$ . Si l'AMPA et la terbutryne semblent être davantage abattues dans les STEU présentant les plus fortes entrées d'ECPP, il semblerait que la tendance soit inversée en ce qui concerne le diuron (Figure 75).

Bien que la majorité des substances étudiées soient de nature plutôt polaire donc peu liées à la fraction solide d'une eau, cette démarche d'évaluation des performances de traitement vis-à-vis des pesticides reste incomplète du fait de l'absence de caractérisation des boues. En effet, ce compartiment est utile à la compréhension des mécanismes de traitement et permettent de discriminer une dégradation de la molécule d'un simple transfert vers le compartiment solide. L'enjeu de cette étude n'était toutefois pas l'évaluation des performances de traitement en elles-mêmes, mais plutôt l'estimation des flux en pesticides transitant entre le réseau d'assainissement et le milieu naturel.

### **III.1.3. Flux vers le milieu naturel**

En l'absence de traitement efficace des pesticides les STEU Cantinolle, Louis Fargue et Clos De Hilde apportent en moyenne de façon respective :  $13,1\text{ kg}\cdot\text{an}^{-1}$ ,  $137,5\text{ kg}\cdot\text{an}^{-1}$  et  $93,6\text{ kg}\cdot\text{an}^{-1}$  de matières actives. Les concentrations étant relativement proches entre les différentes STEU, ce sont les volumes rejetés qui conditionnent la différence de flux observable entre les différentes stations de traitement. Les flux individuels moyens, présentés Figure 76, sont du même ordre de grandeur que ceux mis en évidence par J. Cruz à l'occasion de la caractérisation des STEU Clos De Hilde et Louis Fargue entre 2012 et 2013 (Cruz, 2015). Ces derniers sont relativement stables à la fois concernant Cantinolle ( $5,0\cdot 10^6 \pm 0,5\cdot 10^6\text{ m}^3\cdot\text{an}^{-1}$ ), Clos de Hilde ( $26,8\cdot 10^6 \pm 3,7\cdot 10^6\text{ m}^3\cdot\text{an}^{-1}$ ) et Louis Fargue ( $48,0\cdot 10^6 \pm 10,5\cdot 10^6\text{ m}^3\cdot\text{an}^{-1}$ ), avec des variabilités respectives de 9%, 14% et 22% (de 2013 à 2015). De plus, les flux calculés sont relativement proches entre les années avec un facteur moyen de  $2,6 \pm 1,5$  pour Cantinolle entre 2014 et 2015, et de  $2,4 \pm 1,9$  pour Louis Fargues ; attestant d'apports stables malgré des bassins versants différents et des intrants d'eaux claires parasites plus

importants pour Louis Fargue. Cela semble indiquer des usages très globaux sur l'ensemble du réseau d'assainissement de la métropole.

Il est possible d'estimer les contributions respectives des STEU au débit des cours d'eaux dans lesquels les effluents urbains se rejettent. La Garonne est un cours d'eau avec un fort débit, estimé à  $17.10^9 \text{ m}^3.\text{an}^{-1}$  (Aminot, 2013; Cruz, 2015) dans lequel se rejettent les effluents traités des STEU Louis Fargue et Clos De Hilde. La station Cantinolle déverse en revanche ses effluents dans un cours d'eau de moins grande importance : la Jalle de Blanquefort, plus susceptible d'être impactée par ces effluents du fait d'un plus faible débit. Les estimations sont plus importantes d'un facteur 3

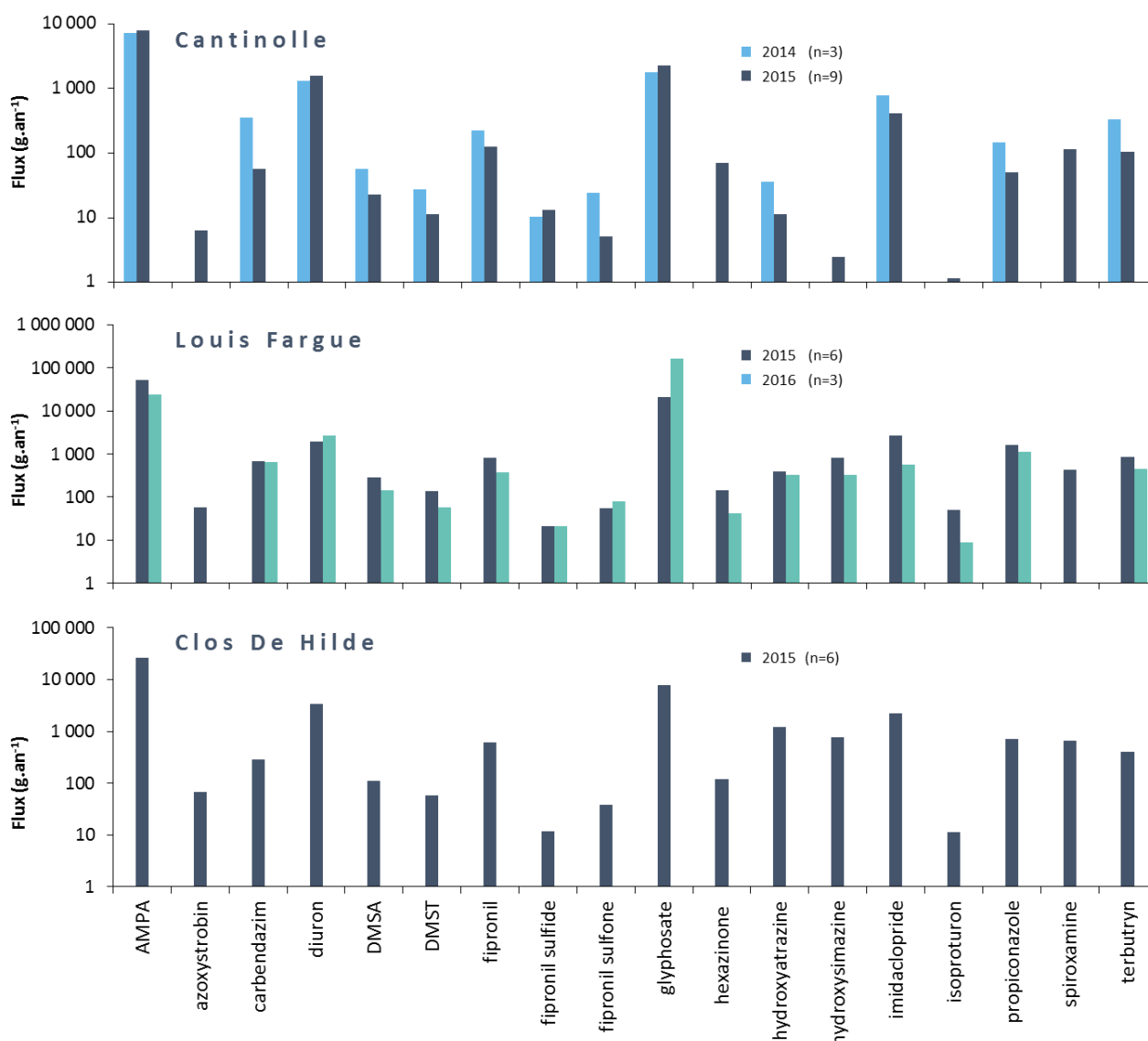


Figure 76. Détail des flux en pesticides rejetés par les STEU Cantinolle, Louis Fargue et Clos De Hilde (g.an<sup>-1</sup>)

Le Tableau 27 reprend les principales caractéristiques des milieux récepteurs ainsi que des stations de traitement des eaux usées. Il apparaît que les STEU Clos De Hilde et Louis Fargue contribuent respectivement à hauteur 0,2% et 0,3% en moyenne au débit global de la Garonne, alors que Cantinolle

explique en moyenne 6,9% du débit de la Jalle de Blanquefort ; cela correspond à des augmentations totales de la concentration totales en pesticides de +5,5 ng.L<sup>-1</sup>, +0,8 ng.L<sup>-1</sup> et +1 909,8 ng.L<sup>-1</sup>. Il apparaît que la STEU Cantinolle est plus impactante que les deux autres stations en raison du faible débit du milieu récepteur.

Ce phénomène est exacerbé en période d'étiage en raison de la diminution des débits des cours d'eaux. Si l'impact de Clos De Hilde (0,4% et +14,8 ng.L<sup>-1</sup>) et Louis Fargue (0,8% et +2,1 ng.L<sup>-1</sup>) reste faible malgré une augmentation d'un facteur 2-3, la STEU de Cantinolle alimente le débit de la Jalle de Blanquefort à près de 40%, entraînant des augmentations théoriques des concentrations totales en pesticides de +10 755 ng.L<sup>-1</sup>. L'estimation de l'augmentation des concentrations sur la Jalle de Blanquefort est plus de 3 fois supérieure aux concentrations maximales référencées dans la Jalle de Blanquefort (2 954 ng.L<sup>-1</sup>).

**Tableau 27. Estimation de la contribution moyenne respective de chacune des STEU vers leur milieu récepteur, ainsi qu'en période d'étiage**

STEU	Volumes rejetés (m <sup>3</sup> .an <sup>-1</sup> )	Flux en pesticides (kg.an <sup>-1</sup> )	Milieu récepteur	Débit milieu récepteur (m <sup>3</sup> .an <sup>-1</sup> )	Contribution volumique de la STEU (%)	Contribution de la STEU (ng.L <sup>-1</sup> )
Louis Fargue	48 000 000	13,1	Garonne - MOYEN	16 946 431 200	0,3%	0,8
Louis Fargue	48 000 000	13,1	Garonne - ETIAGE	6 311 520 000	0,8%	2,1
Clos De Hilde	26 800 000	93,6	Garonne - MOYEN	16 946 431 200	0,2%	5,5
Clos De Hilde	26 800 000	93,6	Garonne - ETIAGE	6 311 520 000	0,4%	14,8
Cantinolle	5 000 000	137,5	Jalle de Blanquefort - MOYEN	72 000 000	6,9%	1909,7
Cantinolle	5 000 000	137,5	Jalle de Blanquefort - ETIAGE	12 783 750	39,1%	10755,8

Les pesticides rejetés vers l'environnement ne sont que le reflet des apports au sein du réseau d'assainissement qui sont redirigés vers le milieu sans réelle efficacité de traitement. Ces observations confirment l'intérêt de conduire des campagnes d'échantillonnage dans le réseau d'assainissement lui-même afin de recouper les profils de contamination observés avec les usages référencés pour ce réseau.

## III.2. Eaux usées et effluents domestiques stricts

### III.2.1. Concentrations dissoutes et profils de contamination

Afin d'estimer les usages à l'origine des apports en pesticide vers les STEU, différents types d'eaux usées du réseau d'assainissement ont été échantillonnés. Ces sites d'échantillonnage (EU) sont constitués de mélange d'eaux usées domestiques mais également d'eaux usées provenant de zones commerciales et zones industrielles. Ils seront comparés à des effluents strictement domestiques (DOM) échantillonnés en tête de réseau. L'ensemble des concentrations pour ces deux types d'échantillons sont disponibles respectivement dans les Annexe 10 (page 347) et Annexe 11 (page 358) de ce manuscrit, et les concentrations des molécules majoritairement retrouvées (exception faite du glyphosate et AMPA non recherchés pour les campagnes 2013 et 2014) sont présentées Figure 77.

Sur les 41 molécules recherchées 18 sont quantifiées au moins une fois à la fois dans les EU et les DOM (1343 DCPMU, AMPA, azoxystrobine, carbendazime, diuron, DMSA, DMST, fipronil, fipronil désulfinyl, fipronil sulfide, fipronil sulfone, glyphosate, hydroxyatrazine, hydroxyatrazine, imidaclopride, isoproturon, propiconazole et terbutryne). Les concentrations totales fluctuent de 12,2 ng.L<sup>-1</sup> (EU-06 octobre 2014) à 663 ng.L<sup>-1</sup> (DOM-2 juin 2015). Bien que variables d'un échantillon à l'autre, les profils de contamination sont différents entre les EU et les DOM. La principale différence entre EU et DOM est la très faible proportion de diuron quantifiée dans ces derniers (1-2%) comparé à la STEU (15-20%), alors qu'il représente entre 5-50% des pesticides retrouvés selon les EU. Toutefois les effluents industriels n'expliquent qu'une petite partie des apports et il doit certainement exister une source en diuron non caractérisée à ce jour. Ce biocide utilisé dans le traitement de couches de surfaces (peintures) et des matériaux de construction est vraisemblablement apporté en STEU suite à un ruissellement sur une surface traitée au cours de précipitations, et une hypothèse serait un apport vers la STEU par les eaux de pluies sur les portions unitaires du réseau d'assainissement ou tout simplement via les eaux claires parasites.

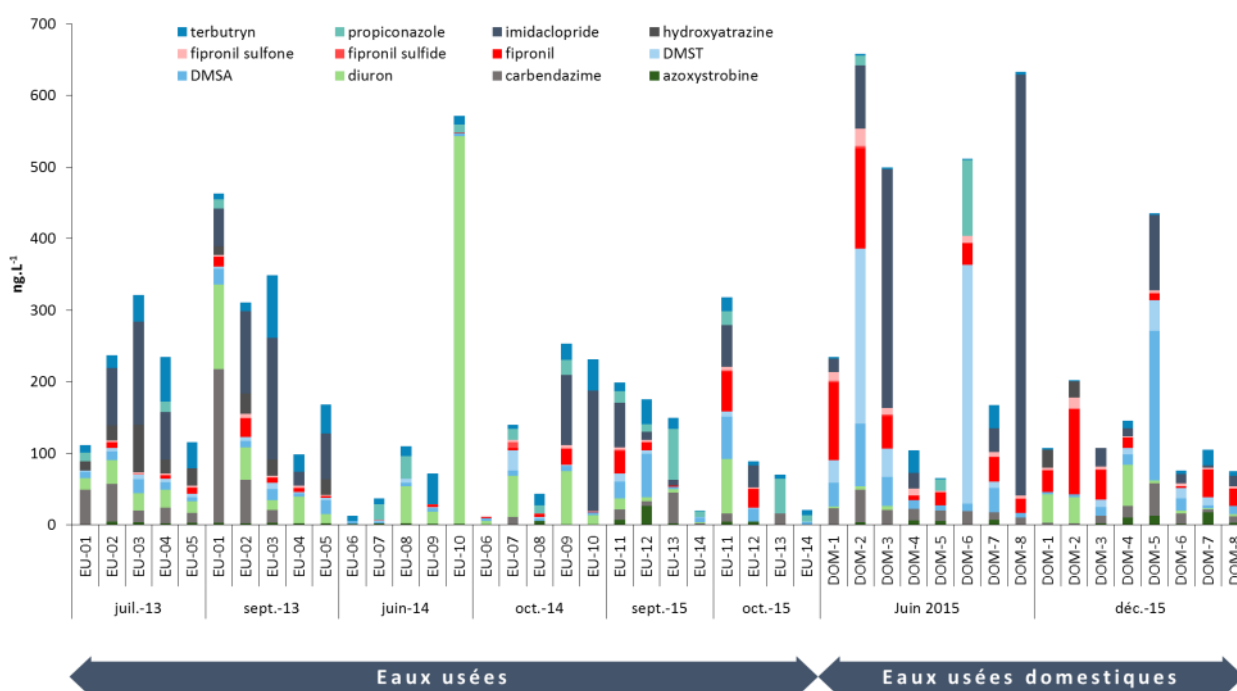


Figure 77. Concentrations des principaux pesticides retrouvés dans les eaux usées de la métropole Bordelaise (ng.L<sup>-1</sup>) hors glyphosate et AMPA

Toutefois, les prélèvements étant réalisés systématiquement en temps sec (suite à un minimum de 5 jours de temps sec minimum), la théorie d'un apport par les précipitations est à écarter. Il est toutefois possible d'envisager que l'entrée d'eaux claires parasites météoriques chargées en diuron puisse créer des zones « tampons » dans le réseau, peut être sous forme de dépôts solides (MES), capables de relarguer de la contamination de façon progressive au cours du temps par leur remise en suspension comme le suggère certaines études (Gasperi et al., 2012; Launay et al., 2016a; Tang et al., 2017); le diuron peut en effet être

sorbé à la fraction particulaire dans certains cas (Zgheib et al., 2011b), cette dernière pouvant alors jouer le rôle de réservoir. La vérification de cette hypothèse demanderait un suivi continu de la contamination d'une portion du réseau avec des alternances à la fois de temps secs et de temps de pluie, et nécessiterait la caractérisation de la fraction particulaire, ce qui n'a pas été le cas au cours de ces travaux. Les concentrations en carbendazime et en terbutryne sont également plus importantes en EU ( $37 \pm 52 \text{ ng.L}^{-1}$  et  $23 \pm 20 \text{ ng.L}^{-1}$ ) qu'en DOM ( $17 \pm 13 \text{ ng.L}^{-1}$  et  $9 \pm 11 \text{ ng.L}^{-1}$ ). A l'instar du diuron, ces biocides sont utilisés pour la protection des matériaux de construction et devraient partager des voies d'apports communes avec cette molécule.

Parmi les pesticides détectés uniquement dans le EU on retrouve de façon anecdotique du diflufénican, du métolachlore, de la spiroxamine et de la trifloxistrobine qui sont des phytopharmaceutiques stricts. Leur présence dans le réseau d'assainissement n'est pas explicable pour l'heure, mais pourrait provenir du nettoyage d'outils de jardinage contaminés. Si l'hypothèse de la formation de zones tampons au sein du réseau était confirmée, elle pourrait éventuellement être étendue à ces molécules.

Les molécules retrouvées dans les eaux usées domestiques sont soit des molécules à usage biocide, des molécules possédant des usages à la fois biocides et phytopharmaceutiques, ou des molécules aujourd'hui interdites d'usage. Le glyphosate est le seul phytopharmaceutique strict retrouvé en tête de réseau, et avec l'AMPA ils expliquent plus de 70% de la contamination totale en pesticides avec des concentrations moyennes respectives de  $272 \pm 380 \text{ ng.L}^{-1}$  et  $1160 \pm 1027 \text{ ng.L}^{-1}$ . La présence de glyphosate en tête de réseau à des concentrations relativement importantes est en opposition avec son utilisation en tant que seul phytopharmaceutique. Toutefois, il a été démontré dans le passé que l'oxydation de l'acide éthylènediaminetétraméthylène phosphonique (EDTMP) par ozonation est susceptible de générer du glyphosate. Des travaux plus récents présentés dans le cadre du 14<sup>ème</sup> symposium sur la chimie des pesticides (Botta et al., 2011) confirment la dégradation de l'EDTMP en glyphosate dans des échantillons d'eaux naturelles, vraisemblablement selon des phénomènes d'oxydation. Ainsi, les concentrations en glyphosate retrouvées en tête de réseau dans les échantillons DOM pourraient provenir de la dégradation de phosphonates présents dans les lessives, au même titre que l'AMPA. Ainsi, les phosphonates contenus dans les lessives seraient susceptibles d'être dégradés en AMPA et en glyphosate, ce dernier étant lui-même une source d'AMPA, ce qui complexifie la compréhension de l'origine de l'AMPA retrouvé en réseau d'assainissement. Le dosage de certains phosphonates tel l'EDTMP ainsi que de certains traceurs de lessives comme le bore aurait pu permettre une meilleure compréhension des apports par comparaison de l'évolution de leurs concentrations respectives et la réalisation de matrices de corrélation.



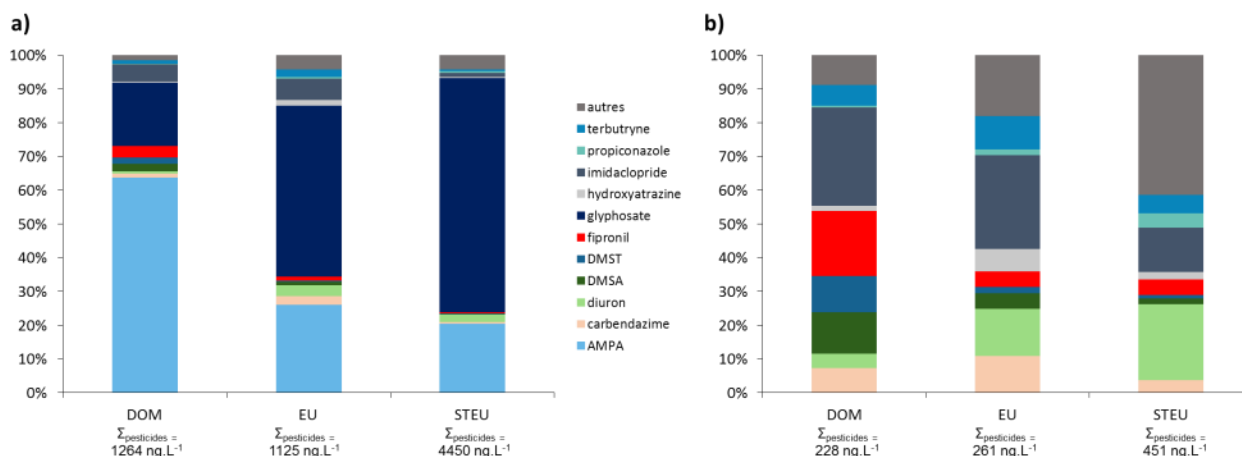


Figure 78. Concentrations totales en pesticides (ng.L<sup>-1</sup>) et comparaison des profils de contamination moyen des effluents domestiques (DOM), des eaux usées (EU) et des entrées de stations de traitement des eaux (STEU) avec (a) et sans le glyphosate et l'AMPA (b)

Les DOM se distinguent des EU par de plus fortes proportions en fipronil, imidaclopride et DMST. Le DMST est un produit de transformation du tolylfluanide, un fongicide utilisé pour la protection du bois. Le fipronil et l'imidaclopride sont des insecticides à usage vétérinaire. Le fipronil a été identifié comme présentant un risque pour l'écosystème aquatique de la Jalle de Blanquefort, du fait d'une introduction via le réseau d'assainissement il présente les mêmes usages biocides que l'imidaclopride (traitement vétérinaires et anti-termites). Ces deux molécules seront traitées plus en détail dans la partie V (page 237).

La comparaison des profils de contamination entre les DOM, les EU et les eaux brutes de STEU met en évidence un gradient amont-aval en termes de profil de concentration. Plus l'effluents est pris en tête de réseau plus il semble présenter un profil simple, mais plus il est pris proche de la STEU plus il est complexe en termes de nombre de molécules retrouvées et de concentrations. Globalement il y a une diminution de la part relative d'AMPA au profit du glyphosate, le rapport de concentration de l'un sur l'autre passant de 3,4 dans les DOM à 0,5 dans les EU puis à 0,2 dans les effluents d'entrée de STEU. De même, la proportion de fipronil est plus importante en tête de réseau (3,4%) qu'en EU (1,1%) ou en STEU (0,5%), attestant de la dilution de l'apport qui semble lié à la source domestique. Il est en revanche possible de remarquer une augmentation de la proportion de diuron entre les DOM (0,7%) et les EU (3,3%) ou STEU (2,2%), ce qui indique des apports non identifiés actuellement sur le réseau d'assainissement, ou la présence de zones réservoir au sein du réseau vectrices de pesticides, tel que discuté précédemment.

### III.2.2. Identification de l'origine des pesticides dans le réseau d'assainissement

Il n'est pas possible de comparer directement les flux EU avec les flux DOM. En effet, les EU sont composées au moins pour partie d'effluent domestiques mais également d'effluents industriels, et de par leur position aval sur le réseau d'assainissement vis-à-vis des DOM (tête de réseau), ils présentent des flux plus de 30 fois plus importants. Une comparaison aurait été envisageable si le nombre exact de personnes

raccordées aux différents réseaux EU était connu, ce qui n'est pas le cas. Il est toutefois possible de comparer les concentrations de ces deux ensembles. En effet, les effluents sont progressivement dilués le long du réseau d'assainissement jusqu'à la STEU Figure 79. A partir de ce constat il est possible d'utiliser le rapport des concentrations entre DOM et EU pour estimer les origines de chacun des pesticides quantifiés dans le réseau d'assainissement.

Sur la base de ce rapport, l'AMPA, l'azoxystrobine, le DMSA, le DMST, le fipronil, le fipronil sulfide, le fipronil sulfone, l'imidaclopride et le propiconazole semblent principalement apportés par les effluents domestiques stricts, alors que le 1343 DCPMU, la carbendazime, le diuron, l'hydroxysimazine, l'isoproturon et la terbutryne seraient apportés par d'autres types d'effluents. Le fipronil désulfinyl, le glyphosate et l'imidaclopride ne seraient pas spécifiques à un type de réseau en particulier du fait de concentrations équivalentes entre les deux typologies d'eaux usées. Il semble y avoir une logique dans les apports : le fipronil et l'imidaclopride étant principalement utilisés en tant qu'insecticide à usage vétérinaire, ils peuvent se retrouver par transfert dans le réseau d'assainissement (détails dans la partie V de ce chapitre, page 237).

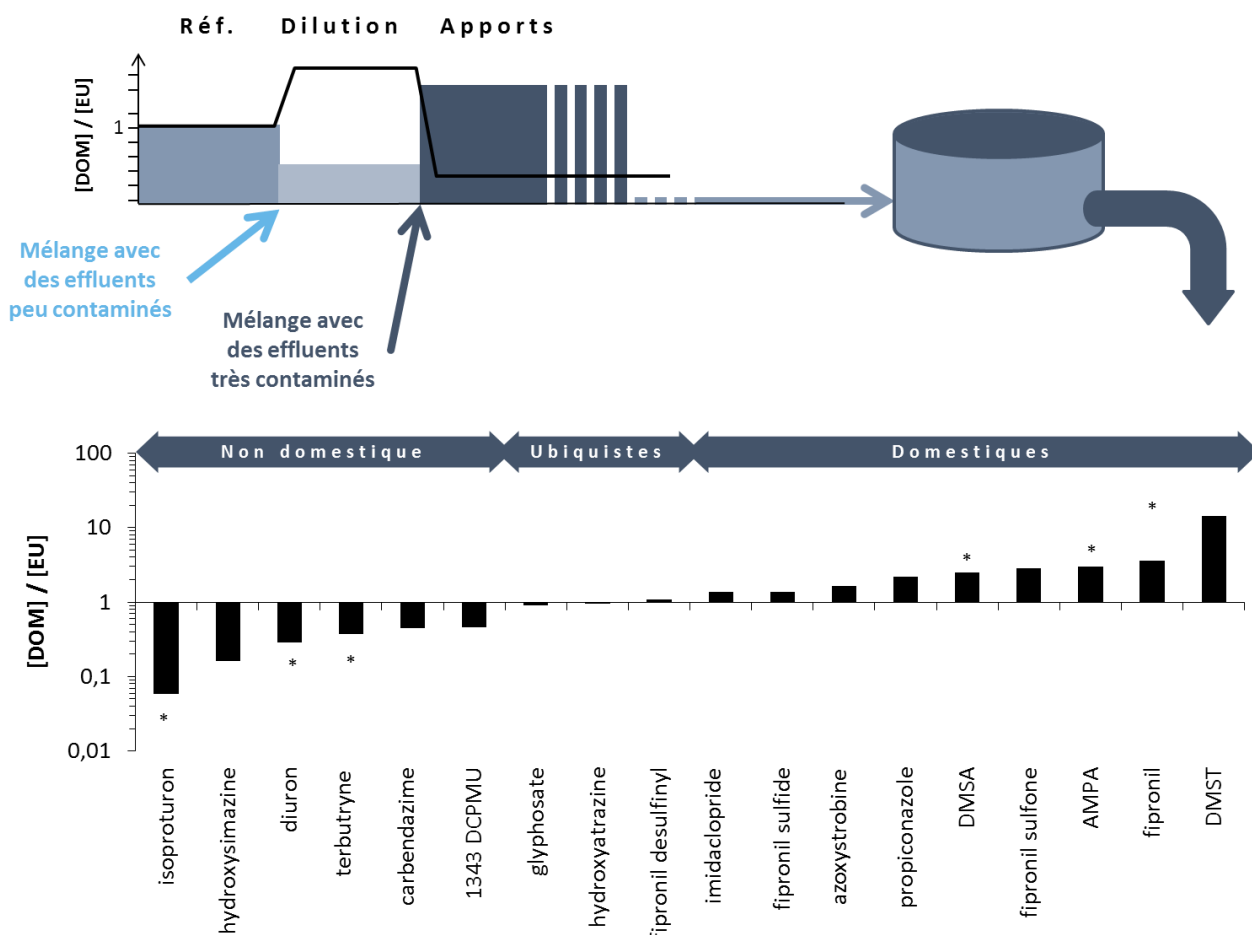





Figure 79. Estimation des apports majoritaire par rapport de concentrations entre DOM et EU et évolution du rapport entre les profils DOM et EU moyens

La présence de fortes concentrations d'AMPA en tête de réseau peut également être expliquée : cette molécule est un produit de transformation du glyphosate (Forlani et al., 1999), mais est également produit lors de la dégradation de certaines lessives (Jaworska et al., 2002; Skark et al., 1998). Cette dernière voie d'apport semble cohérente avec la situation étudiée du fait des plus fortes proportions d'AMPA (facteur 3) par rapport au glyphosate en tête de réseau.

Concernant les autres biocides retrouvés dans le réseau d'assainissement domestique, ils pourraient également être introduits dans le réseau par transfert direct ou indirect suite à leur utilisation. La carbendazime (biocide PT 7/9/10) par exemple (10-150 ng/L) peut être utilisée lors de la synthèse de papiers afin d'en augmenter la résistance face à la moisissure. Elle est notamment incorporée lors de la fabrication de certains papiers toilette (Debrauwer, 2017). La dégradation de ces papiers dans le réseau d'assainissement pourrait expliquer sa présence dans les effluents domestiques (30 ng/L) ainsi que dans les EU en général (36,8 ng.L<sup>-1</sup>) puisque cet apport est relativement global sur le réseau d'assainissement. En ce qui concerne le diuron, le rapport de concentration est en faveur d'un apport non identifié sur le réseau d'assainissement, potentiellement des apports industriels ; toutefois cela semble confirmer l'hypothèse de zones réservoir au sein du réseau dans le cadre d'un apport par les eaux de ruissellement sur des surfaces traitées. La terbutryne présente les mêmes comportements que le diuron, ce qui semble confirmer des apports similaires ; cela est une nouvelle fois cohérent avec le fait que ces pesticides partagent des usages communs (protection des maçonneries et présence dans certaines peintures). Ces zones tampons pourraient également expliquer les apports d'hydroxyatrazine, résultant d'anciens usages d'atrazine, à priori dans le cadre d'applications industrielles.

-  **Comme attendu, les STEU de la métropole représentent des vecteurs non négligeables en pesticides, du fait de faibles performances de traitement vis-à-vis de cette classe de molécules.**
-  **Les apports en pesticides semble relativement globaux, à priori en lien avec les réseaux domestiques : l'AMPA serait issu majoritairement de la dégradation des détergents et la carbendazime serait introduite via les papiers toilette.**
-  **Les biocides utilisés dans la protection des matériaux de construction, des bois et fibre/cuirs/polymères sont introduits dans le réseau par des effluents autres que strictement domestiques, potentiellement via les eaux claires parasites, mais plus vraisemblablement par des effluents plus industriels ou du fait de la présence de « zones réservoirs » susceptibles d'apporter de la contamination en continu.**

## IV. Hiérarchisation des sources majoritaires en pesticides

### IV.1. Identification des sources majoritaires

En se focalisant sur le bassin versant de la Jalle de Blanquefort, il est possible d'identifier les sources majoritaires de chacune des substances recherchées Figure 80. Le site R1, le plus en amont sur le cours d'eau peut fournir des indications quant à des apports plus en amont sur le bassin versant de la Jalle de Blanquefort, notamment en ce qui concerne les pratiques agricoles. Les exutoires EP6, EP7 et EP8 se déversent dans ce cours d'eau en période de précipitations et peuvent être comparés aux apports du réseau d'assainissement en considérant l'effluent de la STEU de Cantinolle. Les flux seront calculés à l'échelle annuelle afin de lisser les fortes variations observées dans le cadre des exutoires pluviaux. L'ensemble des résultats est présenté Figure 81.

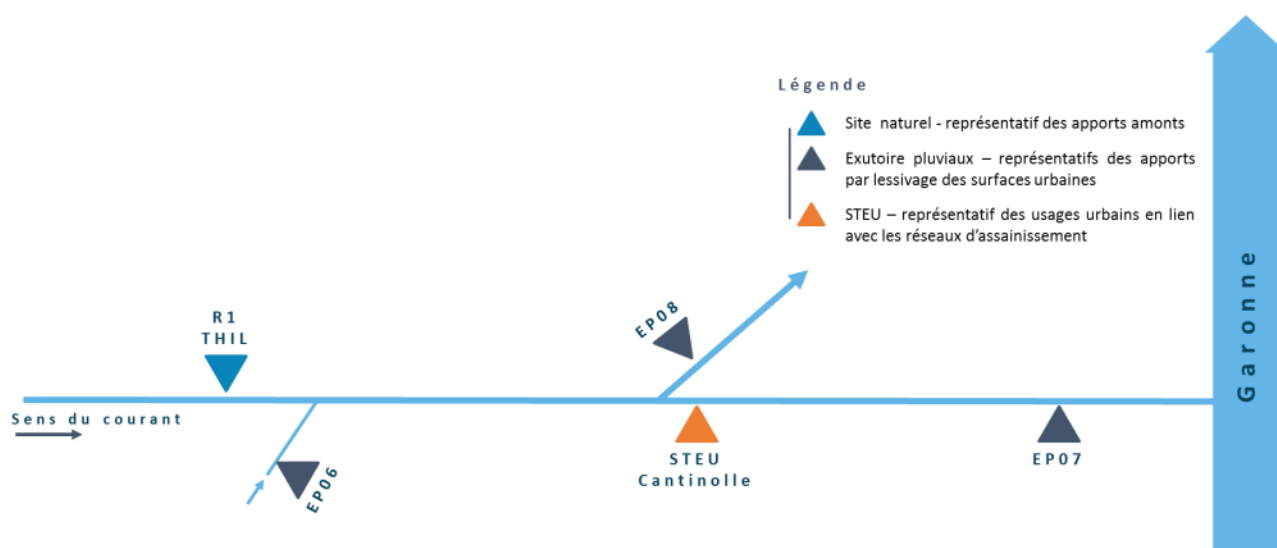


Figure 80. Schéma des sites considérés dans le cadre de l'identification des sources majoritaires de pesticides sur le continuum de la Jalle de Blanquefort

Il apparaît que dans le cadre du bassin versant de la Jalle de Blanquefort, certaines molécules sont apportées par l'amont du cours d'eau de façon préférentielle au niveau annuel (>60%). C'est le cas de 7 phytopharmaceutiques (chlorotoluron, diflufenican, diméthachlore, métolachlore, métolachlore ESA, métolachlore OA, linuron), de 2 biocides stricts (DMSA, isoproturon), de 2 molécules à usages mixtes (azoxystrobine, propiconazole) et de 9 molécules interdites d'usage (acétochlore ESA, atrazine, DEA, DIA, hexazinone, hydroxyatrazine, hydroxysimazine, simazine). La présence d'une STEU plus en amont sur le cours d'eau serait susceptible d'être responsable de ces apports, toutefois les faibles flux transitant par la STEU Cantinolle semblent invalider cette hypothèse et confirmer l'identification des usages agricoles situés sur la partie amont de la Jalle de Blanquefort comme source majoritaire des apports, que ce soit pour les phytopharmaceutiques, les molécules à usage mixte ou encore les molécules interdites (apportées par lessivage des sols contaminés par d'anciens usages).

SOURCE MAJORITAIRE : AMONT JALLE

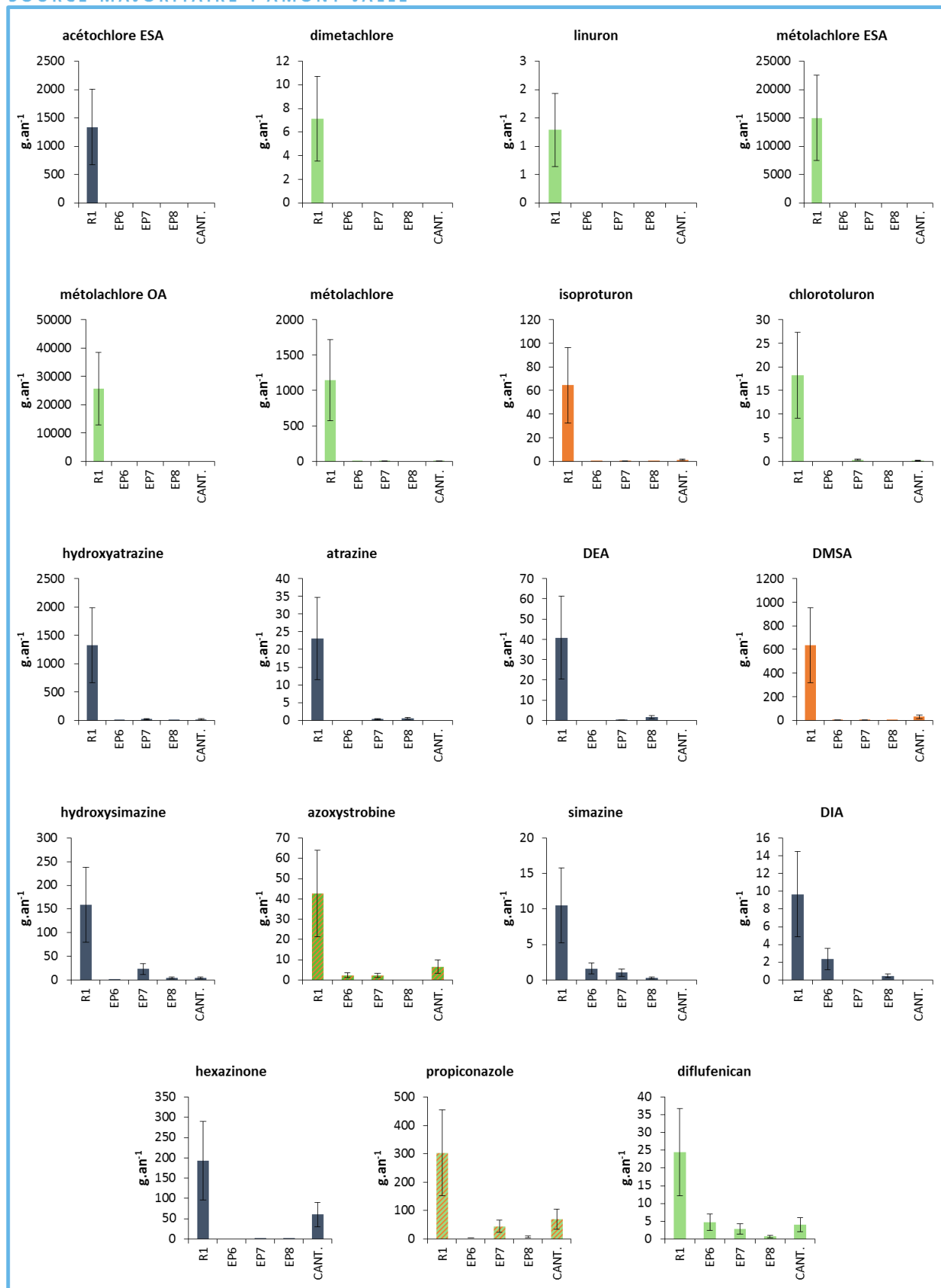
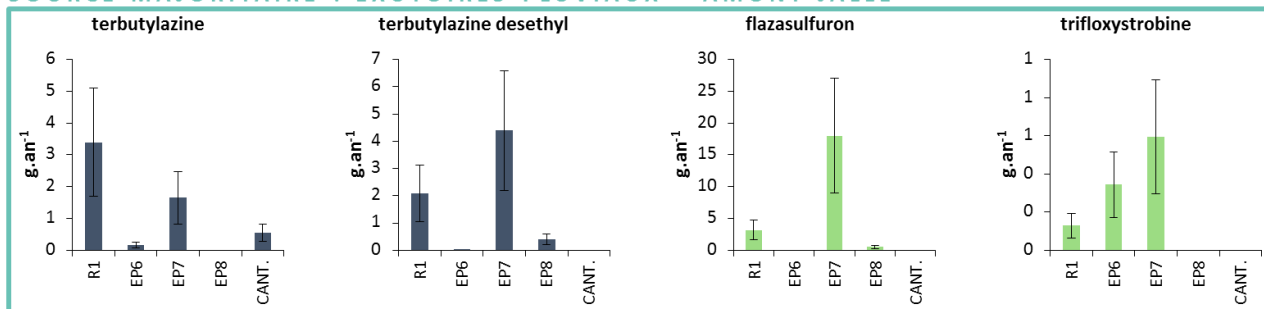
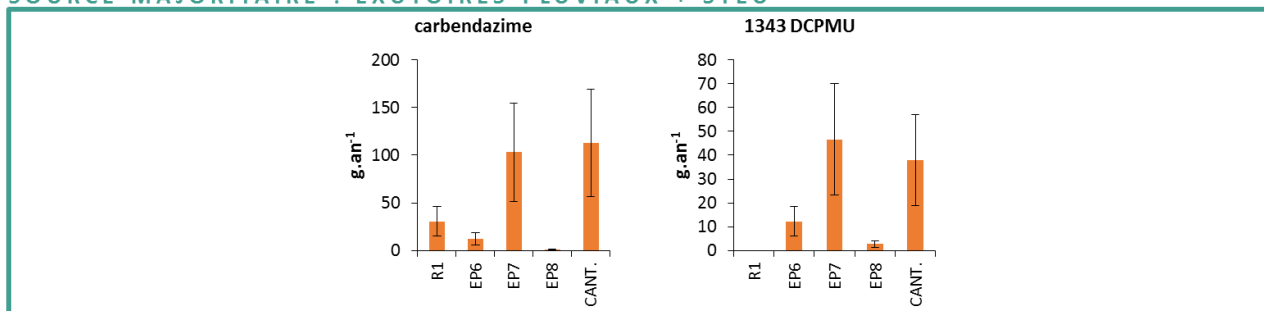


Figure 81. Comparaison des flux annuels en pesticides entre l'amont de la Jalle de Blanquefort (R1), les exutoires pluviaux se rejetant dans la Jalle de Blanquefort (EP6, EP7, EP8) et les effluents de la STEU de Cantinolle (CANT.), avec en gris les molécules interdites, en vert les phytopharmaceutiques, en orange les biocides et en bleu les antiparasitaires à usages vétérinaires

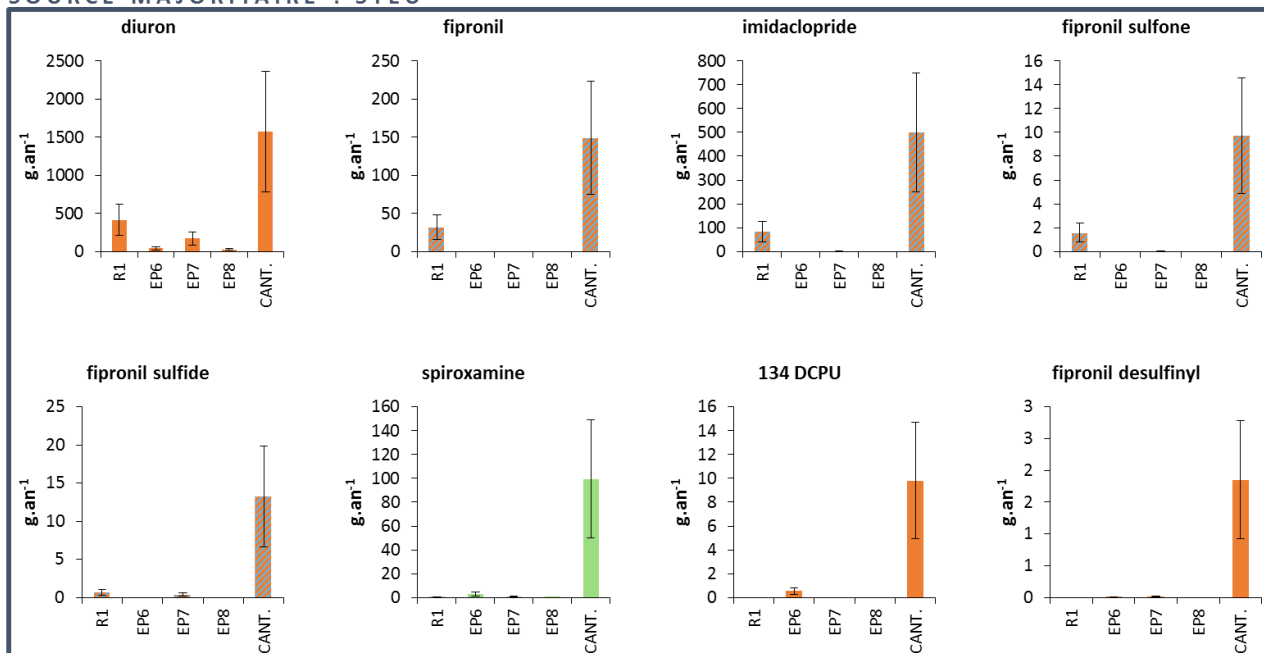
**SOURCE MAJORITAIRE : EXUTOIRES PLUVIAUX + AMONT JALLE**



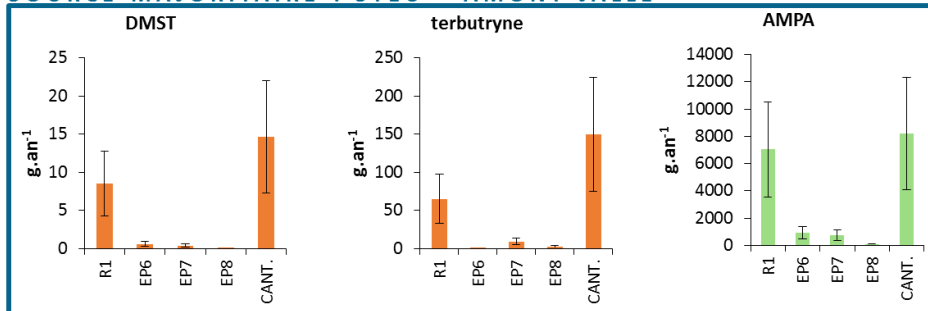
**SOURCE MAJORITAIRE : EXUTOIRES PLUVIAUX + STEU**



**SOURCE MAJORITAIRE : STEU**



**SOURCE MAJORITAIRE : STEU + AMONT JALLE**



**SOURCE MULTIPLE**

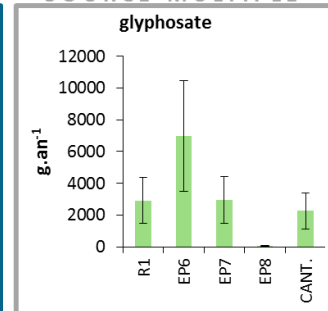


Figure 81. Comparaison des flux annuels en pesticides entre l'amont de la Jalle de Blanquefort (R1), les exutoires pluviaux se rejetant dans la Jalle de Blanquefort (EP6, EP7, EP8) et les effluents de la STEU de Cantinolle (CANT.), avec en gris les molécules interdites, en vert les phytopharmaceutiques, en orange les biocides et en bleu les antiparasitaires à usages vétérinaires

Les flux en ces molécules sont donc étroitement connectés aux pratiques agricoles notamment en ce qui concerne les doses appliquées, les fréquences de traitement et la présence ou non de zones tampons afin de retenir les phytopharmaceutiques. L'isoproturon est actuellement classé en tant que biocide strict, mais cette classification résulte du non renouvellement de son autorisation de mise sur le marché en France depuis mars 2017 en ce qui concerne ses usages en tant que phytopharmaceutiques. Sa présence dans le cours d'eau est donc elle aussi vraisemblablement liée à son usage agricole au moment des prélèvements au vu de la période de suivi (2013-2016). En revanche le DMSA, le second biocide apporté majoritairement par l'amont du cours d'eau résulte de la transformation du dichlofluanide, un biocide uniquement employé pour la protection des bois contre les moisissures, ses derniers usages phytopharmaceutiques connus s'étant arrêtés en 2001 (ANSES - e-phy). Cette substance est utilisée dans certaines lasures afin de protéger des boiseries ; il est possible que des piquets de clôtures servant à la délimitation de certaines parcelles en soient imprégnés, entraînant la dégradation de la molécule mère et le transfert du DMSA vers les eaux de surface au cours de précipitations.

Aucune molécule n'est apportée vers le milieu naturel exclusivement par les exutoires pluviaux. En revanche, 2 phytopharmaceutiques (flazasulfuron, trifloxistrobine) et 2 molécules interdites (terbuthylazine, terbuthylazine déséthyle) présentent des flux importants à la fois au site R1 et dans les EP. Il est possible que ces substances aient été mises en suspension dans l'air du fait de travaux agricoles et aient ensuite été lessivés avec les précipitations. Dans le cas du flazasulfuron et de la trifloxistrobine, il est même possible que le lessivage atmosphérique fasse suite à des périodes de traitement. En effet, J. Cruz (2015) avait mis en évidence des traces de trifloxistrobine dans le compartiment atmosphérique d'un Château viticole (20 – 253  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), alors que la molécule n'était pas appliquée sur les parcelles pour l'année considérée. Il est possible d'imaginer que les concentrations atmosphériques sont plus importantes en période d'épandage, suffisamment pour marquer les eaux de lessivage urbaines suite au transport atmosphérique des molécules appliquées.

Deux biocides (1343 DCPMU, carbendazime) semblent apportés de façon importante à la fois par les exutoires pluviaux, mais également via la STEU. La carbendazime est un biocide utilisé dans la protection des matériaux de construction, les protections de peintures et des fibres/caoutchouc/papiers/textiles/cuirs. Il est vraisemblable que son apport en STEU soit lié à sa présence dans les papiers toilette. Toutefois, elle est susceptible de par son usage dans protection des matériaux de construction, de rejoindre à la fois les effluents des EP, mais également les STEU via les ECPM. La présence de 1343 DCPMU est généralement associée à celle du diuron dont il est le produit de transformation. Ce dernier est un biocide également employé dans la protection des matériaux de construction à l'instar de la carbendazime. Il serait donc susceptible de suivre les mêmes voies d'apport que cette dernière. Le diuron est une molécule relativement persistante et peu sensible à l'hydrolyse (Lewis et al., 2016). La formation de 1343 DCPMU a normalement

lieu dans les sols. Il est donc vraisemblable de penser que le 1343 DCPMU est généré au lieu d'application puis transporté sous sa forme définitive jusqu'à l'exutoire du fait des précipitations. Bien que le diuron soit inscrit sur la liste des biocides de l'ECHA, aucun usage n'est à ce jour référencé pour cette molécule, ce qui complexifie l'identification des sources d'apport sur le bassin versant collecté ; il est cependant rapporté que cette molécule est utilisée dans le cadre de traitement de façades / toitures (Bollmann et al., 2014b).

Enfin, la STEU représente, un vecteur majeur en ce qui concerne 4 biocides (le 124 DCPU, le diuron, le DMST, la terbutryne) et les antiparasitaires à usage vétérinaire le fipronil, le fipronil désulfinyl, le fipronil sulfide, le fipronil sulfone, l'imidaclopride). La présence des insecticides à usages vétérinaires peut être expliquée par les traitements antipuces des animaux de compagnie. Ces molécules seront détaillées dans la partie V de ce même chapitre (page 237). En revanche, les biocides ont tous quant à eux un rôle de produit de protection (maçonnerie et/ou peintures). Leur entrée dans le réseau d'assainissement est vraisemblablement due au lessivage de surfaces traitées dans le cadre de portions unitaires du réseau d'assainissement, ou du fait d'ECPP dans le réseau d'assainissement éventuellement piégées dans des zones de stockage. En suivant ce raisonnement il est possible d'expliquer les flux calculés sur R1 pour le DMST, la terbutryne et le diuron par la présence de la STEU de Saint-Jean-d'Illac, se rejetant dans la Jalle de Blanquefort, située 12,5 km en amont du site de référence Thil.

L'AMPA présente un profil partagé entre une source en amont du cours d'eau par rapport à la zone d'étude, et le rejet de la STEU. La complexité de l'identification précise de sa source tient dans sa multiplicité d'origine : à la fois en tant que produit de dégradation du glyphosate (apports amont d'origine agricole), mais également en tant que produit de transformation de certains détergents (apport via la STEU mais également en amont du fait du rejet de la première STEU). L'étude du profil de source du glyphosate semble confirmer ces observations quant aux origines possibles de l'AMPA. Le glyphosate est apportée en quantités non négligeables depuis l'amont, mais présente également des flux importants en STEU et dans les exutoires pluviaux. Cette multiplicité de sources semble indiquer une utilisation massive et très large de glyphosate à l'échelle du bassin versant, rendant complexe une potentielle démarche de réduction à la source.

## IV.2. Identification des traceurs de sources

Ayant identifié les sources majoritaires en pesticides, il est possible de définir des molécules les plus marquantes pour chaque type de source en termes de fréquence de quantification et de concentration (Figure 82). Il en ressort que les molécules à usage phytopharmaceutique sont les plus marquantes dans le milieu naturel (**métolachlore ESA**, **métolachlore OA**), ce qui est en lien avec les observations précédentes. Ces molécules sont spécifiques des eaux naturelles étudiées et représentent donc des traceurs intéressants en ce qui concerne les usages agricoles.



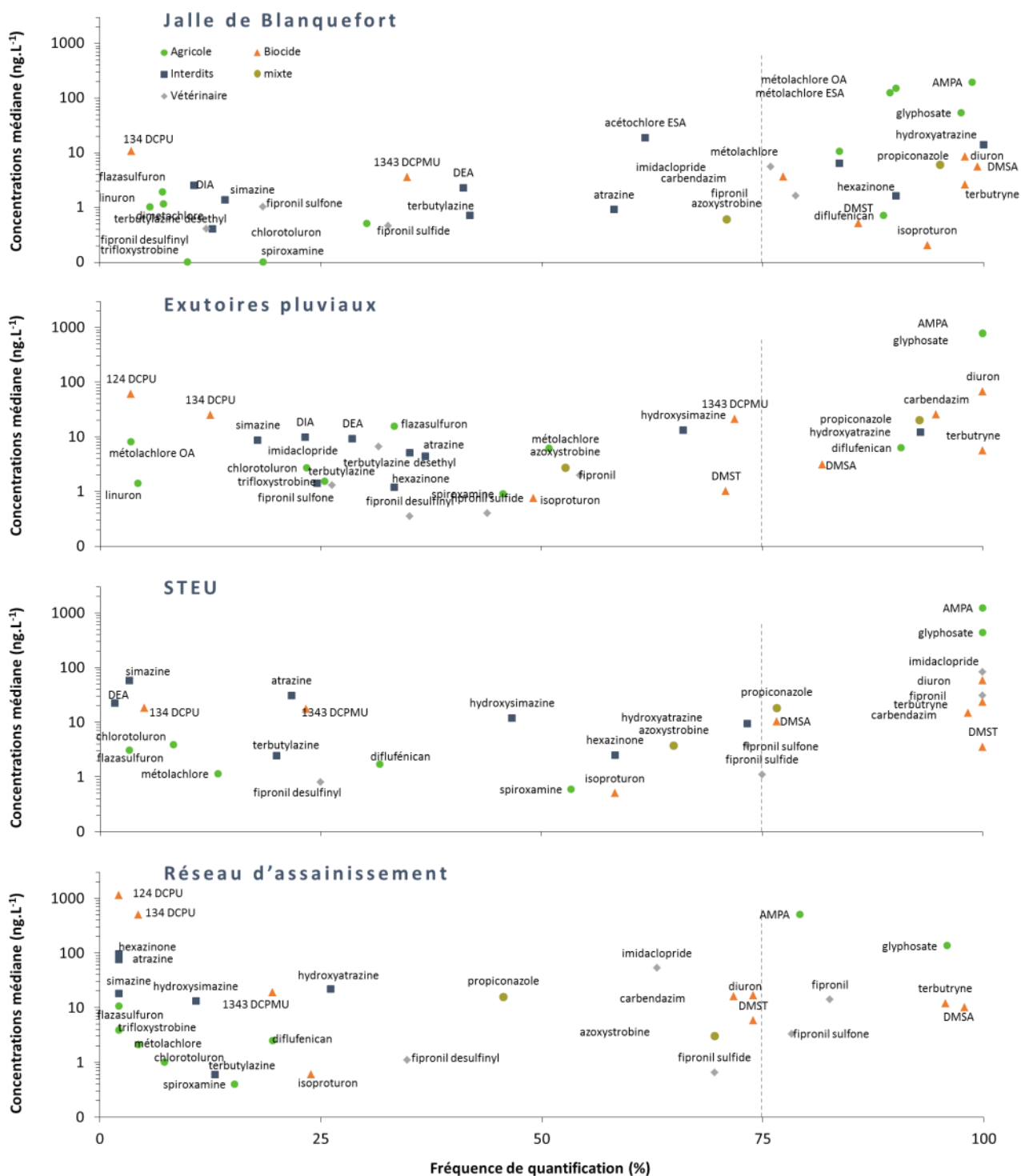


Figure 82. Classification des pesticides pour chacune des masses d'eau étudiées en fonction de leur concentration médiane et de leur fréquence de quantification moyenne en lien avec leurs usages

Le **glyphosate** et l'**AMPA** sont les 2 molécules le plus souvent quantifiées quelle que soit la masse d'eau considérée. En ce sens ils ne sont pas spécifiquement identifiés comme des traceurs, toutefois la proportion de l'un par rapport à l'autre peut être indicatif de l'ancienneté ou l'éloignement du traitement par rapport au prélèvement et peut également être indicatif de certains usages ou processus de transformation. De même, la **carbendazime**, le **diuron** et la **terbutryne** ne sont en soi pas réellement

spécifiques d'un type de matrice, mais donnent des informations concernant les eaux urbaines, notamment en ce qui concerne la complexité qui existe à déconvoluer les eaux usées strictes et les eaux unitaires en ce qui concerne les usages. Enfin, le **fipronil** et l'**imidaclopride** sont eux spécifiquement retrouvés dans les eaux usées, tant dans le réseau d'assainissement que dans les STEU. Ils semblent représenter de bons traceurs en ce qui concerne les usages domestiques. L'ensemble des molécules listées ci-dessus sont référencées par source dans le Tableau 28 ci-dessous.

**Tableau 28. Classification des traceurs sélectionnés par source**

Pesticide	Rivière	Exutoires pluviaux	Eaux usées	STEU
AMPA	x	x		x
carbendazime		x	x	x
diuron		x		x
fipronil			x	
glyphosate	x	x		x
imidaclopride			x	
métolachlore ESA	x			
métolachlore OA	x			
terbutryne		x	x	x

Une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée afin de mieux visualiser les molécules identifiées comme traceurs (Figure 83). Les deux axes définis pour cette représentation expliquent 70% des données collectées et permettent une distinction des grandes typologies d'échantillons : eaux usées, eaux pluviales, eaux naturelle. Cette représentation met en évidence une certaine proximité entre certains échantillons de nature différente. Les échantillons prélevés sur le Haillan sont notamment plus proches des EP que des autres sites de la Jalle, en lien avec de sa nature de cours d'eau temporaire très anthropisés (absence des métabolites du métolachlore et présence de biocides de protection des matériaux). De même, les sites en aval des rejets de la STEU sont généralement plus proches des eaux usées et eaux pluviales que les sites amont du fait de la plus forte proportion en biocides.

Enfin, les échantillons d'eaux usées (DOM et EU) sont confondus dans l'ACP avec les échantillons de STEU, en lien avec leurs profils de contamination très proches les uns des autres. En revanche, aucune molécule parmi celles étudiées ne permet de clairement faire le distinguo entre les eaux usées et les eaux pluviales. Cela est d'autant plus difficile que les eaux pluviales peuvent contenir une part d'eaux usées non traitées du fait de mauvais raccordements comme en atteste la présence de paracétamol. Des essais ont été conduits concernant l'introduction du paracétamol en tant que variable dans le cadre d'une ACP, ne permettant pas une meilleure séparation entre les différentes typologies d'échantillons.

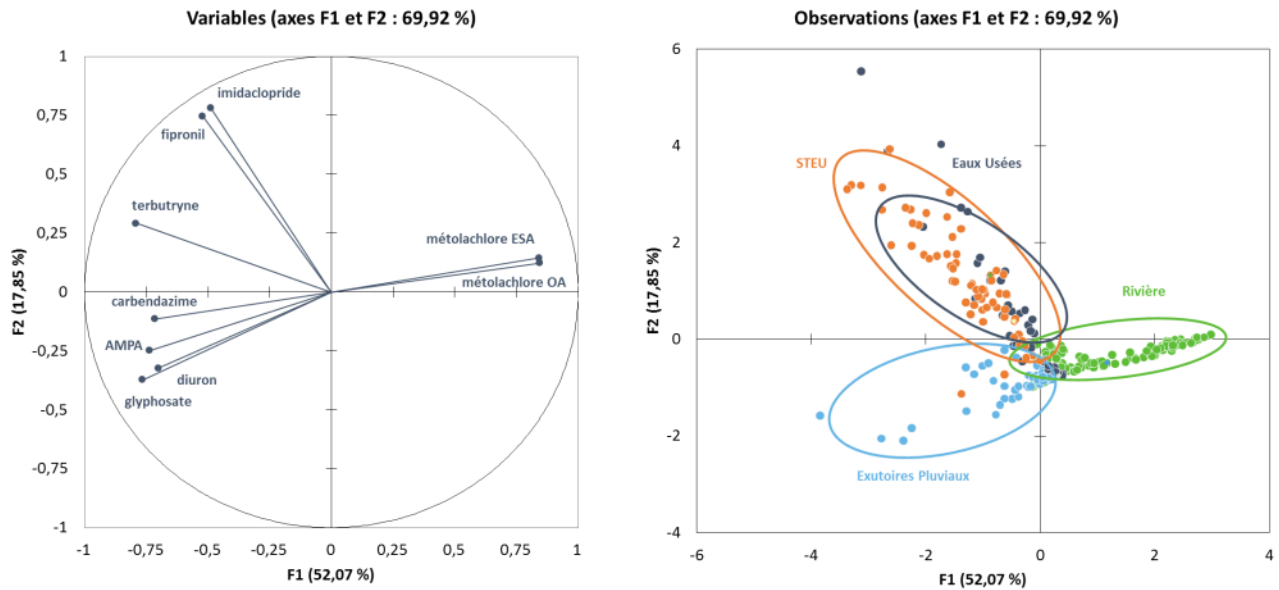


Figure 83. ACP (Spearman) réalisée sur l'ensemble des concentrations des échantillons dissous centrés réduits, à partir des traceurs identifiés sur la base des concentrations dans les échantillons de la Jalle de Blanquefort (Rivière), des exutoires pluviaux, des eaux usées (DOM + EU) et des STEU (entrées et sorties de Cantinolle, Clos de Hilde et Louis Fargue)

Cette approche met toutefois en évidence qu'il est théoriquement possible à partir de la signature en pesticides d'une eau de remonter à sa nature. Ainsi il est possible de sélectionner certaines molécules « marqueurs » dans un objectif de « source-tracking », à partir de la liste identifiée précédemment.

**👤 Démarche de caractérisation des sources effectives à l'échelle du bassin versant de la Jalle de Blanquefort**

**👤 Identification de sources types pour les pesticides en fonction de leurs usages :**

- **Phytopharmaceutiques : activité agricole (+ exutoires pluviaux)**
- **Biocides : effluents urbains via les STEU (+ exutoires pluviaux)**

**👤 Les molécules interdites doivent être considérées au même titre que les pesticides possédant des autorisations de mises sur le marché. Les anciens usages agricoles semblent les plus préoccupants en termes d'apports.**

**👤 Le cas du glyphosate est plus problématique du fait d'apport très globaux et très importants, il semble apporté en quantités équivalentes par les STEU, l'activité agricole et les exutoires pluviaux.**

**👤 Définition d'une liste de traceurs en ce qui concerne l'origine des pesticides, en lien avec leurs usages.**

**👤 Cela met en évidence la nécessité de mettre en place des solutions adaptées à chacune des sources afin d'en limiter les apports, ou de mettre en place une réduction des usages pour les molécules problématiques (fipronil, terbutryne et diflufenican).**

## V. Le cas des insecticides à usage vétérinaire

### V.1. Identification des sources majoritaires

#### V.1.1. Concentrations dissoutes

Tel que présenté dans la partie I.2.3.2 de ce chapitre (page 196), le fipronil et l'imidaclopride sont les pesticides les plus susceptibles d'impacter l'écosystème aquatique de la Jalle de Blanquefort. Considérant une PNEC de  $0,77 \text{ ng.L}^{-1}$  pour le fipronil (ANSES - Agritox) et de  $4,8 \text{ ng.L}^{-1}$  pour l'imidaclopride (European Commission, 2015), ces molécules dépassent très fréquemment (>40%) de plus d'un facteur 2 cette valeur seuil sur l'ensemble des sites du bras principal de la Jalle de Blanquefort (cf. partie I.2.3.2 page 196). Ce phénomène est exacerbé en aval du rejet de la STEU de Cantinolle, semblant incriminer les effluents comme vecteurs majoritaires (Sadaria et al., 2017). A l'heure actuelle, les usages en tant que phytopharmaceutiques étant interdits, l'emploi de ces molécules en France est limité à leur utilisation biocide TP18 (insecticide et acaricide) en tant qu'anti-fourmis et anti-termite, ainsi qu'en tant que traitement vétérinaire (spot-on antipuce et tiques pour chiens et chats et sprays intérieurs).

Alors que le fipronil est retrouvé dans la Jalle de Blanquefort à des concentrations moyennes de l'ordre de  $3,6 \text{ ng.L}^{-1}$  ; la concentration moyenne de l'imidaclopride est estimée à  $14,5 \text{ ng.L}^{-1}$ . Des concentrations équivalentes sont rapportées dans la littérature scientifique en ce qui concerne les eaux de surface (Cruz, 2015; Stone et al., 2014). Ces molécules ne sont pas des marqueurs du pluvial mais sont néanmoins régulièrement détectées dans les eaux de lessivage avec des fréquences de quantification et des concentrations moyennes respectivement de 60% et  $3 \text{ ng.L}^{-1}$  pour le fipronil contre 34% et  $14,3 \text{ ng.L}^{-1}$  pour l'imidaclopride. Au vu de leurs usages, il est probable que des eaux usées mal raccordées soient la résultante de leur présence dans les EP. Ces molécules marquent en effet systématiquement les effluents de STEU (100% de fréquence de quantification), avec des concentrations moyennes respectives estimées à  $21 \text{ ng.L}^{-1}$  et  $59 \text{ ng.L}^{-1}$  ce qui est une nouvelle fois dans les ordres de grandeurs des données disponibles dans la littérature (Cruz, 2015; Weston et al., 2015).

#### V.1.2. Calcul de flux annuels

Comme discuté précédemment (cf. partie IV de ce chapitre), le calcul des flux annuels peut permettre l'identification des sources et leur classification. Ceux-ci ont été calculés entre 2013 et 2016 sur l'ensemble des échantillons sur la base de concentrations moyennées par le débit extrapolées grâce aux débits annuels. Dans le cadre de cette étude la démarche est appliquée au bassin versant de la Jalle de Blanquefort. Les flux du fipronil et d'imidaclopride dans le milieu (Figure 84 ci-dessous) sont significativement plus importants après le rejet de la STEU Cantinolle (respectivement  $110 \text{ g.an}^{-1}$  et  $420 \text{ g.an}^{-1}$ ) qu'en amont ( $35 \text{ g.an}^{-1}$  et  $117 \text{ g.an}^{-1}$ ) tout en étant relativement constants entre R5 et R7. Le delta de flux entre amont et aval s'élève à  $75 \text{ g.an}^{-1}$  pour le fipronil et  $303 \text{ g.an}^{-1}$  pour l'imidaclopride.

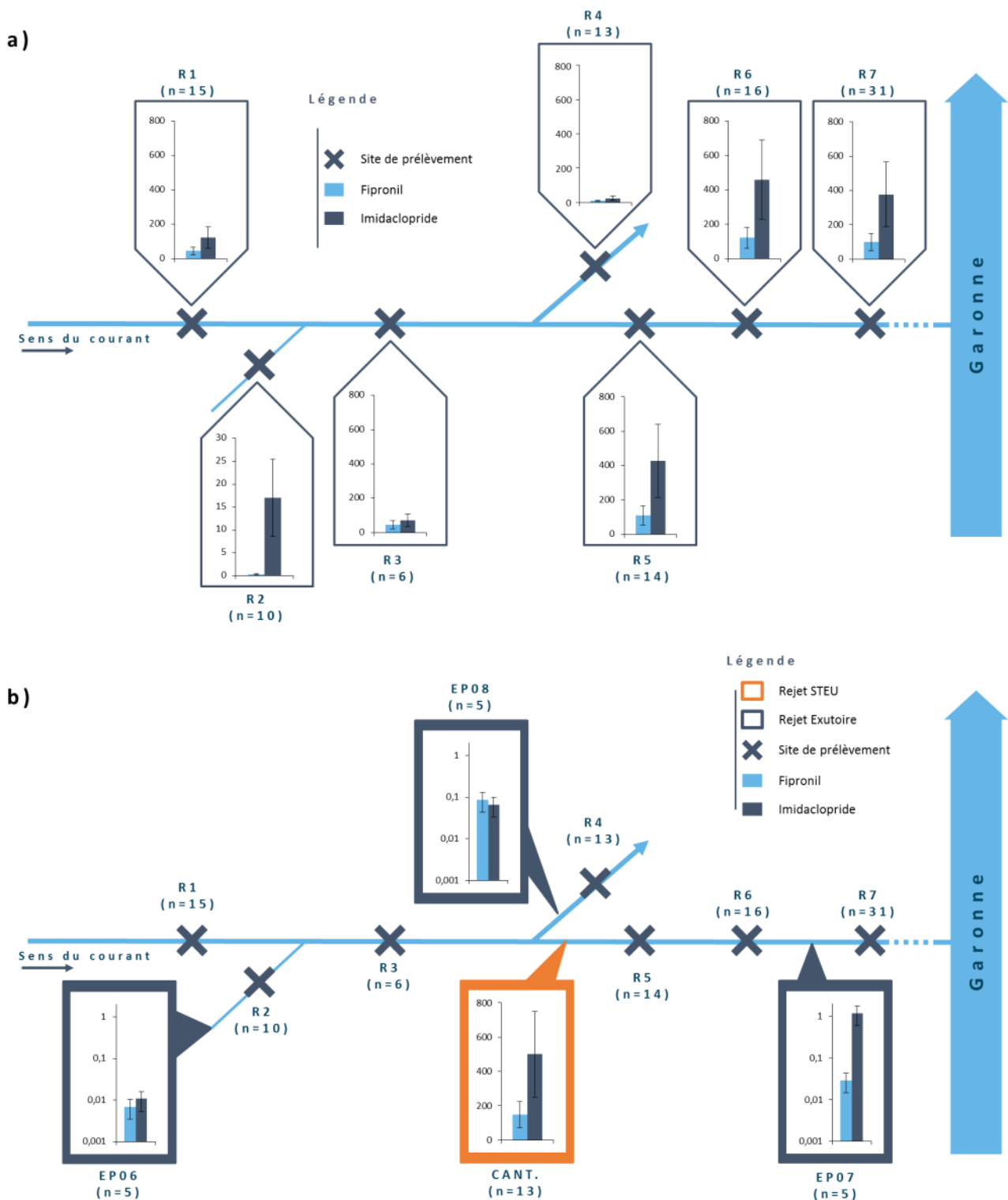


Figure 84. Flux en fipronil et imidaclopride ( $\text{g}\cdot\text{an}^{-1}$ ) sur le bassin versant de la Jalle de Blanquefort pour les sites Thil (R1), Haillan (R2), Pont (R3), Taillan (R4), Cantinolle (R5), Rocade (R6) et Réserve (R7) – PARTIE A, et pour les effluents de la STEU de Cantinolle (CANT.) ainsi que les exutoires pluviaux EP06 à EP08 – PARTIE B.

Les flux annuels dans les exutoires pluviaux (cf. partie II.2 page 209) étant systématiquement inférieurs à  $2 \text{ g}\cdot\text{an}^{-1}$ , les effluents urbains, au travers de la STEU de Cantinolle, peuvent donc être identifiés comme la source majoritaire des apports vers le milieu naturel. Il est possible de calculer les flux en matière active en amont du rejet de la STEU en soustrayant les flux en R4 aux flux en R3 ; ils correspondent à  $36,8$

g.an<sup>-1</sup> pour le fipronil et à 47,5 g.an<sup>-1</sup> pour l'imidaclopride. Ainsi, le delta entre l'amont et l'aval du rejet (R5) peut être estimé à 73,1 g.an<sup>-1</sup> et 378,8 g.an<sup>-1</sup> respectivement pour le fipronil et l'imidaclopride. De plus les apports via les effluents de la STEU, (149,2 et 500,2 g.an<sup>-1</sup>) sont respectivement 2 et 1,3 fois plus importants que le delta observé entre amont et aval du rejet dans le milieu. Compte tenu de l'incertitude associée à l'estimation du débit dans le cours d'eau, ce facteur 2 de différence semble acceptable. Les effluents urbains expliquent les apports en fipronil et imidaclopride dans la Jalle de Blanquefort sur la portion étudiée. Les flux estimés au site le plus amont (R1) résulteraient de ce fait des rejets d'une STEU identifiée 12,5 km en amont du site Thil sur la commune de St Jean-d'Illiac.

Au vu de l'impact du fipronil sur le milieu naturel, et dans l'optique d'une réduction à la source, il est nécessaire d'identifier l'origine des apports en ces deux substances actives au sein du réseau d'assainissement.

## V.2. Investigations dans le réseau d'assainissement

### V.2.1. Caractérisation des effluents urbains

Ces deux molécules marquent particulièrement les effluents urbains de la métropole Bordelaise (Figure 85), à la fois en ce qui concerne les eaux brutes de STEU (25 ng.L<sup>-1</sup> et 63 ng.L<sup>-1</sup>) mais également les EU (11 ng.L<sup>-1</sup> et 76 ng.L<sup>-1</sup>) et les DOM (42 ng.L<sup>-1</sup> et 104 ng.L<sup>-1</sup>). Les concentrations estimées en STEU sont cohérentes avec d'autres études, que ce soit pour l'imidaclopride (Campo et al., 2013; Sadaria et al., 2016), ou le fipronil (Weston et Lydy, 2010; Sadaria et al., 2016).

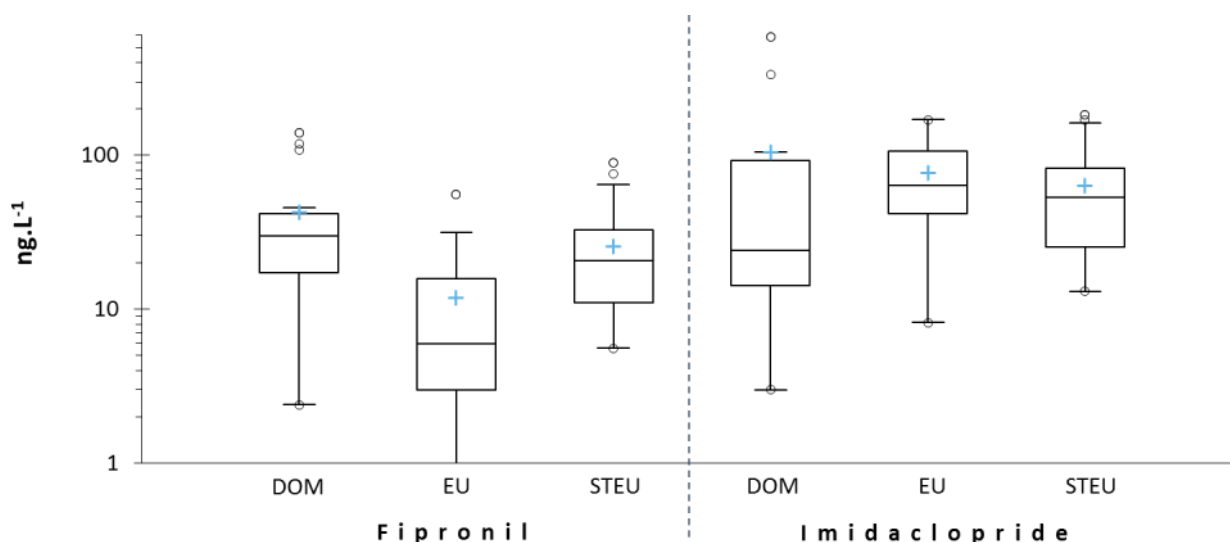


Figure 85. Concentrations en fipronil et imidaclopride (ng.L<sup>-1</sup>) dans les effluents domestiques (DOM ; n=16), les eaux usées (EU ; n=28) et les eaux brutes de STEU (STEU-e ; n=24) de Bordeaux Métropole

Le fait que les concentrations soient du même ordre de grandeur quel que soit le positionnement des sites d'échantillonnage sur le réseau semble indiquer des apports très globaux. Toutefois les plus fortes concentrations dans les DOM indiquent un lien avec les pratiques des particuliers, ce qui a déjà été soulevé

dans la partie III.2.2 en comparant les concentrations entre EU et DOM (Figure 79 page 227). Les usages identifiés selon l'ECHA et la littérature (Cruz, 2015; Sadaria et al., 2017; Teerlink et al., 2017) sont : les emplois en tant qu'insecticides d'appoint ( fourmis), ou les traitements vétérinaires antipuces et anti-tiques. Il est également important de mentionner le risque-termite sévère qui touche la région Aquitaine avec plus de 84% des communes touchées (Observatoire National Termite, 2017). Dans ce cadre, ces deux substances actives sont utilisées pour traiter les sols en traitements préventifs comme curatifs.

Les prélèvements ayant été réalisés par temps sec, les apports ne peuvent vraisemblablement pas provenir des ECPP suite au lessivage des sols traités contre les termites ; dans un tel cas, les concentrations auraient dû être bien plus importantes et relativement constantes entre les différents réseaux étudiés du fait d'apports continus, ce qui n'est pas le cas. Les utilisations en tant qu'anti-fourmis se présentent généralement sous forme de seringues à vider sur la surface à traiter et sont généralement utilisés en extérieurs donc peu susceptible de se retrouver dans le réseau d'assainissement. La thèse d'une introduction de ces substances actives dans le réseau du fait des usages vétérinaires est donc la plus probable. En effet, 50% des foyers français possèderaient au moins 1 animal de compagnie, avec 21% de chats et 13% de chiens (Sofres, 2014) généralement traités contre les puces. En se basant sur l'hypothèse que la population d'animaux traités est répartie de façon relativement homogène sur l'ensemble du territoire de Bordeaux Métropole, cela permettrait d'expliquer cette contamination globale du réseau d'assainissement. Ce raisonnement rejoint celui de Sadaria et al. (2017) qui estiment que la part majoritaire de fipronil est apportée au réseau d'assainissement du fait de l'usage vétérinaire.

Il est possible de tester cette hypothèse en calculant des flux moyens annuels par habitant pour chacune des molécules sur la base des échantillons DOM, et en les comparant aux flux estimés sur chacune des STEU (Figure 86). Les échantillons DOM collectent les effluents de 50 à 200 familles environ sans que le nombre précis de personnes raccordées ne soit connues. Cela correspond à des sous-bassins-versants de 110 à 440 personnes en tenant compte du nombre de personnes par foyer (Jacquot, 2006). Il est alors possible de calculer des flux par habitants hauts et bas pour chacune des molécules. Ces flux sont estimés entre 0,9 et 3,7 mg.an<sup>-1</sup>.habitant<sup>-1</sup> pour le fipronil et entre 1,7 et 7,0 mg.an<sup>-1</sup>.habitant<sup>-1</sup> pour l'imidaclopride. Le nombre de personnes raccordées à chacune des STEU selon les fiches de fonctionnement SUEZ de chacune des STEU pour l'année 2013, est respectivement de 64 179 individus, 273 190 individus et 253 952 individus pour Cantinolle, Louis Fargue et Clos de Hilde, correspondant à des flux moyens de 2,3 – 1,9 – 2,6 mg.an<sup>-1</sup>.habitant<sup>-1</sup> pour le fipronil et 7,8 – 5,4 – 7,0 mg.an<sup>-1</sup>.habitant<sup>-1</sup> pour l'imidaclopride (Figure 86).

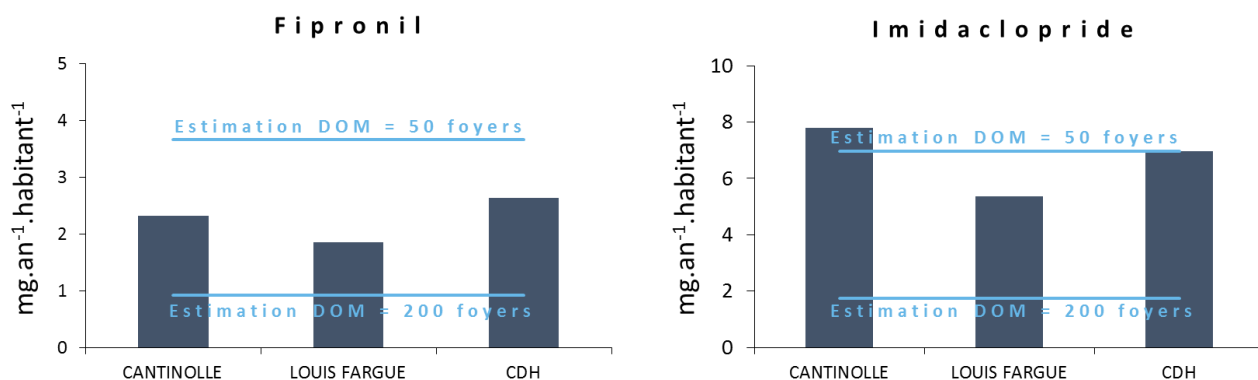


Figure 86. Comparaison des flux hauts et bas modélisés à partir des échantillons DOM, avec les flux quantifiés en STEU (mg.an<sup>-1</sup>.habitant<sup>-1</sup>) – CDH : Clos de Hilde ; estimation haute : 110 habitants par bassin échantillonné ; estimation basse : 440 habitants par bassin échantillonné

Les flux annuels de fipronil et d'imidaclopride par habitant de chacune des stations sont relativement proches les uns des autres, mettant en évidence des usages reproductibles d'un bassin de collecte à l'autre. Les extrapolations réalisées à partir des échantillons DOM permettent d'estimer des flux cohérents avec ceux observés en STEU à un facteur 2 près ce qui est acceptable au vu du faible nombre d'échantillons DOM dans le cadre de ce suivi, le flux moyen par habitant étant estimé à  $2,3 \pm 0,4$  mg.an<sup>-1</sup>.habitant<sup>-1</sup> pour le fipronil et à  $6,7 \pm 1,2$  mg.an<sup>-1</sup>.habitant<sup>-1</sup> pour l'imidaclopride sur la base des flux calculés en STEU. Cela confirme une introduction de fipronil et d'imidaclopride en tête de réseau, dans les effluents domestiques, vraisemblablement à l'insu des particuliers. Ces deux molécules sont ainsi apportées de façon continue et relativement constante sur l'ensemble du réseau d'assainissement.

L'hypothèse d'un apport par les traitements vétérinaires semble plausible. En effet, le nombre d'animaux domestiques présent sur l'ensemble du territoire de la métropole (chiens et chats) s'élèverait à  $\approx 60\,000$  sur la base d'une population de  $\approx 750\,000$  habitants (Bordeaux Métropole, 2017) à raison d'un animal tous les 2 foyers dont 21% de chats et 14% de chiens (Sofres, 2014). Ainsi, chaque animal de compagnie représenterait une source potentielle 2,9 mg.an<sup>-1</sup> en fipronil et 8,8 mg.an<sup>-1</sup> d'imidaclopride. Toutefois, les doses minimales disponibles sur le marché sont de 50 mg (à destination des chats) pour le fipronil (FRONTLINE®) et de 100 mg pour l'imidaclopride (ADVENTAGE®), et sont à renouveler toutes les 4 semaines. Les quantités transférées vers le réseau d'assainissement correspondraient alors respectivement à 0,5% et 0,7% des doses minimales disponibles sur 1 année, et sont suffisantes pour causer un risque dans le cadre d'écosystèmes aquatiques de faible taille et alimentés par des STEU comme c'est le cas de la Jalle de Blanquefort (cf. partie I.2.3.2 page 196)

Au vu des problématiques environnementales soulevées concernant ces deux substances actives, et vu que l'introduction de ces molécules concerne le réseau d'assainissement dans son ensemble, il apparaît nécessaire de confirmer la part introduite via les traitements vétérinaires dans un objectif global de protection des écosystèmes aquatiques.



### V.2.2. Investigations spécifiques

Afin de valider l'hypothèse selon laquelle les usages vétérinaires seraient responsables des apports, deux expérimentations indépendantes ont été conduites : la première concerne la caractérisation des effluents d'un toiletteur animalier, et la seconde concerne l'évaluation d'un possible transfert des molécules actives entre l'animal de compagnie et son propriétaire et puis vers le réseau d'assainissement. Seul le fipronil et ses produits de transformation ont été caractérisés dans cette série d'expérimentation du fait de la formulation commerciale utilisée.

#### V.2.2.1. Caractérisation des effluents d'un toiletteur animalier

Un effluent de toiletteur animalier a été prélevé sur 24h afin d'être caractérisé. Il met en évidence des concentrations en fipronil de  $157 \text{ ng.L}^{-1}$ . Le prélèvement a été réalisé directement dans les effluents de sortie du toiletteur animalier, communs avec ceux d'un institut de beauté. La part en fipronil apporté par ce dernier est considérée comme négligeable du fait de son activité.

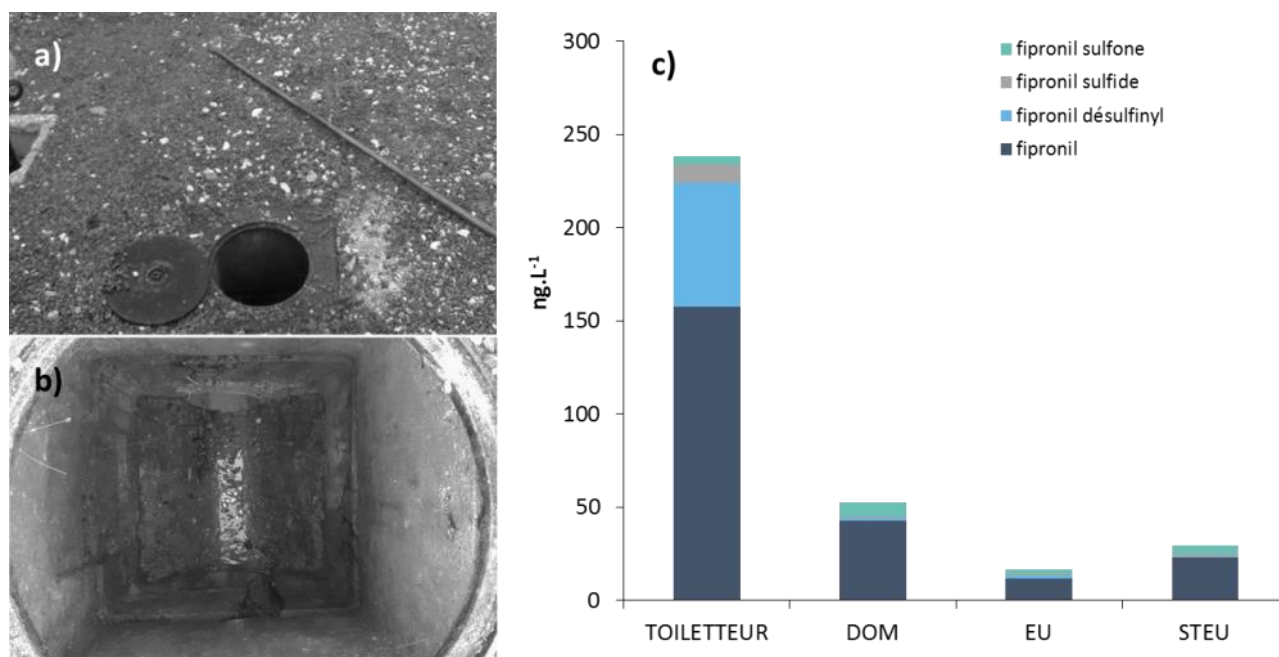


Figure 87. Présentation du site d'échantillonnage en aval du toiletteur animalier (a et b) et concentrations de l'effluent en fipronil et ses métabolites, comparé aux concentrations maximales retrouvées en DOM, EU et STEU (c) en  $\text{ng.L}^{-1}$

Les effluents du toiletteur sont fortement chargés en fipronil ( $157 \text{ ng.L}^{-1}$ ), avec une concentration 3,6 fois supérieure à la concentration moyenne référencée dans les échantillons DOM ( $43 \text{ ng.L}^{-1}$ ), 6,9 fois supérieures aux concentrations moyennes en STEU ( $23 \text{ ng.L}^{-1}$ ) et 14 fois supérieures à celles mesurées pour les EU ( $12 \text{ ng.L}^{-1}$ ), ce qui confirme la capacité du fipronil à être transféré directement dans le réseau d'assainissement lors du toilettage. Une étude de Bigelow Dyk et al. (2012) avait mis en évidence que le toilettage animalier (coupe des poils) est susceptible d'être vecteur de fipronil 4 semaines après le traitement, de  $0,19$  à  $250 \mu\text{g.poil}^{-1}$  selon le type d'animal et sa taille. Une partie des poils étant renvoyés

vers le réseau d'assainissement lors du toilettage de l'animal, il est alors logique de retrouver de concentrations importantes dans les effluents du toiletteur. Au vu des concentrations retrouvées, il semblerait que le flux en fipronil soit conséquent bien qu'aucune valeur ne puisse être calculée en raison de l'absence d'une mesure fiable de débit.

Le profil de contamination dans l'effluent du toiletteur est différent de ceux observables pour les échantillons DOM, EU ou STEU en cela qu'il est caractérisé par une forte proportion de fipronil désulfinyll, alors que les effluents de STEU sont caractérisés par une plus forte présence de fipronil sulfone, et qui sont conformes aux profils rapportés par Sadaria et al. (2017) pour des STEU Américaines (San Francisco). La transformation du fipronil en fipronil désulfinyll est principalement induite par photodégradation (Bobé et al., 1998; Gunasekara et al., 2007) alors que la synthèse du fipronil sulfone est davantage liée à des processus d'hydrolyse ou de biodégradation (Gunasekara et al., 2007). La forte présence de fipronil désulfinyll est très probablement induite par la dégradation de la molécule mère *in-situ*, sur l'animal traité suite à son exposition au soleil. A l'opposé, la formation de fipronil sulfone aurait lieu dans le réseau suite au contact avec les effluents, et le faible temps de transit entre l'entrée du fipronil dans le réseau et le prélèvement réfrigéré (moins de 2 minutes) ne serait pas suffisant pour permettre sa transformation en fipronil sulfone contrairement aux DOM, EU ou STEU.

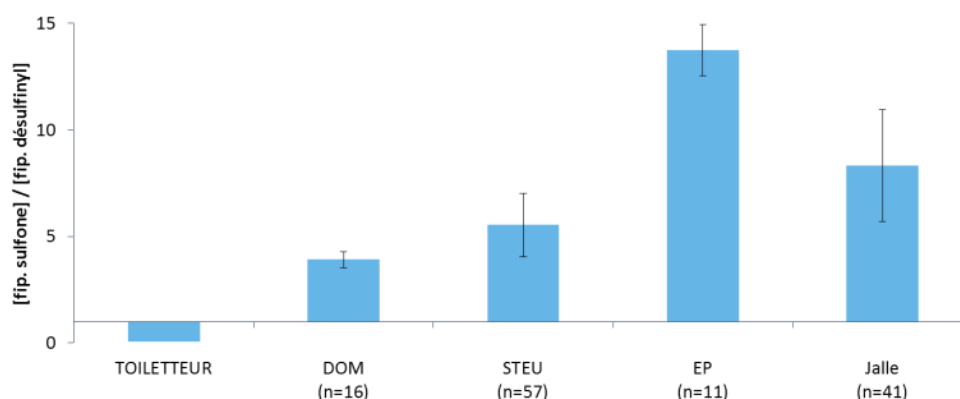


Figure 88. Rapport entre les concentrations du fipronil sulfone (fip. sulfone) et celles du fipronil désulfinyll (fip. désulfinyll) par type d'échantillons analysés, associé à l'erreur standard

Cette particularité pourrait permettre de tracer plus efficacement l'origine du fipronil dans le réseau d'assainissement en réalisant des rapports entre les métabolites. Ainsi il est possible d'observer une évolution du rapport en fonction du milieu étudié. Cela permet de discriminer les différents échantillons selon leur rapport de concentration (Figure 88). Les effluents urbains présentent un rapport des concentrations inférieur à 1 du fait de la forte présence de fipronil désulfinyll. Ce ratio augmente dans les effluents urbains du fait de la biodégradation du fipronil en fipronil sulfone. Il est également plus élevé dans le milieu, probablement du fait d'un temps de transit trop rapide (entre 50 min et 2h selon les conditions de débit) dans le cours d'eau ne permettant pas une photodégradation efficace.

La principale contrainte à cette démarche reste les faibles concentrations en fipronil désulfinyl dans les différents milieux, parfois très proches de la LQ, ce qui ne permet pas l'utilisation de l'ensemble des échantillons. Dans notre cas lorsque l'un des deux produits de transformation était manquant, sa valeur a été remplacée par la LQ/2. Aucun rapport n'est calculé lorsque les deux sont identifiés comme inférieurs à la limite de quantification. Suite à un dysfonctionnement du débitmètre à bulle (colmatage) aucune mesure de débit n'est disponible dans le cadre de la caractérisation des effluents du toiletteur animalier, ce qui ne permet pas un calcul de flux et limite la comparaison des apports avec les DOM. Toutefois cette expérience met en évidence le transfert direct des insecticides à usage vétérinaire vers le réseau d'assainissement, en accord avec l'hypothèse formulée par Sadaria et al. (2017).

#### V.2.2.2. Vérification de la possibilité de transfert indirect

La deuxième expérimentation a consisté en la vérification de la capacité du fipronil à être transféré de façon indirecte vers le réseau d'assainissement : suite à un premier transfert vers son propriétaire. Pour cela, un chat a été traité avec un spot-on Frontline-combo 50 mg (fipronil). Après un délai de 5 jours, un vêtement (tee-shirt) porté durant une journée a été rincé dans 3 L d'eau claire afin d'évaluer la capacité des textiles à fixer le fipronil au contact de l'animal. Des eaux de rinçage de mains ont également été échantillonnées selon la même procédure afin d'évaluer si le transfert cutané est possible

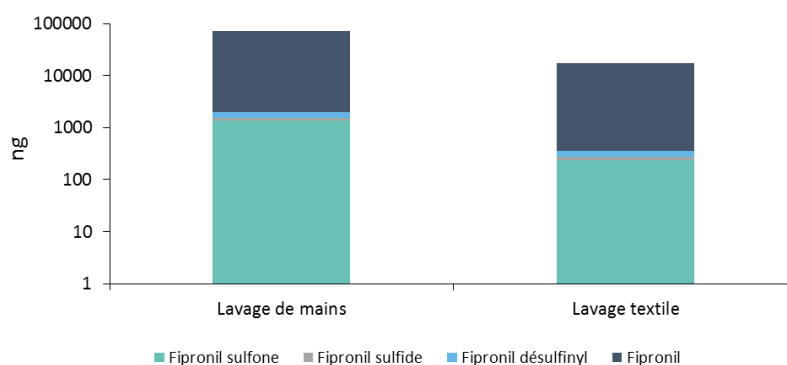


Figure 89. Quantités de fipronil et ses métabolites transférés dans les eaux grises suite à un lavage de mains et un lavage de textile (ng.L<sup>-1</sup>)

Les eaux grises présentent des concentrations respectives de 22 898 ng.L<sup>-1</sup> et 5 728 ng.L<sup>-1</sup>, correspondant à un transfert de 67 µg de fipronil pour le lavage des mains et 17 µg de fipronil pour le nettoyage textile. Ces apports représentent respectivement 1,4 ‰ et 0,3 ‰ de la dose initiale (Figure 89). Cette série de tests confirme la capacité des insecticides à usage vétérinaire à être transférés depuis l'animal domestique vers son propriétaire avant de rejoindre le réseau d'assainissement. Les quantités transférées semblent importantes alors même que la dose testée (50 mg) est la plus faible disponible sur le marché (la dose maximale recensée étant de 405 mg). De plus, cet insecticide peut dans certains cas être associé à d'autres molécules insecticides telle que la perméthrine, ce qui est susceptible d'augmenter le facteur de

risque vis à vis du milieu naturel (effet « cocktail ») si ces dernières suivent le même schéma de transfert sans être abattues en STEU.

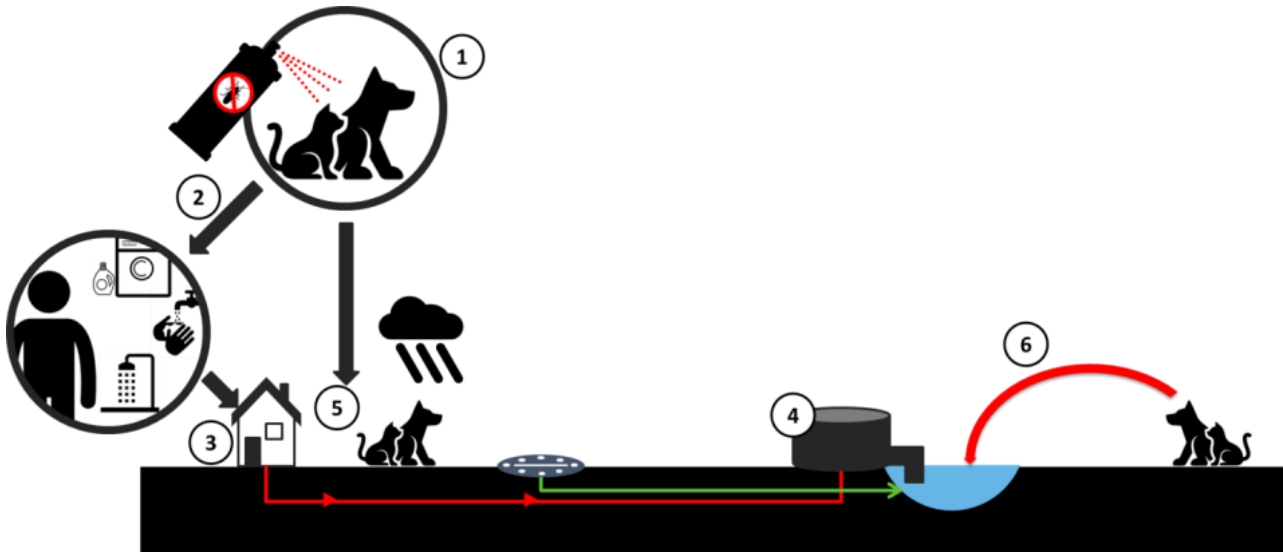


Figure 90. Apport en fipronil vers le milieu naturel d'après les voies connues de transfert suite à une application vétérinaire adapté de (Sadaria et al., 2017) (1 : traitement vétérinaire ; 2 : création d'une ambiance de contamination dans les lieux de vie de l'animal et transfert au propriétaire ; 3 : lessivage de la molécule par nettoyage des surfaces contaminées telles la peau ou les vêtements ou par toilettage de l'animal et introduction dans le réseau d'assainissement ; 4 : l'absence de traitement efficace en STEU entraîne le rejet d'une grande partie de la molécule active vers les eaux de surface ; 5 : lessivage de l'animal en période de pluie et en extérieur et transfert vers le réseau pluvial ; 6 : l'apport vers le milieu peut également être direct via des activités récréatives avec l'animal traité)

Ces résultats confirment transfert de fipronil de l'animal traité vers son propriétaire puis vers le réseau d'assainissement. Dyk et al. (2012) avaient démontré la forte mobilité de ce composé en injectant un traceur fluorescent dans un traitement spot-on avant le traitement d'un animal de compagnie. Ils ont également mis en évidence la capacité du fipronil à être transféré de l'animal au propriétaire simplement par contact à l'aide de gants de coton, présentant des charges en molécule active de l'ordre de  $100 \mu\text{g.paire}^{-1}$ .

De plus, cette même étude a démontré que le fipronil crée une ambiance de contamination au sein de l'habitation qui va entraîner un transfert permanent vers les particuliers. Ce transfert a été évalué à l'aide de chaussettes en coton portées durant 4 semaines uniquement la nuit et présentant des concentrations en fipronil supérieures à  $1 \mu\text{g.paire}^{-1}.\text{h}^{-1}$ . Le fipronil est en effet retrouvé dans les poussières intérieures des maisons (Mahler et al., 2009).

Le fipronil a par ailleurs été identifié par l'ANSES comme faisant partie des substances hautement prioritaires en ce qui concerne l'air ambiant, au même titre que le glyphosate ou la terbutryne (ANSES, 2017c). Par la création d'une ambiance permanente de contamination, il est alors possible d'apporter du fipronil de façon continue vers le réseau d'assainissement via des actions de nettoyage à l'eau, mais également par la douche et le nettoyage du linge. La Figure 90 ci-dessus représente les voies de transfert identifiées du traitement jusqu'au milieu, à partir du traitement de l'animal.

- Identification des réseaux d'assainissements domestiques comme des sources majeures pour les insecticides à usage vétérinaire fipronil et imidaclopride, expliquant les flux observés en STEU.
- Les rapports entre le fipronil sulfone et le fipronil désulfinyl peut renseigner sur l'origine des échantillons car ils sont générés par des voies de transformation différentes.
- L'investigation des effluents d'un toiletteur animalier met en évidence la possibilité d'apports directs des insecticides à usage vétérinaire vers le réseau d'assainissement à l'occasion du nettoyage des animaux domestiques.
- L'analyse d'eaux grises met en évidence une possibilité de transfert indirect des insecticides depuis l'animal traité vers son propriétaire puis vers le réseau d'assainissement. Les voies impliquées sont le nettoyage des surfaces et textiles contaminés au contact de l'animal.





# **CHAPITRE 4 : DÉVELOPPEMENT ET UTILISATION DE POCIS**





## CHAPITRE 4 : DEVELOPPEMENTS ET UTILISATION DES « POLAR ORGANIC CHEMICALS INTEGRATIVE SAMPLERS »

---

La partie précédente discute de la mise en place de protocoles et de méthodes afin d'identifier les sources majoritaires en pesticides. Toutefois, cette approche peut être critiquée vis-à-vis de la représentativité des flux calculés du fait d'une faible fréquence d'échantillonnage. L'augmentation de cette dernière ainsi que de la durée réelle du suivi permettrait une meilleure estimation des concentrations moyennes dissoutes, ainsi qu'une meilleure estimation des flux. Les échantillonneurs passifs de type POCIS (Polar Organic Chemicals Integrative Sampler) sont à même de renseigner sur les concentrations moyennes en contaminants dissous sur de longues périodes d'échantillonnage, en intégrant les pics de contamination ou épisodes de dilution, tout en assurant des limites de quantifications plus basses que les analyses classiques. Les POCIS sont fréquemment utilisés pour caractériser les eaux de surfaces pour de nombreuses classes moléculaires (Chen et al., 2016; Fauvelle et al., 2010; Gonzalez-Rey et al., 2015; Mazzella et al., 2010; Miège et al., 2012a; Morin et al., 2012; Munaron et al., 2012; Poulier et al., 2015; Van Metre et al., 2017; Zhang et al., 2016). En revanche ils sont encore peu employés dans les effluents ou uniquement vis-à-vis de produits de consommation humaine tels les médicaments ou les drogues (Amdany et al., 2014; Bailly et al., 2013; Baz-Lomba et al., 2017; Harman et al., 2011b; Vallejo et al., 2013).

Dans une première partie, ce chapitre traite de la calibration de POCIS *in-situ*, à la fois en rivière et dans des effluents de STEU afin de disposer de paramètres de quantification pertinents pour de futurs suivis environnementaux, et afin de renseigner sur le comportement des POCIS en milieu complexes.

La mise en évidence de certaines limites au déploiement du POCIS en réseau d'assainissement a conduit au développement de nouvelles formes du POCIS spécifiquement pour ces travaux. Ils ont été calibrés en laboratoire puis dans les eaux brutes d'une STEU avant d'être déployés sur un réseau d'assainissement afin d'évaluer leur intérêt pour le suivi de réseaux d'assainissement.

Les membranes en PES sont reconnues pour être à l'origine de « lag-effect » du fait d'interactions relativement importantes avec les contaminants les plus hydrophobes, et pourraient jouer un rôle dans certaines des limites identifiées concernant le déploiement de POCIS en réseau d'assainissement. Des membranes plus hydrophiles (nylon, polycarbonates) ont été testées au cours d'une calibration en laboratoire afin d'estimer l'impact de la nature et de la porosité des membranes semi-perméables sur les cinétiques d'accumulation, en parallèle du test de potentiels nouveaux PRC.

Enfin, les POCIS ont été déployés sur 4 mois afin de caractériser la contamination de la Jalle de Blanquefort et évaluer l'intérêt du POCIS dans le cadre de l'identification de sources en pesticides, notamment en ce qui concerne le calcul de flux plus précis que via des approches conventionnelles d'échantillonnage.



## Plan du chapitre 4

<b>I. Détermination des taux d'échantillonnage (Rs).....</b>	<b>255</b>
I.1. Méthodologies disponibles .....	255
I.2. Méthodologie appliquée .....	256
I.3. Synthèse des paramètres déterminés dans le cadre des calibrations .....	257
I.4. Correspondance entre Rs et $k_e$ .....	258
<b>II. Calibration du POCIS en eau de rivière et dans un effluent urbain .....</b>	<b>265</b>
II.1. Milieux d'exposition .....	266
II.2. Cinétiques d'accumulation .....	268
II.2.1. Impact des précipitations .....	268
II.2.2. Limites de quantification en lien avec l'échantillon .....	268
II.2.3. Détermination des Rs .....	269
II.3. Désorption des PRC .....	271
II.3.1. Comportements observés .....	271
II.3.2. Évaluation de l'impact des molécules natives sur la quantification des PRC .....	273
II.3.2.1. Approche par LC-QTOF.....	273
II.3.2.2. Effet matriciel.....	274
II.4. Comparaison des échantillonnages passif, composite et ponctuel .....	275
II.4.1. Jalle de Blanquefort.....	275
II.4.2. Eaux brutes de la STEU Louis Fargue .....	278
II.5. Avantages et limites identifiées .....	280
<b>III. Développement, calibration et application d'échantillonneurs passifs pour le suivi des micropolluants dans les réseaux d'assainissement.....</b>	<b>282</b>
III.1. Conception des nouveaux outils .....	282
III.2. Calibration en laboratoire .....	284
III.2.1. Phase dissoute .....	285
III.2.2. Cinétique d'accumulation.....	286
III.2.3. Taux d'échantillonnage .....	287
III.2.4. Calibration des PRC.....	289
III.3. Application en STEU.....	289
III.3.1. Phase dissoute .....	290
III.3.2. Etat des dispositifs.....	291
III.3.3. Cinétiques d'accumulation .....	291
III.3.4. Taux d'échantillonnage .....	294
III.3.5. Calibration des PRC.....	296
III.4. Validation en réseau d'assainissement .....	297
III.4.1. Faiblesses structurales :.....	297
III.4.2. Estimation des concentrations dissoutes .....	298
<b>IV. Incidence d'un changement de membranes sur les cinétiques d'accumulation des POCIS .....</b>	<b>301</b>
IV.1. Cinétiques d'accumulation et Rs .....	301
IV.2. Impact de la nature de la membrane .....	303
IV.3. Impact d'une augmentation de la porosité.....	306
IV.4. Désorption des PRC .....	308

<b>V.</b>	<b>Utilisation du POCIS dans le cadre d'un suivi de rivière et intérêts du POCIS.....</b>	<b>310</b>
V.1.	Aspects analytiques .....	310
V.1.1.	Limites de quantification .....	310
V.1.2.	Utilisation quantitative du POCIS .....	311
V.2.	Estimation des concentrations dissoutes .....	311
V.3.	Intervalles de confiance.....	314
V.4.	Identification des sources en pesticides à l'aide des POCIS .....	316
V.4.1.	Approche numérique.....	316
V.4.2.	Approche statistique .....	318
V.5.	Comparaison avec les échantillonnages ponctuels.....	320

## I. Détermination des taux d'échantillonnage (Rs)

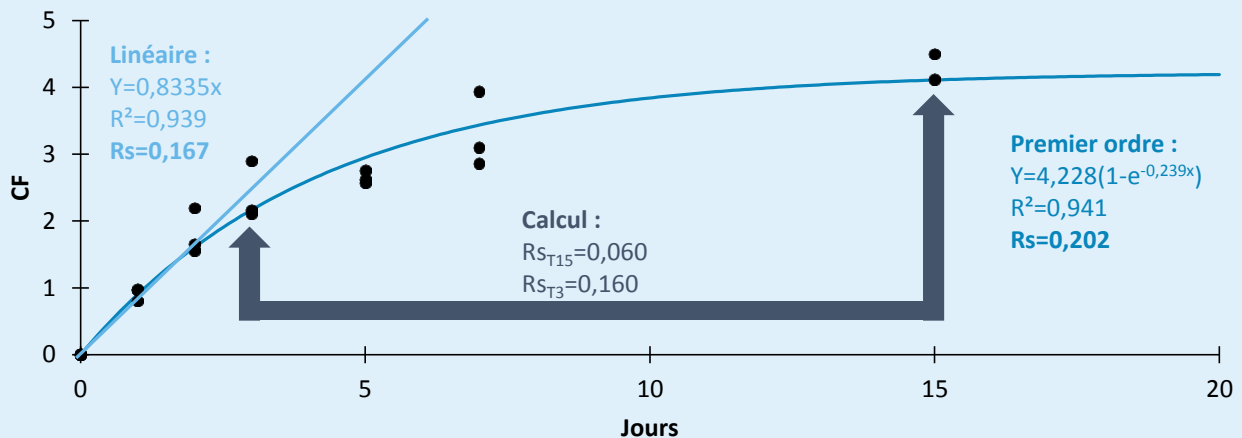
### I.1. Méthodologies disponibles

Le taux d'échantillonnage (Rs) joue un rôle clé dans la détermination des concentrations dissoutes dans le cadre d'un suivi environnemental. Il est nécessaire que sa détermination soit la plus pertinente et représentative possible. Il existe actuellement 2 méthodes pour déterminer les Rs à partir de calibrations : le calcul ou la modélisation. Le Tableau 29 renseigne les différentes méthodologies pour déterminer le Rs ainsi que leurs avantages et inconvénients respectifs.

Tableau 29. Méthodologies de calcul du Rs

	Loi appliquée	Paramètres renseignés	Avantages	Inconvénients
1) Calcul	$Rs = \frac{C_s \times m_s}{C_w \times t}$	Rs	<ul style="list-style-type: none"> <li>Simple à mettre en œuvre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Rs moyen</li> <li>Aucune caractérisation de la cinétique</li> </ul>
2) Régression linéaire	$CF = k_u \times t$	$k_u/Rs$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Caractérisation de la cinétique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Applicable uniquement aux parties linéaires des courbes</li> </ul>
3) Régression non linéaire	$CF = K_{SW}(1 - e^{-k_e \times t})$	$k_e/K_{SW}/k_u/Rs/t_{1/2}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Caractérisation fine de la cinétique</li> <li>Adapté à de nombreuses cinétiques</li> <li>Nombreux paramètres renseignés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Plus fortes incertitudes associées aux paramètres, y compris au Rs</li> </ul>

#### Exemples



1) Le taux d'échantillonnage peut être calculé à partir des rapports des concentrations entre la phase accumulative et l'eau, en tenant compte du temps d'exposition. Il est alors possible de calculer un Rs pour les derniers temps d'échantillonnage. Cependant, cette méthode ne permet pas de visualiser l'évolution

de ce paramètre au cours du temps ce qui en limite la pertinence. La nature cinétique de l'accumulation étant inconnue cela peut conduire à de fortes approximations.

**2)** Afin de tenir compte des variations de  $R_s$ , le facteur de concentration (CF) est souvent représenté en fonction du temps. Il est alors possible d'appliquer des lois de régression afin de déterminer le  $k_u$  faisant office de coefficient directeur de la partie linéaire de la relation, puis le  $R_s$  en tenant compte de la masse de phase de l'outil (0,2 g dans le cadre du POCIS). Le choix de la régression appliquée est déterminant dans l'estimation du  $R_s$ . Booij et al. (2007) recommandent l'application d'une régression linéaire lorsque cela est possible. L'origine peut être forcée dans le cas où aucune contamination n'a été mise en évidence dans les blancs phases. Un test de Fischer réalisé en parallèle de la régression permet de confirmer la pertinence du  $k_u$  estimé. Ce modèle montre ses limites dans le cas où la cinétique tend vers l'équilibre, en cas de « lag effects » ou en cas de « burst effect ». Il est toutefois possible de réaliser la régression sur la partie linéaire de la cinétique uniquement.

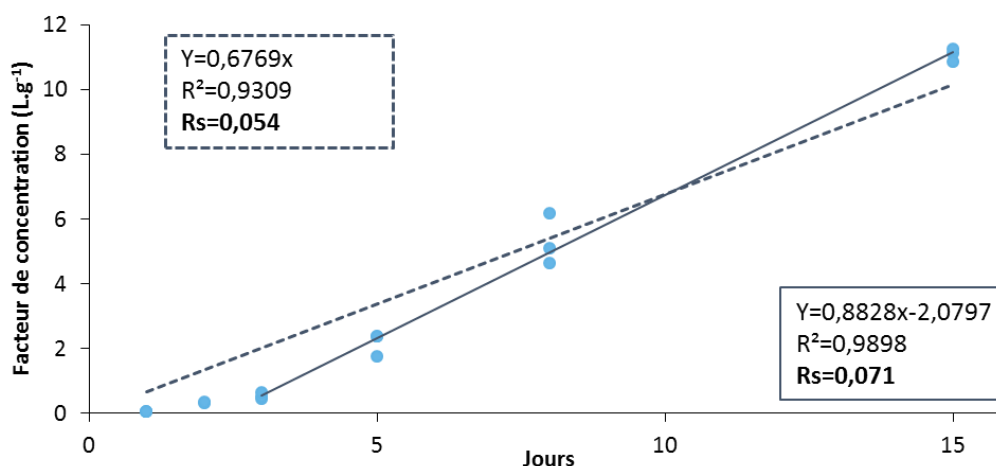
**3)** Il est également possible d'appliquer des modèles non linéaires afin d'appliquer la loi théorique d'accumulation du premier ordre (Alvarez, 1999; Alvarez et al., 2007). Celle-ci va être représentative du comportement sur la totalité de l'accumulation, et va permettre de déterminer de nombreux autres paramètres en plus du  $R_s$ , soit directement pour le  $K_{sw}$  (coefficient de partage phase/eau) et le  $k_e$  (constante d'élimination de la molécule), soit par calcul en ce qui concerne le  $k_u$  (constante d'accumulation), le  $R_s$  et le  $t_{1/2}$  (temps de demi accumulation). En revanche, l'incertitude associée à ce type de régression peut être très importante dans le cas où la cinétique ne présente qu'une partie linéaire ( $K_{sw}$  difficilement estimable car déterminé à l'équilibre) ou lorsque l'équilibre est atteint dès le premier temps de la cinétique ( $k_e$  peu représentatif car renseigné par la décroissance de la partie linéaire de la cinétique).

Ainsi selon le cas considéré, le  $R_s$  peut être associé à une très forte variabilité, rendant son utilisation difficile. De la même façon il est possible, dans le cadre de la démarche PRC, soit de calculer le  $k_e$  sur le temps maximal d'exposition, soit de modéliser la loi de dissipation sur la base d'une régression exponentielle.

## **1.2. Méthodologie appliquée**

Afin de générer des paramètres représentatifs tout en minimisant les incertitudes associées, le protocole suivant a été appliqué dans le cadre de ces travaux sur la base des recommandations de Booij et al. (2007) : une valeur limite du coefficient de corrélation est déterminée, à partir de laquelle la loi de régression appliquée est considérée comme pertinente (0,9 dans notre cas). La régression linéaire est appliquée à l'ensemble des composés. Lorsque le  $r^2$  associé est hors gamme ou que le test de Fisher réalisé en parallèle n'est pas pertinent, le modèle non linéaire est testé. Si aucun des deux modèles n'est satisfaisant, celui présentant le meilleur coefficient de corrélation est conservé avec toutefois une réserve sur la qualité des

données générées. Dans le cadre d'une régression curvilinéaire à partir de la loi du premier ordre, le  $K_{sw}$  ainsi que le  $t_{1/2}$  sont renseignés systématiquement.



Les cinétiques sont également vérifiées individuellement afin de mettre en évidence de potentiels « lag-effect » ou « burst-effect ». Dans ces deux cas de figure, le  $R_s$  sera double : modélisé à la fois en tenant compte de l'ensemble des points de mesure et en forçant le passage par l'origine, mais également en appliquant la régression uniquement sur la partie linéaire de la cinétique tel que décrit précédemment. Deux valeurs de  $R_s$  sont alors disponibles, permettant de considérer l'amplitude de l'incertitude associée à l'utilisation de ce paramètre dans le cadre d'une application environnementale. Le temps de latence est référencé à titre informatif bien qu'il soit actuellement impossible de caractériser ce type de phénomène dans le cadre d'un déploiement *in-situ* en raison de la forte dépendance de la cinétique d'accumulation avec les conditions environnementales (Belles, 2012). Plus le temps de latence est long plus la sous-estimation des concentrations dissoutes sera importante. Dans l'exemple présenté Figure 91, le lag effect du fipronil sulfide dans les mini-POCIS est de 3 jours, et le taux d'échantillonnage estimé est compris entre 0,054 et 0,071.

Les  $k_e$  des PRC (Performance Reference Compounds) ont été estimés par régression exponentielle à partir du rapport de concentration entre les temps finaux et les temps initiaux. Le coefficient de régression ainsi que l'erreur sur l'estimation du paramètre sont également renseignés.

### I.3. Synthèse des paramètres déterminés dans le cadre des calibrations

Le Tableau 30 repositionne l'ensemble des taux d'échantillonnage déterminés au cours de ces travaux pour l'ensemble des calibrations. Les calibrations *in-situ* dans la Jalle de Blanquefort ainsi qu'en entrée de STEU de Louis Fargue sont détaillées dans la partie II. Le développement d'outils en conditions contrôlées ainsi qu'en conditions réelles est traité dans la partie III (page 301).



#### **I.4. Correspondance entre $R_s$ et $k_e$**

L'influence des paramètres environnementaux est souvent considérée comme affectant de manière équivalente les  $R_s$  et les  $k_e$ , c'est-à-dire que les phénomènes de sorption et de désorption sont des phénomènes isotropes. Ce prérequis est fondamental dans l'application de la démarche correctrice PRC (Alvarez et al., 2007; Mazzella et al., 2010, 2007) car il permet de corriger le  $R_s$  à l'aide du  $k_e$  du PRC associé. Toutefois cette démarche dérive d'une pratique développée initialement pour les échantillonneurs passifs hydrophobes notamment les SPMD (Semi-Permeable Membrane Device) qui se basent sur des phénomènes de partition entre la phase dissoute et une phase accumulatrice en raison de leur polarité (Huckins et al., 2002). Ainsi, les lois régissant l'accumulation ou la désorption de contaminants dans une phase solide sont bien plus complexes qu'une simple partition, et sans être tout à fait anisotropes, elles dépendent de plusieurs paramètres parmi lesquels : la surface accessible de la phase, la force et nature de la liaison, l'encombrement stérique, etc. (Alvarez et al., 2007). L'isotherme de Freundlich dont est issu le modèle de diffusion développé par Weber et Morris (1963), est une des lois susceptibles d'expliquer le comportement des contaminants s'accumulant dans la phase (Alvarez et al., 2007; Belles et al., 2014a). Il est de plus nécessaire de considérer le POCIS comme étant un outil multicouches, chacune pouvant interférer avec l'accumulation des analytes (Seethapathy et al., 2008), que ce soit la membrane (Booij et al., 2007; Kingston et al., 2000), la couche limite (Belles, 2012; Booij et al., 2007), ou la phase elle-même (Belles et al., 2014a). Il semble en cela difficile de relier directement le comportement d'un PRC à celui d'un contaminant.

Tableau 30. Taux d'échantillonnage déterminés pour l'ensemble des calibrations (L.j<sup>-1</sup>), ainsi que les k<sub>e</sub> des différents PRC testés (j<sup>-1</sup>), les Rs présentés à titre informatif pour les cinétiques présentant un lag-effect ou un burst-effect sont déterminées à partir d'une régression linéaire forcée par l'origine (Blanc : cinétique linéaire ; bleu : cinétique curvilinéaire ; vert : lag-effect ; gris : burst effect ; ND : non déterminée ; gras : r<sup>2</sup><0,9)

Référence	Calibration Jalle	Calibration STEU	Développement d'outils en conditions contrôlées				Développement d'outils en conditions réelles			Incidence des membranes en conditions contrôlées			
Température (°C)	7,2 ± 1,2	17,1 ± 0,8	12,8 ± 0,7				20,0 ± 2,1			17 ± 1			
pH	6,8 ± 0,1	8,0 ± 0,1	8,5 ± 0,1				7,6 ± 0,2			7,1 ± 0,1			
Conductivité (µS.cm <sup>-1</sup> )	298 ± 33	960 ± 138	411 ± 1				806 ± 1448			-			
Courant (x10 m <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	317 ± 122	96 ± 30	Pale rotative inox 80 RPM				155 ± 32			Pale rotative inox 80 RPM			
Calibration	Rivière	entrée STEU	Laboratoire				Entrée STEU			Laboratoire			
Informations Echantillonneur	POCIS	POCIS	POCIS	mini-POCIS	POCIS T-	POCIS T+	POCIS	mini-POCIS	POCIS T+	POCIS	POCIS-PC	POCIS-N0,1	POCIS-N30
<i>k<sub>e</sub> DIA-d5</i>	0,047 ± 0,013	0,045 ± 0,011	0,04 ± 0,004	0,031 ± 0,002	0,05 ± 0,003	0,027 ± 0,004	0,038 ± 0,006	0,037 ± 0,009	0,097 ± 0,010	0,073 ± 0,006	0,128 ± 0,012	0,052 ± 0,005	0,063 ± 0,012
<i>k<sub>e</sub> caféine-C13</i>	0,044 ± 0,009	-	0,048 ± 0,007	0,029 ± 0,003	0,044 ± 0,003	0,025 ± 0,007	-	-	-	0,047 ± 0,004	0,072 ± 0,011	0,043 ± 0,004	0,04 ± 0,007
<i>k<sub>e</sub> salbutamol-d3</i>	0,13 ± 0,049	-	0,046 ± 0,004	0,032 ± 0,002	0,047 ± 0,004	0,047 ± 0,005	-	-	-	0,127 ± 0,011	0,197 ± 0,014	0,075 ± 0,006	0,169 ± 0,035
<i>k<sub>e</sub> atenolol-d7</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05 ± 0,005	0,094 ± 0,011	0,037 ± 0,004	0,062 ± 0,009
<i>k<sub>e</sub> cyanazine</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,016 ± 0,008	0,017 ± 0,013	0,015 ± 0,008	0,015 ± 0,008
<i>k<sub>e</sub> cyromazine</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,726 ± 0,039	0,928 ± 0,081	0,474 ± 0,034	1,786 ± 0,195
<i>k<sub>e</sub> sotalol-d7</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,041 ± 0,006	0,084 ± 0,013	0,034 ± 0,006	0,052 ± 0,008
1,2,4 DCPU	ND	ND	0,322 ± 0,008	0,068 ± 0,001	0,13 ± 0,004	0,387 ± 0,013	ND	ND	ND	-	-	-	-
1,3,4 DCPU	ND	0,113 ± 0,057	0,272 ± 0,008	0,066 ± 0,002	0,116 ± 0,007	0,38 ± 0,014	ND	ND	ND	-	-	-	-
1,3,4,3 DCPMU	0,053 ± 3,663	0,078 ± 0,004	0,145 ± 0,005	0,042 ± 0,001	0,073 ± 0,004	0,226 ± 0,007	ND	ND	ND	-	-	-	-
abacavir	0,164 ± 0,048	-	0,48 ± 0,025	0,136 ± 0,005	0,137 ± 0,016	0,461 ± 0,016	0,05 ± 0,003	0,017 ± 0,001	0,1 ± 0,004	0,24 ± 0,01	0,36 ± 0,02	0,127 ± 0,006	1,418 ± 0,625
acébutolol	0,129 ± 0,119	-	0,154 ± 0,006	0,045 ± 0,001	0,055 ± 0,003	0,192 ± 0,006	-	-	-	0,22 ± 0,009	0,318 ± 0,021	0,11 ± 0,006	1,551 ± 0,6
acétochlore	-	-	0,185 ± 0,007	0,058 ± 0,001	0,115 ± 0,007	0,284 ± 0,009	-	-	-	0,316 ± 0,01	0,503 ± 0,034	0,172 ± 0,007	1,532 ± 0,519
acétochlore-ESA	0,115 ± 0,082	ND	0,201 ± 0,007	0,042 ± 0,001	0,086 ± 0,007	0,195 ± 0,008	ND	ND	ND	0,214 ± 0,009	0,282 ± 0,019	0,121 ± 0,006	1,278 ± 0,401
acétochlore-OA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,108 ± 0,006	0,154 ± 0,007	0,079 ± 0,004	1,221 ± 0,445
acide clofibrique	0,088 ± 0,125	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
acide fénofibrique	0,316 ± 0,147	-	-	-	-	-	-	-	-	0,235 ± 0,008	0,332 ± 0,023	0,106 ± 0,004	1,019 ± 0,387
acrinathrine	-	-	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-	-	-	-
alachlore	ND	-	0,175 ± 0,006	0,055 ± 0,001	0,075 ± 0,004	0,241 ± 0,006	ND	ND	ND	-	-	-	-
alprazolam	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,371 ± 0,015	0,458 ± 0,031	0,184 ± 0,009	2,044 ± 0,673
amitriptyline	0,1 ± 0,005	-	0,155 ± 0,005	0,037 ± 0,001	0,071 ± 0,004	0,186 ± 0,006	-	-	-	0,279 ± 0,015	0,473 ± 0,037	0,19 ± 0,008	1,513 ± 0,332
aténolol	0,083 ± 0,121	-	0,099 ± 0,006	0,023 ± 0,001	0,035 ± 0,005	0,097 ± 0,006	-	-	-	0,095 ± 0,005	0,141 ± 0,006	0,065 ± 0,003	1,641 ± 0,797
atorvastatine	ND	-	-	-	-	-	-	-	-	0,178 ± 0,01	0,162 ± 0,166	0,091 ± 0,048	0,624 ± 0,326
atrazine	0,171 ± 0,047	0,128 ± 0,061	0,175 ± 0,006	0,05 ± 0,001	0,069 ± 0,004	0,227 ± 0,007	0,045 ± 0,003	ND	0,118 ± 0,006	0,327 ± 0,012	0,495 ± 0,03	0,165 ± 0,007	1,628 ± 0,592
azoxystrobine	0,031 ± 0,004	0,076 ± 0,058	0,07 ± 0,005	0,027 ± 0,001	0,04 ± 0,004	0,044 ± 0,002	0,058 ± 0,004	ND	0,125 ± 0,321	0,253 ± 0,021	0,444 ± 0,034	0,289 ± 0,144	1,842 ± 0,487
bézafibrate	0,079 ± 0,222	-	0,117 ± 0,005	0,031 ± 0,001	0,045 ± 0,003	0,13 ± 0,004	-	-	-	0,238 ± 0,008	0,39 ± 0,022	0,137 ± 0,007	1,46 ± 0,671
bifenthrine	-	-	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-	-	-	-
bisoprolol	0,09 ± 0,005	-	0,149 ± 0,005	0,042 ± 0,001	0,058 ± 0,003	0,195 ± 0,005	-	-	-	0,217 ± 0,008	0,285 ± 0,02	0,167 ± 0,076	1,408 ± 0,503
bromazépam	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,333 ± 0,016	0,522 ± 0,037	0,185 ± 0,01	1,608 ± 0,624
caféine	0,05 ± 0,063	-	0,107 ± 0,007	0,025 ± 0,002	0,039 ± 0,005	0,108 ± 0,008	-	-	-	0,291 ± 0,047	0,512 ± 0,103	0,2 ± 0,039	1,191 ± 0,386
carbamazépine	0,101 ± 0,006	-	0,219 ± 0,008	0,062 ± 0,001	0,082 ± 0,004	0,261 ± 0,008	0,148 ± 0,044	0,02 ± 0,001	0,114 ± 0,004	0,357 ± 0,016	0,462 ± 0,033	0,162 ± 0,007	1,857 ± 0,825
carbendazime	0,052 ± 0,147	0,182 ± 0,036	0,184 ± 0,008	0,047 ± 0,002	0,074 ± 0,007	0,213 ± 0,009	0,342 ± 0,056	0,07 ± 0,017	0,225 ± 0,38	0,248 ± 0,013	0,428 ± 0,016	0,16 ± 0,008	1,478 ± 0,576
cétirizine	0,046 ± 0,306	-	0,147 ± 0,005	0,038 ± 0,001	0,055 ± 0,002	0,173 ± 0,005	-	-	-	0,293 ± 0,012	0,352 ± 0,025	0,136 ± 0,004	2,012 ± 0,823
chlorfenvinphos	-	-	0,238 ± 0,016	0,069 ± 0,003	0,144 ± 0,016	0,443 ± 0,022	-	-	-	-	-	-	-
chlorpyrifos-éthyle	-	-	0,004 ± 0,001	0,008 ± 0,001	0,008 ± 0,003	0,026 ± 0,004	-	-	-	-	-	-	-
chlorotoluron	0,072 ± 0,005	ND	0,131 ± 0,004	0,044 ± 0,001	0,054 ± 0,003	0,184 ± 0,005	ND	ND	ND	-	-	-	-

Référence	Calibration Jalle	Calibration STEU	Développement d'outils en conditions contrôlées				Développement d'outils en conditions réelles			Incidence des membranes en conditions contrôlées			
clenbutérol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,325 ± 0,016	0,415 ± 0,029	0,143 ± 0,007	2,041 ± 0,94
clonazépam	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,482 ± 0,021	0,694 ± 0,054	0,21 ± 0,012	2,848 ± 1,183
clopidogrel	0,021 ± 0,003	-	0,118 ± 0,011	0,044 ± 0,003	0,057 ± 0,008	0,205 ± 0,015	-	-	-	0,271 ± 0,025	0,633 ± 0,058	0,206 ± 0,01	2,119 ± 0,612
cyfluthrine	-	-	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-	-	-	-
cyperméthrine	-	-	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-	-	-	-
DEA	0,138 ± 0,08	ND	0,095 ± 0,005	0,037 ± 0,001	0,041 ± 0,004	0,122 ± 0,006	ND	ND	ND	-	-	-	-
DIA	ND	ND	0,134 ± 0,006	0,028 ± 0,001	0,048 ± 0,004	0,136 ± 0,007	ND	ND	ND	-	-	-	-
diazépam	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,356 ± 0,018	0,408 ± 0,031	0,151 ± 0,009	2,194 ± 0,882
diazinon	-	-	0,237 ± 0,017	0,051 ± 0,003	0,087 ± 0,01	0,276 ± 0,017	-	-	-	-	-	-	-
dichlorvos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
diclofénac	ND	ND	0,156 ± 0,008	0,061 ± 0,001	0,082 ± 0,172	0,371 ± 0,019	ND	ND	ND	-	-	-	-
diclofénac	0,128 ± 0,104	-	-	-	-	-	-	-	-	0,297 ± 0,012	0,402 ± 0,02	0,158 ± 0,008	1,096 ± 0,379
difénoconazole	-	-	0,136 ± 0,031	0,08 ± 0,01	0,226 ± 0,083	0,846 ± 0,155	-	-	-	-	-	-	-
diflufénican	ND	ND	0,01 ± 0,001	0,006 ± 0	0,01 ± 0,002	0,013 ± 0,002	ND	ND	ND	-	-	-	-
dimétachlore	ND	ND	0,148 ± 0,007	0,057 ± 0,001	0,061 ± 0,005	0,227 ± 0,007	ND	ND	ND	-	-	-	-
disopyramide	0,07 ± 0,003	-	0,197 ± 0,007	0,04 ± 0,001	0,062 ± 0,003	0,217 ± 0,007	-	-	-	0,321 ± 0,016	0,443 ± 0,031	0,14 ± 0,007	2,387 ± 0,997
diuron	0,059 ± 0,003	0,184 ± 0,042	0,157 ± 0,006	0,048 ± 0,001	0,072 ± 0,004	0,239 ± 0,006	0,279 ± 0,055	0,023 ± 0,001	0,153 ± 0,109	0,245 ± 0,01	0,477 ± 0,032	0,173 ± 0,008	1,673 ± 0,609
DMSA	0,124 ± 0,007	0,136 ± 0,049	0,051 ± 0,002	0,014 ± 0	0,021 ± 0,001	0,022 ± 0,001	0,294 ± 0,041	0,031 ± 0,001	0,354 ± 0,117	-	-	-	-
DMST	0,205 ± 0,069	0,196 ± 0,044	0,043 ± 0,001	0,013 ± 0	0,019 ± 0,001	0,021 ± 0,001	0,225 ± 0,057	0,028 ± 0,001	0,266 ± 0,128	-	-	-	-
doxépine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,263 ± 0,012	0,383 ± 0,027	0,139 ± 0,007	1,535 ± 0,366
endosulfan	-	-	0,159 ± 0,019	0,054 ± 0,003	0,289 ± 0,041	2,893 ± 0,223	-	-	-	-	-	-	-
époxiconazole	-	-	0,462 ± 0,028	0,115 ± 0,006	0,241 ± 0,026	0,859 ± 0,042	-	-	-	-	-	-	-
fenbuconazole	-	-	0,211 ± 0,029	0,084 ± 0,008	0,244 ± 0,044	1,22 ± 0,114	-	-	-	-	-	-	-
fenvalérate/esfenvalérate	-	-	0,002 ± 0	0,002 ± 0,068	ND	ND	-	-	-	-	-	-	-
fipronil	0,151 ± 0,01	0,259 ± 0,035	0,132 ± 0,005	0,045 ± 0,001	0,068 ± 0,007	0,229 ± 0,007	0,202 ± 0,03	0,02 ± 0,001	0,139 ± 0,004	-	-	-	-
fipronil désulfinyl	ND	0,079 ± 0,043	0,262 ± 0,011	0,064 ± 0,003	0,108 ± 0,095	0,323 ± 0,009	ND	ND	ND	-	-	-	-
fipronil sulfide	0,087 ± 0,008	0,154 ± 0,043	0,121 ± 0,01	0,054 ± 0,003	0,079 ± 0,008	0,138 ± 0,008	ND	ND	ND	-	-	-	-
fipronil sulfone	ND	0,02 ± 0,001	0,097 ± 0,008	0,044 ± 0,003	0,123 ± 0,015	0,299 ± 0,021	ND	ND	ND	-	-	-	-
flazasulfuron	ND	0,058 ± 0,004	0,162 ± 0,008	0,035 ± 0,002	0,054 ± 0,004	0,066 ± 0,003	ND	ND	ND	-	-	-	-
fluoxétine	0,08 ± 0,29	-	0,048 ± 0,001	0,016 ± 0	0,038 ± 0,002	0,091 ± 0,004	-	-	-	0,449 ± 0,017	0,725 ± 0,064	0,191 ± 0,007	0,838 ± 0,043
fluquinconazole	-	-	0,382 ± 0,034	0,121 ± 0,007	0,618 ± 0,134	8,904 ± 0,568	-	-	-	-	-	-	-
flutriafol	-	-	0,583 ± 0,022	0,111 ± 0,004	0,214 ± 0,022	0,7 ± 0,03	-	-	-	-	-	-	-
gabapentine	0,001 ± 0,106	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
gemfibrozile	0,091 ± 0,082	-	-	-	-	-	-	-	-	0,29 ± 0,01	0,426 ± 0,027	0,147 ± 0,007	1,683 ± 0,656
hexazinone	0,101 ± 0,007	0,1 ± 0,041	0,16 ± 0,007	0,044 ± 0,001	0,064 ± 0,004	0,196 ± 0,007	0,058 ± 0,005	0,02 ± 0,001	0,112 ± 0,005	-	-	-	-
hydroxyatrazine	0,057 ± 0,289	0,107 ± 0,049	0,091 ± 0,006	0,026 ± 0,001	0,035 ± 0,004	0,101 ± 0,006	0,064 ± 0,007	0,023 ± 0,002	0,201 ± 0,05	0,171 ± 0,009	0,25 ± 0,007	0,112 ± 0,004	1,2 ± 0,433
hydroxy-ibuprofène	0,064 ± 0,086	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
hydroxysimazine	0,044 ± 0,176	0,126 ± 0,032	0,081 ± 0,004	0,017 ± 0,001	0,03 ± 0,003	0,081 ± 0,004	0,06 ± 0,004	0,021 ± 0,001	0,065 ± 0,005	0,213 ± 0,028	0,325 ± 0,032	0,144 ± 0,013	1,189 ± 0,312
ibuprofène	0,115 ± 0,074	-	-	-	-	-	-	-	-	0,221 ± 0,011	0,398 ± 0,017	0,124 ± 0,005	1,377 ± 0,595
imidaclopride	0,114 ± 0,007	0,128 ± 0,043	0,157 ± 0,006	0,047 ± 0,001	0,064 ± 0,004	0,198 ± 0,007	0,058 ± 0,007	0,021 ± 0,002	0,172 ± 0,138	-	-	-	-
imipramine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,749 ± 0,031	1,071 ± 0,082	0,415 ± 0,017	2,948 ± 0,733
indinavir	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,236 ± 0,008	0,383 ± 0,033	0,239 ± 0,135	1,076 ± 0,351
irgarol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,243 ± 0,008	0,412 ± 0,031	0,156 ± 0,006	1,267 ± 0,379
isoprotruron	0,178 ± 0,077	0,138 ± 0,057	0,197 ± 0,007	0,058 ± 0,001	0,084 ± 0,004	0,265 ± 0,008	0,261 ± 0,07	0,033 ± 1,902	0,173 ± 0,188	-	-	-	-
kétoprofène	0,109 ± 0,117	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3 ± 0,013	0,489 ± 0,021	0,18 ± 0,006	1,971 ± 0,901
lambda-cyhalothrine	-	-	ND	0,001 ± 0	ND	ND	-	-	-	-	-	-	-
lamivudine	0,051 ± 0,134	-	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-	-	-	-

Référence	Calibration Jalle	Calibration STEU	Développement d'outils en conditions contrôlées				Développement d'outils en conditions réelles			Incidence des membranes en conditions contrôlées			
levetiracetam	0,831 ± 0,055	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
linuron	ND	ND	0,111 ± 0,007	0,038 ± 0,002	0,06 ± 0,005	0,188 ± 0,007	ND	ND	ND	-	-	-	-
lorazépam	<b>0,09 ± 0,068</b>	-	0,212 ± 0,005	0,061 ± 0,001	0,092 ± 0,004	0,261 ± 0,006	-	-	-	0,358 ± 0,015	<b>0,556 ± 0,041</b>	0,197 ± 0,009	<b>1,695 ± 0,608</b>
losartan	<b>0,168 ± 0,443</b>	-	0,132 ± 0,004	0,037 ± 0,001	0,1 ± 0,004	0,168 ± 0,004	-	-	-	0,316 ± 0,013	<b>0,355 ± 0,024</b>	<b>0,131 ± 0,007</b>	<b>2,184 ± 0,647</b>
méprobamate	0,164 ± 0,052	-	0,183 ± 0,009	0,048 ± 0,002	0,071 ± 0,006	0,204 ± 0,009	-	-	-	<b>0,21 ± 0,011</b>	0,385 ± 0,015	<b>0,124 ± 0,006</b>	<b>1,683 ± 0,706</b>
métolachlore-ESA	<b>0,481 ± 0,094</b>	ND	0,239 ± 0,005	0,044 ± 0,001	0,077 ± 0,005	0,262 ± 0,009	ND	ND	ND	<b>0,16 ± 0,008</b>	0,235 ± 0,011	0,096 ± 0,003	<b>1,162 ± 0,469</b>
métolachlore-OA	<b>0,171 ± 0,103</b>	ND	0,151 ± 0,004	0,025 ± 0,001	0,047 ± 0,003	0,137 ± 0,004	ND	ND	ND	0,106 ± 0,005	0,157 ± 0,005	0,085 ± 0,003	<b>1,255 ± 0,504</b>
métoprolol	0,142 ± 0,064	-	0,175 ± 0,006	0,05 ± 0,001	0,069 ± 0,004	0,229 ± 0,008	-	-	-	0,223 ± 0,009	<b>0,281 ± 0,017</b>	<b>0,094 ± 0,005</b>	<b>1,311 ± 0,486</b>
naproxène	<b>0,101 ± 0,122</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	0,139 ± 0,007	0,255 ± 0,01	0,087 ± 0,003	<b>1,887 ± 1,013</b>
nelfinavir	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>0,136 ± 0,02</b>	<b>0,803 ± 0,081</b>	0,224 ± 0,009	<b>0,782 ± 0,043</b>
névirapine	0,137 ± 0,075	-	0,22 ± 0,008	0,061 ± 0,001	0,085 ± 0,005	0,268 ± 0,008	-	-	-	0,308 ± 0,012	<b>0,455 ± 0,03</b>	0,147 ± 0,006	<b>1,617 ± 0,619</b>
nordiazépam	0,081 ± 0,003	-	0,223 ± 0,006	0,062 ± 0,001	0,088 ± 0,004	0,276 ± 0,007	-	-	-	0,268 ± 0,01	<b>0,472 ± 0,037</b>	0,149 ± 0,007	<b>1,379 ± 0,521</b>
ométhoate	ND	ND	<b>0,017 ± 0,004</b>	<b>0,033 ± 0,008</b>	<b>0,063 ± 0,02</b>	<b>0,343 ± 0,052</b>	ND	ND	ND	-	-	-	-
oxazépam	0,124 ± 0,079	-	0,365 ± 0,011	0,096 ± 0,002	0,14 ± 0,006	0,421 ± 0,012	0,053 ± 0,004	0,019 ± 0,001	0,097 ± 0,003	0,346 ± 0,012	<b>0,451 ± 0,032</b>	0,156 ± 0,007	<b>1,529 ± 0,64</b>
paracétamol	<b>0,176 ± 0,064</b>	-	<b>0,74 ± 0,037</b>	<b>0,057 ± 0,016</b>	<b>0,128 ± 0,023</b>	<b>0,265 ± 0,032</b>	0,103 ± 0,025	0,021 ± 0,022	0,153 ± 0,058	<b>0,142 ± 0,015</b>	<b>0,227 ± 0,028</b>	<b>0,13 ± 0,012</b>	<b>0,361 ± 0,076</b>
pravastatine	0,044 ± 0,003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
perméthrine	-	-	ND	<b>0,002 ± 0</b>	ND	ND	-	-	-	-	-	-	-
primidone	0,149 ± 0,011	-	0,154 ± 0,008	0,041 ± 0,002	0,06 ± 0,006	0,162 ± 0,008	-	-	-	<b>0,162 ± 0,009</b>	0,238 ± 0,008	0,106 ± 0,005	<b>1,16 ± 0,49</b>
propiconazole	0,107 ± 0,006	<b>0,081 ± 0,042</b>	0,077 ± 0,003	0,03 ± 0,001	0,047 ± 0,002	0,048 ± 0,001	<b>0,162 ± 0,066</b>	0,019 ± 0,001	<b>0,118 ± 0,051</b>	<b>0,351 ± 0,028</b>	<b>0,513 ± 0,037</b>	<b>0,306 ± 0,136</b>	<b>2,338 ± 0,609</b>
propranolol	0,193 ± 0,06	-	0,241 ± 0,008	0,067 ± 0,002	0,082 ± 0,006	0,284 ± 0,008	-	-	-	0,278 ± 0,011	<b>0,361 ± 0,029</b>	0,142 ± 0,006	<b>1,435 ± 0,413</b>
ranitidine	<b>0,199 ± 0,163</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>0,236 ± 0,013</b>	<b>0,3 ± 0,018</b>	<b>0,095 ± 0,005</b>	<b>50,49 ± 4,598</b>
ritonavir	ND	-	ND	<b>0,008 ± 0,001</b>	ND	ND	-	-	-	<b>0,242 ± 0,032</b>	<b>0,78 ± 0,071</b>	0,265 ± 0,009	<b>1,923 ± 0,665</b>
salbutamol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>0,075 ± 0,004</b>	<b>0,281 ± 0,077</b>	<b>0,055 ± 0,003</b>	<b>1,471 ± 0,8</b>
saquinavir	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>0,149 ± 0,014</b>	<b>0,835 ± 0,093</b>	<b>0,285 ± 0,014</b>	<b>1,294 ± 0,704</b>
sildénafil	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,214 ± 0,007	<b>0,425 ± 0,036</b>	0,131 ± 0,006	<b>1,089 ± 0,341</b>
simazine	0,168 ± 0,045	ND	0,295 ± 0,011	0,072 ± 0,002	0,140 ± 0,010	0,331 ± 0,013	ND	ND	ND	<b>0,269 ± 0,015</b>	<b>0,395 ± 0,024</b>	<b>0,149 ± 0,008</b>	<b>2,212 ± 0,877</b>
s-métolachlore	0,111 ± 0,006	<b>0,169 ± 0,042</b>	0,183 ± 0,007	0,052 ± 0,001	0,067 ± 0,003	0,234 ± 0,007	ND	ND	ND	0,32 ± 0,011	<b>0,463 ± 0,033</b>	0,158 ± 0,007	<b>1,427 ± 0,461</b>
sotalol	0,104 ± 0,054	-	0,118 ± 0,007	0,03 ± 0,002	0,043 ± 0,005	0,127 ± 0,007	0,042 ± 0,003	0,013 ± 0,001	0,106 ± 0,088	0,103 ± 0,005	0,139 ± 0,005	0,068 ± 0,003	<b>1,075 ± 0,419</b>
spiroxamine	0,213 ± 0,01	ND	0,065 ± 0,003	0,016 ± 0,001	0,036 ± 0,002	0,083 ± 0,003	ND	ND	ND	-	-	-	-
tébuconazole	-	-	0,316 ± 0,015	0,062 ± 0,002	<b>0,17 ± 0,149</b>	0,605 ± 0,03	-	-	-	-	-	-	-
terbutaline	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>0,077 ± 0,004</b>	<b>0,281 ± 0,077</b>	<b>0,136 ± 0,032</b>	<b>6 ± 14847</b>
terbutryne	0,087 ± 0,004	<b>0,216 ± 0,033</b>	0,186 ± 0,006	0,053 ± 0,001	0,07 ± 0,003	0,245 ± 0,006	<b>128,5 ± 0,1</b>	<b>0,037 ± 0,003</b>	<b>0,319 ± 0,074</b>	-	-	-	-
terbutylazine	<b>0,04 ± 0,003</b>	<b>0,113 ± 0,186</b>	0,164 ± 0,005	0,049 ± 0,001	0,066 ± 0,003	0,231 ± 0,006	ND	ND	ND	-	-	-	-
terbutylazine-déséthyle	ND	ND	0,111 ± 0,006	0,041 ± 0,001	0,043 ± 0,003	0,16 ± 0,006	ND	ND	ND	-	-	-	-
tétraconazole	-	-	0,193 ± 0,012	0,045 ± 0,002	0,078 ± 0,01	0,286 ± 0,015	-	-	-	-	-	-	-
théophylline	0,07 ± 0,06	-	0,327 ± 0,018	0,019 ± 0,002	0,029 ± 0,006	<b>0,314 ± 0,017</b>	-	-	-	<b>0,203 ± 0,031</b>	<b>0,38 ± 0,13</b>	<b>0,174 ± 0,032</b>	<b>0,495 ± 0,129</b>
thiaméthoxame	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,207 ± 0,01	0,368 ± 0,012	0,134 ± 0,006	<b>1,221 ± 0,488</b>
timolol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,271 ± 0,009	<b>0,359 ± 0,028</b>	0,123 ± 0,006	<b>1,691 ± 0,674</b>
trifloxistrobine	-	-	0,008 ± 0,001	<b>0,01 ± 0,001</b>	0,013 ± 0,004	0,047 ± 0,007	ND	ND	ND	-	-	-	-
trifluraline	-	-	0,032 ± 0,003	0,086 ± 0,015	0,061 ± 0,015	0,115 ± 0,018	-	-	-	-	-	-	-
τ-fluvalinate	-	-	ND	<b>0,002 ± 0,076</b>	ND	ND	-	-	-	-	-	-	-
zidovudine	ND	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>0,223 ± 0,067</b>	0,255 ± 0,051	<b>0,12 ± 0,039</b>	<b>0,658 ± 0,277</b>

L'objectif de cette partie est d'estimer le degré d'isotropie entre les  $R_s$  et les  $k_e$ , à partir de données empiriques. Des données pour ces deux paramètres ont été rassemblés pour le POCIS uniquement, à partir des données disponibles dans la littérature (Belles, 2012; Belles et al., 2014b; Cruz, 2015; Desgranges, 2015; Mazzella et al., 2010) ainsi que dans le cadre de ces travaux, recoupant un total de 33 conditions différentes pour lesquelles des PRC ont été utilisés (caféine-C13, DIA-d5 et/ou salbutamol-d3). L'objectif était de tenir compte à la fois de calibrations en laboratoire mais également de calibration *in-situ* lorsque les données étaient disponibles afin de diversifier au maximum les conditions expérimentales et ainsi couvrir le plus de comportements possibles.

Tableau 31. Matrice de corrélation de Pearson entre  $k_e$  et  $R_s$  des POCIS, réalisée à partir des données disponibles dans les travaux de Belles (2012), Belles et al. (2014b), Cruz (2015), Desgranges (2015) et Mazzella et al. (2010), ainsi que de celles traitées dans ce manuscrit. Seules les substances présentes dans l'ensemble des deux jeux de données ont été traitée ( $n \geq 8$ ). Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification  $\alpha=0,05$ . Les valeurs colorées du bleu clair vers le bleu foncé indiquent des coefficients de Pearson respectivement supérieurs ou égaux à 0,8 – 0,9 – 1.

Variables	ke DIA-d5	ke caféine-C13	ke salbutamol-d3	atrazine	diuron	simazine	terbutylazine	1,3,4,3 DCPMU	chlorotoluron	DEA	isoproturon	1,3,4 DCPU	s-métolachlore	terbutryne	1,2,4 DCPU	hydroxysimazine	irgarol	linuron	métoxuron	prométryne	propiconazole	acétochlore	DIA	propazine
ke DIA-d5	1,0	1,0	0,6	0,6	0,7	0,1	0,5	0,6	0,7	0,4	0,7	0,9	0,8	0,8	0,7	-0,1	0,8	0,2	0,7	0,8	0,0	0,6	0,4	0,7
ke caféine-C13	1,0	1,0	0,6	0,8	0,5	0,2	0,5	0,2	0,5	0,5	0,8	0,9	0,8	0,9	0,8	0,3	1,0	-0,4	0,7	1,0	0,3	0,7	0,5	0,9
ke salbutamol-d3	0,6	0,6	1,0	0,3	-0,1	-0,3	-0,2	-0,3	-0,1	0,1	0,6	0,6	0,3	0,4	0,4	-0,5	0,8	-0,1	0,4	0,8	-0,4	0,8	-0,5	0,7
atrazine	0,6	0,8	0,3	1,0	0,6	0,4	0,8	0,6	0,8	0,8	0,6	0,8	0,9	0,9	0,5	0,4	0,8	0,4	0,8	0,9	0,6	0,7	0,7	0,9
diuron	0,7	0,5	-0,1	0,6	1,0	0,2	0,8	0,9	0,8	0,5	0,8	0,8	0,8	0,9	0,8	0,3	0,8	0,8	0,8	0,8	0,5	0,8	0,5	0,9
simazine	0,1	0,2	-0,3	0,4	0,2	1,0	0,7	0,1	0,4	0,3	0,8	0,9	0,7	0,9	0,6	0,9	0,8	0,2	0,9	0,9	0,8	0,5	0,9	0,8
terbutylazine	0,5	0,5	-0,2	0,8	0,8	0,7	1,0	0,6	0,7	0,6	0,7	0,8	0,9	0,9	0,7	0,9	0,9	0,6	0,8	0,9	0,9	0,8	0,9	1,0
1,3,4,3 DCPMU	0,6	0,2	-0,3	0,6	0,9	0,1	0,6	1,0	0,8	0,4	0,8	0,7	0,6	0,7	0,9	0,4	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,6	0,5	0,7
chlorotoluron	0,7	0,5	-0,1	0,8	0,8	0,4	0,7	0,8	1,0	0,7	1,0	0,9	0,7	0,9	0,9	0,7	0,8	0,4	0,8	0,9	0,5	0,6	0,8	0,8
DEA	0,4	0,5	0,1	0,8	0,5	0,3	0,6	0,4	0,7	1,0	0,7	0,7	0,7	0,8	0,5	0,3	0,7	0,4	0,8	0,8	0,3	0,8	0,7	0,7
isoproturon	0,7	0,8	0,6	0,6	0,8	0,8	0,7	0,8	1,0	0,7	1,0	0,8	0,6	0,8	0,9	-0,4	0,8	0,4	0,8	0,8	-0,3	0,6	0,8	0,8
1,3,4 DCPU	0,9	0,9	0,6	0,8	0,8	0,9	0,8	0,7	0,9	0,7	0,8	1,0	0,8	0,9	0,8	-0,1	0,9	0,3	0,8	0,9	0,2	0,7	0,8	0,8
s-métolachlore	0,8	0,8	0,3	0,9	0,8	0,7	0,9	0,6	0,7	0,7	0,6	0,8	1,0	0,9	0,5	0,4	0,9	0,5	0,8	0,8	0,9	0,9	0,8	0,9
terbutryne	0,8	0,9	0,4	0,9	0,9	0,9	0,9	0,7	0,9	0,8	0,8	0,9	0,9	1,0	0,7	0,3	1,0	0,4	0,9	1,0	0,6	0,8	1,0	0,9
1,2,4 DCPU	0,7	0,8	0,4	0,5	0,8	0,6	0,7	0,9	0,9	0,5	0,9	0,8	0,5	0,7	1,0	0,1	0,7	0,3	0,7	0,7	-0,2	0,5	0,7	0,7
hydroxysimazine	-0,1	0,3	-0,5	0,4	0,3	0,9	0,9	0,4	0,7	0,3	-0,4	-0,1	0,4	0,3	0,1	1,0	0,4	0,6	0,5	-0,5	0,8	0,3	0,8	0,5
irgarol	0,8	1,0	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9	0,6	0,8	0,7	0,8	0,9	0,9	1,0	0,7	0,4	1,0	0,4	0,7	0,9	1,0	0,8	1,0	0,9
linuron	0,2	-0,4	-0,1	0,4	0,8	0,2	0,6	0,6	0,4	0,4	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,6	0,4	1,0	0,5	0,2	1,0	0,7	0,5	0,5
métoxuron	0,7	0,7	0,4	0,8	0,8	0,9	0,8	0,6	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	0,7	0,5	0,7	0,5	1,0	0,8	0,7	0,7	0,9	0,8
prométryne	0,8	1,0	0,8	0,9	0,8	0,9	0,9	0,5	0,9	0,8	0,8	0,9	0,8	1,0	0,7	-0,5	0,9	0,2	0,8	1,0	0,6	0,7	0,8	0,8
propiconazole	0,0	0,3	-0,4	0,6	0,5	0,8	0,9	0,5	0,5	0,3	-0,3	0,2	0,9	0,6	-0,2	0,8	1,0	1,0	0,7	0,6	1,0	0,9	0,8	0,9
acétochlore	0,6	0,7	0,8	0,7	0,8	0,5	0,8	0,6	0,6	0,8	0,6	0,7	0,9	0,8	0,5	0,3	0,8	0,7	0,7	0,7	0,9	1,0	0,6	0,7
DIA	0,4	0,5	-0,5	0,7	0,5	0,9	0,9	0,5	0,8	0,7	0,8	0,8	0,8	1,0	0,7	0,8	1,0	0,5	0,9	0,8	0,8	0,6	1,0	1,0
propazine	0,7	0,9	0,7	0,9	0,9	0,8	1,0	0,7	0,8	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	0,7	0,5	0,9	0,5	0,8	0,8	0,9	0,7	1,0	1,0

Une corrélation de Pearson ( $\alpha=0,05$ ) a été appliquée à l'ensemble des PRC ainsi qu'aux molécules suffisamment renseignées ( $n>13$ ). Au vu de la grande diversité de méthodologies adoptées pour la caractérisation des taux d'échantillonnage et des constantes de désorption, les tendances décrites par la corrélation de Pearson sont supposées relativement robustes (Tableau 31).

Cette régression laisse transparaître plusieurs informations sur l'évolution de ces paramètres au cours d'une calibration. La première est la forte corrélation entre le comportement de la caféine-C13 et celui de la DIA-d5 (0,961), et au contraire une moins bonne corrélation avec le salbutamol-d3 (respectivement 0,605 et 0,641). Cela indique que la caféine-C13 et la DIA-d5 ont des désorptions régies par les mêmes paramètres, ce qui ne sera pas le cas du salbutamol-d3. Cela est confirmé par la seconde observation : les  $k_e$  ne sont pas systématiquement corrélés aux  $R_s$ , mais au contraire des couples peuvent être définis entre des PRC et des contaminants dont les paramètres évoluent en parallèle l'un de l'autre et semblent régis par les mêmes paramètres (Tableau 32). La DIA-d5, étant historiquement le premier PRC testé pour les POCIS (Mazzella et al., 2010) semble être celui couvrant le maximum de comportements différents (124 DCPU, 134 DCPU, 1343 DCPMU, acétochlore, atrazine, chlorotoluron, DEA, diuron, irgarol, isoproturon, métolachlore, métoxuron, prométryne, propazine, terbuthylazine, terbutryne), bien que la caféine-C13 semble plus spécifique et mieux adaptée dans certains cas (1343 DCPMU, atrazine, isoproturon, irgarol, métolachlore, prométryne, propazine, terbutryne).

**Tableau 32. Classification des  $R_s$  des contaminants et  $k_e$  des PRC en fonction de leur niveau de corrélations (définis dans par le Tableau 31)**

	p-value < 0,05	p-value < 0,05 coefficient de corrélation > 0,8	p-value < 0,05 coefficient de corrélation > 0,9
<b>Céfeine-C13</b>	atrazine	1343 DCPMU ; isoproturon ; métolachlore	irgarol ; prométryne ; propazine ; terbutryne
<b>DIA-d5</b>	124 DCPU, 1343 DCPMU, acétochlore, atrazine, chlorotoluron, DEA, diuron, irgarol, isoproturon, métolachlore, métoxuron, propazine, terbuthylazine	134 DCPU, prométryne, terbutryne	-
<b>Salbutamol-d3</b>	acétochlore	irgarol, prométryne	-

Cette observation semble être en opposition avec le prérequis d'isotropie entre les lois régissant les comportements de sorption des contaminants et celles régissant la désorption des PRC, et tendrait à confirmer l'aspect semi-quantitatif du POCIS dans une grande majorité de cas.

Toutefois la démarche présentée ici est incomplète puisqu'elle ne tient compte que de pesticides, qui sont loin d'être représentatifs de l'ensemble des contaminants organiques polaires malgré la forte diversité intrinsèque à cette classe en termes de structures, toxicité, propriétés, etc. De plus, si l'utilisation de 33 conditions expérimentales différentes est acceptable pour estimer des tendances préliminaires, il est

évident que plus de données seront disponibles, plus il sera aisé de déterminer les liens qui régissent les comportements des analytes au sein de cet outil afin de bâtir un raisonnement plus avancé.

Il s'avère également nécessaire de développer de nouveaux PRC afin de couvrir une plus grande diversité de comportements et ainsi améliorer la correction apportée par cette démarche. De même il est important de renseigner un maximum de paramètres physicochimiques ou environnementaux dans le cadre de calibrations, tant en laboratoire qu'*in-situ*, puisqu'ils peuvent servir à la compréhension des liens discutés plus hauts.

- **Présentation du protocole appliqué pour la détermination des  $k_u$ ,  $R_s$ ,  $k_e$ ,  $t_{1/2}$ ,  $K_{sw}$  à partir de calibrations et compilation de l'ensemble des  $R_s$  à la fois en laboratoire et *in-situ*.**
- **Identification des limites à l'utilisation de la démarche PRC dans la divergence de comportements entre PRC et contaminants.**
- **Il transparaît la nécessité d'augmenter la connaissance sur les PRC ainsi que le nombre de molécules utilisées.**

## II. Calibration du POCIS en eau de rivière et dans un effluent urbain

Afin de pouvoir réaliser un suivi des pesticides dissous à la fois en milieu naturel mais également dans des effluents urbains, il s'est avéré nécessaire de calibrer le POCIS dans ces deux types de masses d'eau. Deux expérimentations *in-situ* ont été conduites afin de comparer les comportements d'échantillonnage entre la Jalle de Blanquefort et les eaux brutes de la STEU Louis Fargue, tout en permettant d'assurer une bonne représentativité des paramètres estimés (Booij et al., 2007). L'objectif est d'identifier si les paramètres d'échantillonnage sont les mêmes entre ces deux milieux très différents, et si la complexité de la matrice urbaine (Figure 92) perturbe l'accumulation des analytes en comparaison à une matrice plus simple et actuellement mieux appréhendée. Les concentrations dissoutes et les quantités accumulées dans les POCIS au cours des deux calibrations sont disponibles dans les annexes.

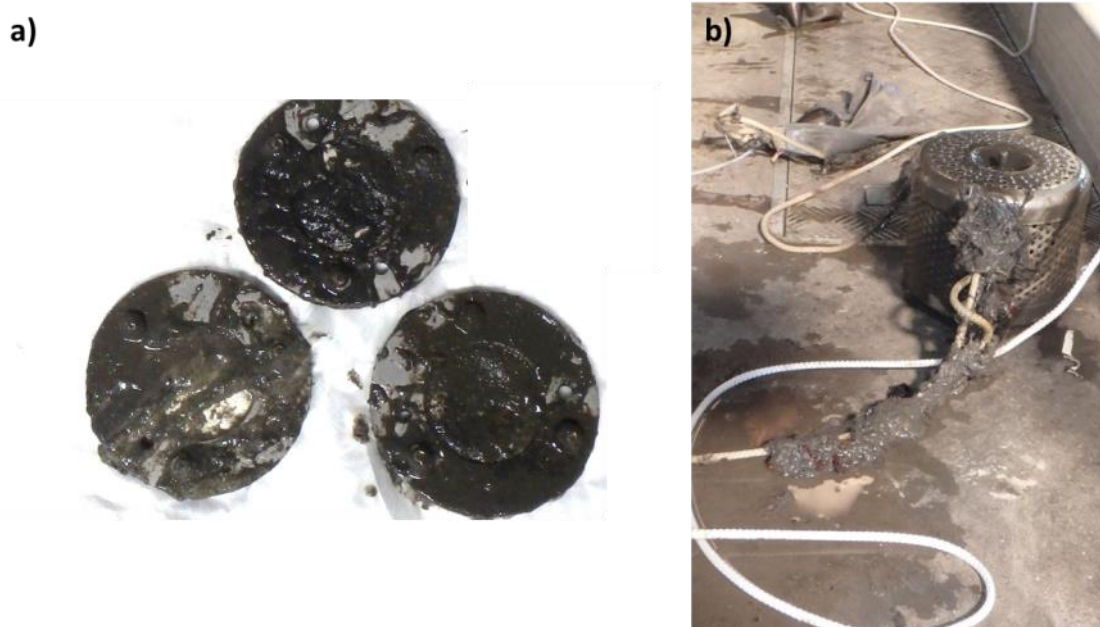


Figure 92. POCIS couverts de matières en suspension et biofilms après 15 jours d'immersion dans les eaux brutes de la STEU Louis Fargue (a) et légère accumulation de lingettes à la surface des cages de protection (b)

Les POCIS exposés aux effluents urbains sont effectivement en contact avec de forts taux de matières en suspension et biofilms susceptibles d'affecter les cinétiques d'accumulation des contaminants au sein de la phase réceptrice. De plus, des déploiements de POCIS en réseau d'assainissement et dont les résultats sont disponibles dans la publication 2 page 444 (Dufour et al., 2015), ont mis en évidence l'accumulation de flottants sur les cages de protection, et notamment de lingettes de nettoyage qui peuvent perturber l'accumulation des contaminants au sein des dispositifs. E. Bailly (2013) rapporte des faits similaires dans le cadre d'immersion de POCIS en effluents hospitalier. L'accumulation de flottants présente également le risque d'un arrachement du point d'ancrage de la cage entraînant une perte des échantillonneurs, ou, dans le pire des cas, une mise en charge du réseau d'assainissement qui pourrait impacter les usagés en amont. Cette étude a également permis de mettre en évidence que l'encombrement des dispositifs de protection



est un frein au déploiement des POCIS pour deux raisons. La première est une contrainte physique empêchant l'introduction d'échantillonneurs passifs dans les canalisations de faible diamètre et rendant impossible l'échantillonnage des têtes de réseau. La seconde est que même lorsque la cage peut être introduite dans les canalisations, elle est bien souvent incomplètement immergée, entraînant des différences quant à la masse d'eau échantillonnée par chacun des POCIS constituant le triplicata. Le POCIS classique ne semble donc pas idéal pour le suivi des effluents urbains, ce qui représente une contrainte importante dans le cadre du choix des sites en vue d'une étude à grande échelle.

## II.1. Milieux d'exposition

Pour les deux calibrations, des POCIS ont été exposés selon des durées différentes dans le milieu afin de former une cinétique en 6 temps dans la Jalle (0, 1, 3, 5, 7, 15 jours) et en 7 temps dans la STEU de Louis Fargue (0, 1, 2, 3, 5, 7, 15 jours). Les concentrations en pesticides dissous ont été caractérisées sur l'ensemble des temps d'expositions (15 jours) pour les deux expérimentations. Conformément aux résultats présentés dans le chapitre 3, les concentrations dissoutes sont différentes entre l'eau de rivière et les eaux brutes : bien que les concentrations totales soient du même ordre de grandeurs entre les deux calibrations (respectivement  $267 \pm 31 \text{ ng.L}^{-1}$  et  $267 \pm 85 \text{ ng.L}^{-1}$ ), le type de pesticides retrouvés ainsi que leurs concentrations respectives sont différentes, tel que cela a été décrit dans le chapitre 3.

La Jalle de Blanquefort est caractérisée par de fortes concentrations en métolachlore ESA ( $339,6 \pm 73,5 \text{ ng.L}^{-1}$ ) et métolachlore OA ( $309,1 \pm 55,4 \text{ ng.L}^{-1}$ ) traceurs d'activités agricoles, mais également en hydroxyatrazine ( $74,7 \pm 18,8 \text{ ng.L}^{-1}$ ), en acétochlore ESA ( $46,5 \pm 11,0 \text{ ng.L}^{-1}$ ) et en métolachlore ( $21,2 \pm 4,3 \text{ ng.L}^{-1}$ ). Ces concentrations sont en accord avec celles acquises dans ce cours d'eau et décrites dans le chapitre 3. Ces 5 molécules majoritaires représentent 90% de la contamination dissoute en pesticides, toutefois le fipronil qui fait partie des plus toxiques a également été quantifié à des concentrations systématiquement supérieures à sa PNEC ( $1,6 \pm 0,5 \text{ ng.L}^{-1}$ ). Les valeurs minimales et maximales enregistrées sont de  $0,2 \text{ ng.L}^{-1}$  pour le fipronil sulfide et de  $229 \text{ ng.L}^{-1}$  pour le métolachlore ESA.

Les eaux brutes de la STEU Louis Fargue sont principalement marquées par la présence de diuron ( $76,5 \pm 32,6 \text{ ng.L}^{-1}$ ), d'imidaclopride ( $48,3 \pm 8,8 \text{ ng.L}^{-1}$ ), de propiconazole ( $33,0 \pm 22,3 \text{ ng.L}^{-1}$ ), de fipronil ( $24,4 \pm 7,6 \text{ ng.L}^{-1}$ ) et de terbutryne ( $23,1 \pm 3,4 \text{ ng.L}^{-1}$ ), qui représentent 70% de la contamination en pesticides. Les concentrations sont cohérentes avec les résultats référencés dans les travaux de thèse de J. Cruz (2015) à un facteur 2 près, ainsi qu'avec les résultats décrits dans le chapitre 3.

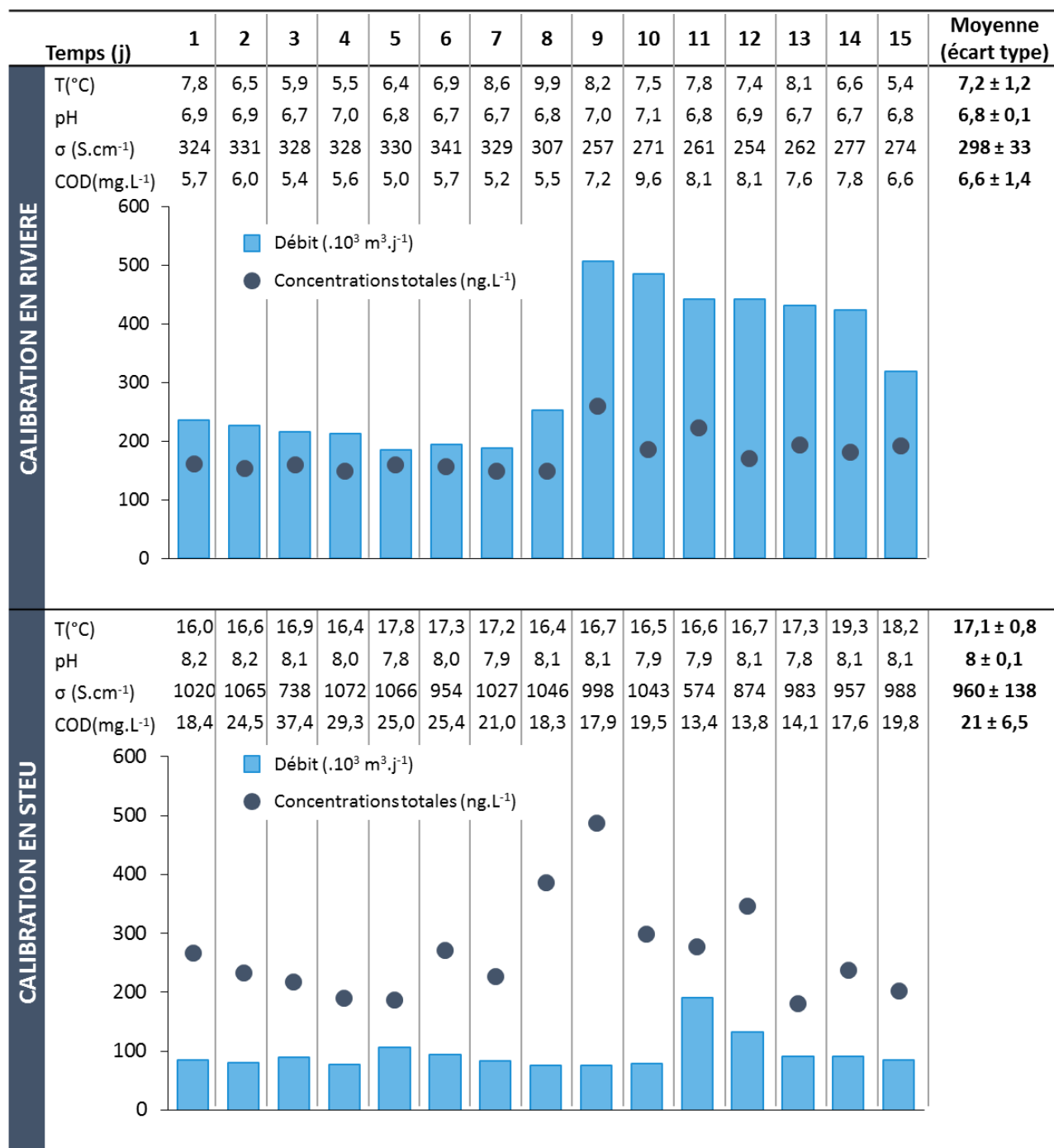


Figure 93. Paramètres physicochimiques des milieux d'exposition des calibrations en rivière et en STEU et somme des concentrations individuelles des 16 molécules inter-comparables (l'échelle correspond à la fois aux débits et aux concentrations totales ; T : température ; σ : conductivité ;)

Suite à des précipitations importantes les concentrations ont évolué dans le temps en parallèle de certains paramètres physico-chimiques, notamment le débit (Figure 93). Les précipitations ont eu lieu entre les jours 9 à 15 pour la calibration en rivière et ont affecté les jours 11 et 12 pour la calibration en STEU. Les fluctuations de concentrations enregistrées pour les pesticides vont de 13% (hydroxysimazine) à 145% (propiconazole) pour la première calibration (rivière) et de 9% (DMSA) à 72% (terbutylazine) pour la seconde (STEU).

## **II.2. Cinétiques d'accumulation**

### ***II.2.1. Impact des précipitations***

Deux lots de POCIS sont impactés par ces fluctuations : les T7 et les T15. Le choix a été fait de retirer le point T7 pour les 2 calibrations car considérés comme trop impactés. L'augmentation du débit couplée à une augmentation des concentrations pourrait entraîner une suraccumulation dans le POCIS pour ce point de gamme ce qui fausserait la régression. Les T15 étant immergés plus longtemps que les T7, ils sont théoriquement moins impactés que ces derniers. Ils sont conservés afin d'avoir une vision finale de l'exposition. Le maintien des T15 entraîne le risque de considérer des cinétiques comme atteignant l'équilibre alors que cette observation pourrait être due au changement de régime hydrique. Toutefois ce positionnement assure en théorie que les cinétiques déterminées comme linéaires le seront également pour des conditions identiques dans le cadre d'un suivi environnemental.

Un autre choix dans la méthodologie d'exposition aurait permis de s'affranchir de ce biais, notamment en réalisant une immersion simultanée de l'ensemble des POCIS avec un retrait progressif des triplicatas au fur et à mesure de l'avancée de la cinétique (Bailly et al., 2013; Cruz, 2015; Mazzella et al., 2010). Cette approche sera mise en place dans le cadre de futures calibrations en réseau d'assainissement (cf. partie III de ce chapitre, page 282). Cette stratégie était toutefois nécessaire du fait de contraintes matérielles concernant le nombre de cages de protection disponibles, et afin de limiter l'encombrement sur les sites d'échantillonnage.

### ***II.2.2. Limites de quantification en lien avec l'échantillon***

Les limites de quantifications peuvent être calculées sur les natifs pour les pesticides ayant été quantifiés dans les échantillonneurs passifs pour l'ensemble des calibrations. De façon générale les LQ sont plus fortes sur la calibration en STEU d'un facteur 10, sur une gamme de 1,3 pour l'atrazine à 35,7 pour le métolachlore. Ces résultats sont en accord avec la littérature : dans le cadre d'analyses LC-MS/MS, la complexité de la matrice peut entraîner une ionisation partielle de l'extrait injecté se traduisant par un signal moins intense et des performances moindres en terme de limites de quantification mais également de justesse (Matuszewski et al., 2003). Dans le cadre de ce travail, une dilution d'un facteur 5 est appliquée systématiquement sur les extraits des POCIS immergés dans les effluents urbains afin de limiter ce phénomène. Cette augmentation des LQ peut être un frein à la recherche de traces de pesticides dans le réseau d'assainissement. Il est cependant intéressant de constater que la calibration a mis en évidence des traces de métolachlore dans les eaux brutes, qui n'ont pas été mises en évidence à l'aide des prélèvements moyennés (cf. chapitre 3 partie III.1.1 - page 216), attestant de l'intérêt de déployer des POCIS en réseau d'assainissement malgré la baisse de performances observée.

### II.2.3. Détermination des Rs

Sur les 39 molécules communes aux 2 expérimentations, seules 16 ont pu être calibrées et sont inter-comparables entre les 2 expérimentations en raison d'une trop faible fréquence de quantification pour de nombreuses molécules en phase dissoute (ex : DEA, simazine).

Les cinétiques observables sont différentes entre les 2 calibrations. Le premier point notable est la présence d'une diversité de comportements différents pour la calibration en rivière alors que calibration en STEU ne présente que des cinétiques curvilinéaires ; la présence de cinétiques linéaires et de lag-effect en rivière semble aller en faveur d'une cinétique moins rapide que pour la calibration en STEU. Le temps maximal d'exposition ou  $t_{1/2}$  (cf. chapitre 1 partie III.2 – page 92) calculable pour les substances présentant une cinétique curvilinéaire (carbendazime, DMST, hydroxyatrazine, hydroxysimazine, isoproturon) est plus court en STEU qu'en rivière avec une amplitude de 1,5 à 6,3. La seule exception est l'atrazine pour laquelle le temps maximal d'exposition est estimé à 6 et 5 jours respectivement pour la calibration sur la Jalle et celle en STEU. Des résultats similaires ont été observés pour une sélection de médicaments, avec des durées maximales d'exposition plus courtes d'un facteur 2 en réseau d'assainissement qu'en laboratoire d'après les travaux de Bailly et al. (2013). De même il a été rapporté un comportement curvilinéaire de la carbamazépine en effluent de STEU avec un  $t_{1/2}$  de 6,7 jours (Baz-Lomba et al., 2017) alors que cette molécule adopte généralement une cinétique linéaire (Aminot, 2013), ce qui est révélateur d'une cinétique plus rapide.

**Tableau 33. Cinétiques des substances communes aux calibrations *in-situ* sur la Jalle de Blanquefort et pour les eaux brutes de la STEU de Louis Fargues (Rs en L.j<sup>-1</sup>; K<sub>sw</sub> en L.g<sup>-1</sup>; t<sub>1/2</sub> en j ; REG. : régression appliquée ; LIN. : cinétique linéaire ; CURV. : cinétique suivant la loi du premier ordre ; LAG : cinétique présentant un lag-effect, le Rs associé est donné à partir de la régression linéaire passant par l'origine ; gras : r<sup>2</sup><0,9)**

SUBSTANCE	CALIBRATION EN RIVIÈRE					CALIBRATION EN STEU				
	REG.	r <sup>2</sup>	Rs	K <sub>sw</sub>	t <sub>1/2</sub>	REG.	r <sup>2</sup>	Rs	K <sub>sw</sub>	t <sub>1/2</sub>
atrazine	CURV.	0,952	0,171 ± 0,047	6,8 ± 0,7	6	<b>CURV.</b>	<b>0,888</b>	<b>0,128 ± 0,061</b>	<b>5,1 ± 0,7</b>	<b>5</b>
azoxystrobine	<b>LAG.</b>	<b>0,850</b>	<b>0,031 ± 0,004</b>	-	-	<b>CURV.</b>	<b>0,884</b>	<b>0,076 ± 0,058</b>	<b>2,8 ± 0,4</b>	<b>5</b>
carbendazime	<b>CURV.</b>	<b>0,824</b>	<b>0,052 ± 0,147</b>	<b>3,2 ± 1,2</b>	<b>9</b>	CURV.	0,904	0,182 ± 0,036	3,9 ± 0,3	3
diuron	LIN.	0,928	0,059 ± 0,003	-	-	CURV.	0,924	0,184 ± 0,042	6 ± 0,6	5
DMSA	LIN.	0,924	0,124 ± 0,007	-	-	CURV.	0,926	0,136 ± 0,049	5,7 ± 0,7	6
DMST	<b>CURV.</b>	<b>0,932</b>	<b>0,205 ± 0,069</b>	<b>10,4 ± 1,8</b>	<b>7</b>	CURV.	0,910	0,196 ± 0,044	6,4 ± 0,6	5
fipronil	LIN.	0,930	0,151 ± 0,01	-	-	CURV.	0,911	0,259 ± 0,035	5,2 ± 0,4	3
fipronil sulfide	<b>LAG.</b>	<b>0,844</b>	<b>0,087 ± 0,008</b>	-	-	CURV.	0,942	0,154 ± 0,043	6,1 ± 0,6	5
hexazinone	LIN.	0,900	0,101 ± 0,007	-	-	CURV.	0,905	0,1 ± 0,041	2,8 ± 0,3	4
hydroxyatrazine	<b>CURV.</b>	<b>0,564</b>	<b>0,057 ± 0,289</b>	<b>3,7 ± 2,8</b>	<b>9</b>	<b>CURV.</b>	<b>0,804</b>	<b>0,107 ± 0,049</b>	<b>1,1 ± 0,1</b>	<b>1</b>
hydroxysimazine	<b>CURV.</b>	<b>0,572</b>	<b>0,044 ± 0,176</b>	<b>1,6 ± 0,6</b>	<b>5</b>	CURV.	0,920	0,126 ± 0,032	2,6 ± 0,2	3
imidaclopride	LIN.	0,920	0,114 ± 0,007	-	-	<b>CURV.</b>	<b>0,883</b>	<b>0,128 ± 0,043</b>	<b>3,2 ± 0,3</b>	<b>4</b>
isoproturon	<b>CURV.</b>	<b>0,926</b>	<b>0,178 ± 0,077</b>	<b>9,5 ± 1,8</b>	<b>7</b>	<b>CURV.</b>	<b>0,875</b>	<b>0,138 ± 0,057</b>	<b>4,6 ± 0,6</b>	<b>5</b>
métolachlore	LIN.	0,929	0,111 ± 0,006	-	-	CURV.	0,925	0,169 ± 0,042	5,6 ± 0,5	5
propiconazole	<b>LAG.</b>	<b>0,952</b>	<b>0,107 ± 0,006</b>	-	-	<b>CURV.</b>	<b>0,858</b>	<b>0,081 ± 0,042</b>	<b>0,5 ± 0</b>	<b>1</b>
terbutryne	LIN.	0,955	0,087 ± 0,004	-	-	CURV.	0,953	0,216 ± 0,033	7,3 ± 0,5	5

L'atteinte plus rapide de l'équilibre en STEU pour les différentes substances suivies n'est pas induite par le débit puisque celui-ci est supérieur dans la Jalle de Blanquefort. L'hypothèse d'une saturation de la phase par d'autres substances chimiques limitant la sorption des analytes est écartée puisque les concentrations finales sont plus importantes en STEU qu'en rivière ce qui sous-entend une accumulation plus rapide. Cela est confirmé par des taux d'échantillonnage également plus importants. Une dernière hypothèse est un effet matriciel déplaçant le  $K_{SW}$  en faveur du POCIS, augmentant ainsi la vitesse d'accumulation et conduisant à l'atteinte plus rapide de l'équilibre. Toutefois la comparaison de ces paramètres pour les substances présentant une cinétique curvilinéaire (atrazine, carbendazime, DMST, hydroxyatrazine, hydroxysimazine et isoproturon) ne met en évidence aucune différence significative entre les deux calibrations (Shapiro-Wilks p-value : 0,487 ; test de Student p-value : 0,274). La répétition des deux calibrations pourrait permettre de renseigner plus précisément le  $K_{SW}$  pour chacune des deux masses d'eaux suivies et permettrait de renseigner la variabilité de ce paramètre pour chaque molécule étudiée.

Au cours de ses travaux de thèse sur la calibration de POCIS en effluents hospitaliers, E. Bailly a également constaté l'atteinte rapide d'un équilibre pour les médicaments suivis et a formulé l'hypothèse d'un colmatage progressif des membranes entraînant une diminution des échanges avec la phase accumulatrice (Bailly, 2013). Il est alors possible d'imaginer que la complexité de la matrice associée à un colmatage progressif des membranes induise l'établissement de cinétiques à la fois plus intenses mais également plus rapides, mettant toutefois en évidence la nécessité d'affiner la compréhension mécanistique des paramètres régissant l'accumulation des contaminants organiques polaires dans les POCIS.

Les taux d'échantillonnage ont été modélisés pour chacune des 16 substances communes. Les taux d'échantillonnage de la calibration en rivière sont à un facteur 2-3 près du même ordre de grandeur que ceux référencés dans les travaux de Cruz (2015), Ibrahim et al.(2013b), Mazzella et al. (2010) et Morin et al. (2013) ce qui est correct compte tenu des différences d'expositions des POCIS. Du fait de la calibration exclusive de pesticides, les paramètres acquis en STEU n'ont pu être comparés à la littérature du fait d'une absence de données en ce qui concerne les pesticides étudiés dans le réseau d'assainissement. Toutefois E. Bailly (2013) observait des taux d'échantillonnages plus faibles en effluent hospitalier qu'en eau du robinet, ce qui est également le cas ici en comparaison avec des calibrations réalisées en conditions contrôlées (Belles et al., 2014b; Fauvelle et al., 2012; Ibrahim et al., 2013a; Lissalde et al., 2011; Mazzella et al., 2010; Poulier et al., 2015).

Les  $R_s$  de 7 molécules sont du même ordre de grandeur entre les 2 calibrations (atrazine, DMSA, DMST, hexazinone, imidaclopride, isoproturon, propiconazole) ; ils sont en revanche plus importants d'un facteur 1,5 à 3,5 en STEU pour les 9 autres molécules calibrées (azoxystrobine, carbendazime, diuron, fipronil, fipronil sulfide, hydroxyatrazine, hydroxysimazine, métolachlore, terbutryne). Toutefois cette augmentation du taux d'échantillonnage ne semble pas liée à une gamme particulière de logD ou de logP.

## II.3. Désorption des PRC

### II.3.1. Comportements observés

Les PRC ont été caractérisés pour chacune des deux calibrations. Les T7 n'ont pas été considérés afin de conserver une cohérence avec la modélisation des Rs et conserver un point de comparaison (Figure 94). Dans le cadre de la calibration en rivière, les comportements observés sont cohérent avec la littérature, avec une désorption des PRC de 46%, 47%, 17% et 60% pour la caféine-13C, la DIA-d5, l'isoproturon-d6 et le salbutamol-d3. Les PRC désorbent correctement et les quantités finales d'isoproturon-d6 sont comprises dans la zone de variabilité analytique associée à sa non désorption, indiquant que les différentes étapes de préparation, d'immersion, d'extraction et de caractérisation se sont déroulées correctement.

Le  $k_e$  de la DIA-d5, le PRC historique, est 2,6 fois plus important que celui estimé par Mazzella et al. (2010) au cours d'une calibration *in-situ* en eau de rivière, et 2,7 fois plus importante que celle estimée dans l'estuaire de la Gironde par Belles (2012). Cette variabilité est acceptable au vu des différences entre les conditions expérimentales (tailles d'aquarium, durée de la cinétique, nombre de POCIS immergés en parallèle, taux de renouvellement, etc.). La démarche PRC étant peu appliquée à l'heure actuelle dans le cadre des POCIS il n'est pas possible de comparer les  $k_e$  obtenus avec de nombreuses références bibliographiques, notamment pour les nouveaux PRC. La valeur obtenue pour la caféine-13C est toutefois proche de celle de Belles (2012), bien que supérieure d'un facteur 2,3. En revanche, le  $k_e$  du salbutamol-d3 est 5,3 fois plus important ce qui atteste des divergences de comportement en fonction des conditions expérimentales telles que décrite dans la partie I.4 de ce chapitre (page 258). Les cinétiques étant généralement plus rapides en conditions contrôlées (Belles et al., 2014b; Cruz, 2015; Mazzella et al., 2010), il n'est pas surprenant que les  $k_e$  modélisés soient en revanche inférieurs à ceux obtenus au cours de calibrations en laboratoire (Belles, 2012; Belles et al., 2014b; Cruz, 2015).

Des anomalies ont été constatées dans le cadre de la calibration dans les eaux brutes de la STEU de Louis Fargue ; alors que la DIA-d5 présente une désorption du même ordre de grandeur que pour la calibration en rivière, la caféine-13C et le salbutamol-d3 ont une désorption anormale avec des concentrations suite à l'immersion supérieures aux concentrations initiales (respectivement +28% et +17% à T1 par rapport à T0). Les concentrations augmentent jusqu'à T5 (+52% et +45%) avant de décroître. Ce type de comportement ne permet pas une détermination correcte des  $k_e$  puisque la cinétique ne décroît pas régulièrement à partir de T0. Cela limite l'application de la démarche de correction et peut être révélateur d'interférences avec l'accumulation des molécules natives.

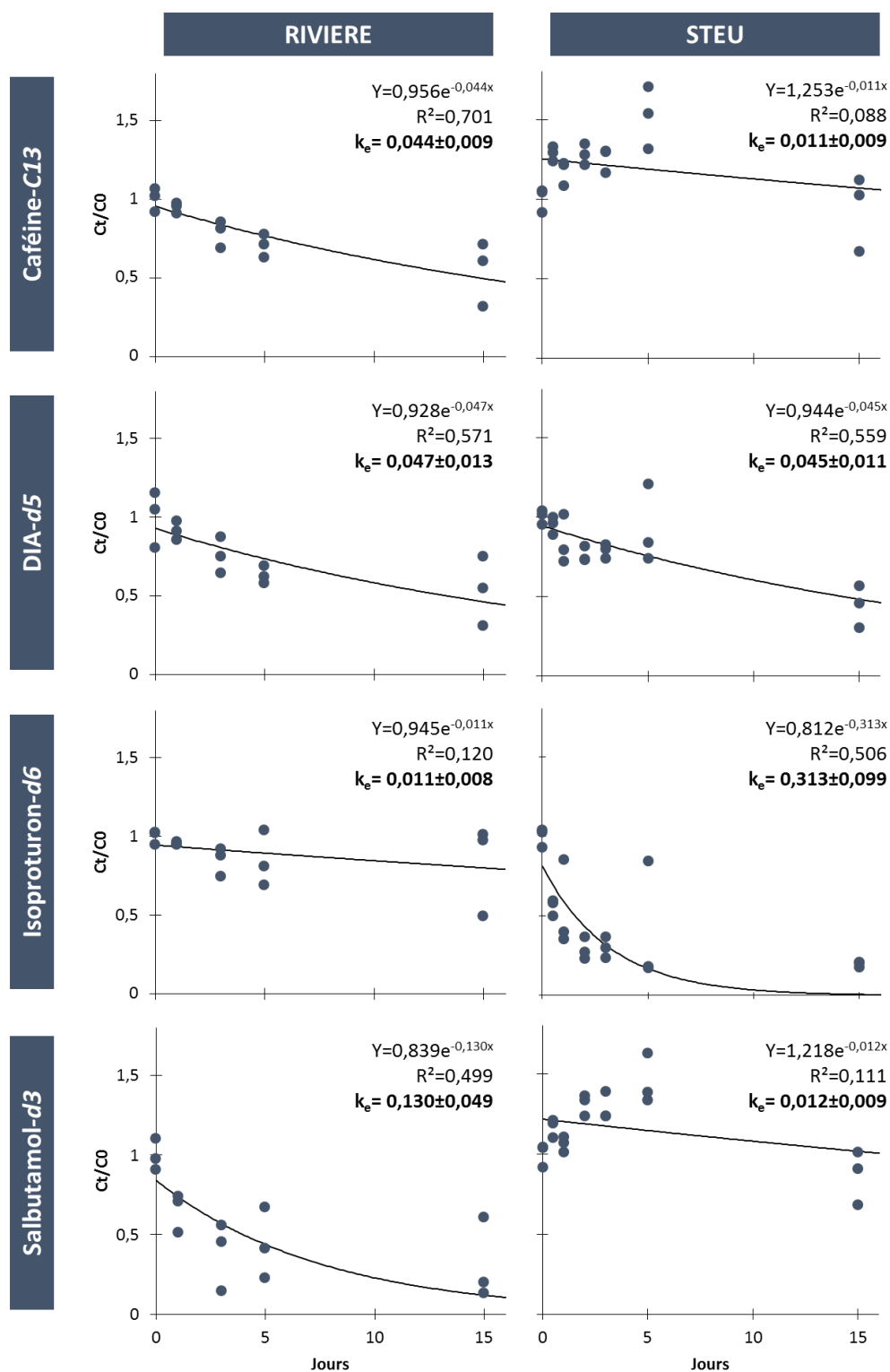


Figure 94. Désorption des PRC (Ct/C0) en fonction du temps d'exposition pour chacune des deux calibrations *in-situ*

De plus, il est possible de constater que l'isoproturon-d6 est présent en moins grande quantité en fin d'exposition par rapport aux T0 dans le cadre de la calibration en STEU alors même que cette molécule est normalement un témoin de non désorption (Belles, 2012; Belles et al., 2014b). Ce comportement inhabituel n'a à priori jamais été référencé, du fait de l'utilisation relativement peu rependue des PRC en général et plus

particulièrement de l'isoproturon-*d6*. Ce phénomène pourrait être dû à une mauvaise quantification de la molécule suite à la divergence de comportement entre l'étalon interne (DEA-*d7*) et le natif du fait d'effets matriciels prononcés. L'isoproturon-*d6* peut théoriquement être utilisé pour corriger des problèmes de désorption trop prononcés au cours des cinétiques ; toutefois son comportement est en opposition avec ceux des autres PRC ce qui ne permet pas une telle démarche, entraînant au contraire une surestimation des concentrations ; il apparaît donc que les effets matriciels affectant les PRC sont composés dépendants ou tout du moins de deux natures différentes.

Il apparaît donc nécessaire de comprendre les phénomènes conduisant aux comportements observés en ce qui concerne les PRC car ils pourraient également interférer avec les cinétiques des natifs.

### **II.3.2. Évaluation de l'impact des molécules natives sur la quantification des PRC**

Ces substances sont enrichies avec des isotopes plus lourds (D et <sup>13</sup>C), alors que les molécules natives correspondantes sont des médicaments très bien représentés dans les eaux brutes de STEU. Il est envisageable que suite à leur accumulation dans les POCIS ces dernières interfèrent sur les transitions des PRC dans le cadre d'une analyse par spectrométrie de masse en tandem, dans le cas où les transitions choisies ne sont pas assez spécifiques et si ces molécules sont présentes à de très fortes concentrations ; cela est le cas dans les eaux brutes de Louis Fargues pour la caféine ( $\approx 10\,000\text{ ng.L}^{-1}$ ) et le salbutamol ( $\approx 100\text{ ng.L}^{-1}$ ).

#### *II.3.2.1. Approche par LC-QTOF*

Afin de vérifier cette hypothèse les extraits ont été caractérisés à l'aide d'un LC-QTOF. Les premiers tests ont été conduits sur le couple salbutamol / salbutamol-*d3*, puisque ce dernier semble particulièrement impacté. Une solution étalon contenant ces deux molécules a été injectée en mode MS/MS en mode étroit (1,3 Da) en fragmentant les ions parents (240 et 243). Les deux molécules sont co-éluées à 2,59 min. La fragmentation des ions donne respectivement des fragments à 148 et 151 Da pour le salbutamol et le salbutamol-*d3*. Cette démarche a été appliquée pour l'ensemble des substances recherchées (Tableau 30). L'injection d'un échantillon complexe (POCIS-T1) en mode scan permet de statuer sur les points suivants :

- Confirmation de la présence de de caféine-*C13* et de DIA-*d5*, d'isoproturon-*d6* et de salbutamol-*d3*.
- Le Salbutamol est détecté en très faible quantité (1% de l'intensité du salbutamol-*d3*)
- La DIA n'est pas détectée.
- La caféine est détectée.
- L'Isoproturon n'est pas détecté.



**Tableau 34. Formules brutes et masses exactes des substances testées en LC-QTOF pour la validation des PRC**

Molécule	Formule brute	M (Da)	[M+H] <sup>+</sup> (Da)
Caféine	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	194,0803	195,0876
Caféine- <i>C13</i>	C <sub>7</sub> <sup>13</sup> CH <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	195,083	196,0910
Salbutamol	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	239,1521	240,1594
Salbutamol- <i>d3</i>	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	242,1709	243,1782
Isoproturon	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	206,1419	207,1491
Isoproturon- <i>d6</i>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> D <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	212,1795	213,1868
DIA	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>5</sub>	173,0468	174,0540
DIA- <i>d5</i>	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> D <sub>5</sub> ClN <sub>5</sub>	178,0782	179,0854

Pour la DIA D5 dans l'extrait POCIS (servant ici de modèle puisque non impactée), le spectre MS est isolé autour de 179 Da à son temps de sortie. Il n'y a pas d'interférent potentiel dans la fenêtre de sélection (~1 Da). En conséquence, la fragmentation de cet ion donne un spectre non pollué au rapport attendu de 101 Da. Pour le salbutamol et son homologue artificiellement enrichi, le spectre à 151 Da ne présente pas d'autres ions pouvant interférer avec celui du Salbutamol-*d3*. Il en est de même avec le pic du Salbutamol qui reste extrêmement faible à 148.0762 Da. À leurs temps de sortie respectifs, le Salbutamol D3 et la DIA D5 ne présentent pas d'interférent pouvant être sélectionné par le premier quadripôle avant fragmentation. Il en résulte des spectres de fragmentation exempts d'interférents. Le même constat peut être fait en ce qui concerne les autres PRC testés (caféine-*13C* et Isoproturon-*d6*). Ces observations infirment l'hypothèse d'un effet matriciel dû à l'accumulation de natifs, et semblent plutôt indiquer un effet matriciel entraînant une surestimation des concentrations (Vrana et al., 2016).

### II.3.2.2. Effet matriciel

L'emploi de la dilution isotopique en tant que méthode de quantification permet de prendre en compte la majorité des effets matriciels afin d'assurer une quantification plus juste d'un échantillon (Marín et al., 2009). Toutefois, dans certaines matrices très complexes (notamment biologiques) des divergences de comportement sont observées entre les analytes et les étalons associés (Wang et al., 2007).

Cette hypothèse pourrait expliquer les augmentations de concentrations aux premiers temps de l'immersion d'autant qu'hormis pour la caféine-*C13* qui est quantifiée par la caféine-*d9*, les autres PRC ne sont pas associés à des homologues isotopiquement enrichis, ce qui est susceptible d'affecter plus grandement la justesse de quantification. Il est possible de lever certains effets matriciels en diluant les échantillons (Dams et al., 2003; Lissalde et al., 2011; Villagrasa et al., 2007). Des dilutions successives d'un facteur 2 à 10 ont été appliquées afin de tenter de lever cet effet mais sans succès : les concentrations en caféine sont même plus importantes suite aux dilutions (Figure 95).

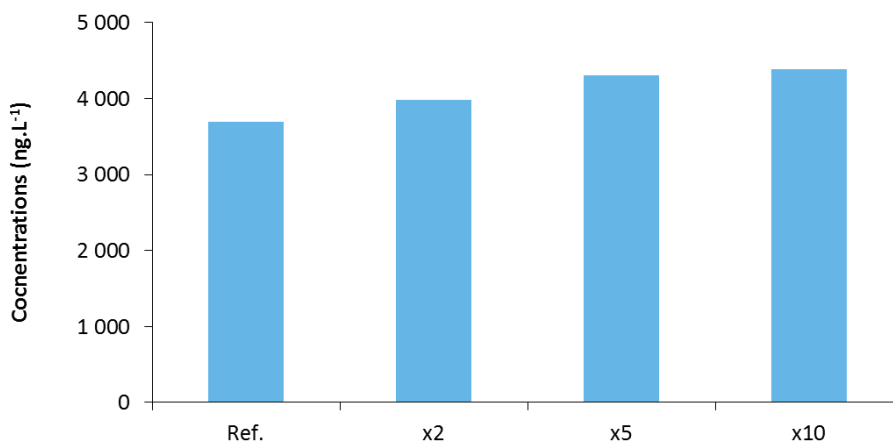


Figure 95. Concentration en caféine-C13 dans un extrait de POCIS T15 dilué 0, 2, 5 et 10 fois

Ces constats obligent à ne pas considérer ces 2 substances pour le reste de la calibration, mais à se focaliser sur la DIA-*d5* qui semble moins affectée. La réalisation d'ajouts dosés (Peré-Trepat et al., 2007) aurait pu renseigner sur la quantité réelle de PRC présent dans les extraits afin de confirmer ou non cette hypothèse.

#### II.4. Comparaison des échantillonnages passif, composite et ponctuel

Le point T-7 a été retiré de l'ensemble des calibrations du fait d'une trop forte différence en ce qui concerne les conditions d'exposition car il entraînerait l'introduction d'un biais dans la détermination des cinétiques ainsi que dans celle des Rs. Toutefois ils présentent un intérêt dans la caractérisation de l'approche POCIS par rapport à une approche plus traditionnelle dans le cadre de l'étude de l'intégration d'événements fugaces de contamination. En effet, des prélèvements composites sur 24h et des prélèvements ponctuels ont été réalisés en parallèle de l'exposition des POCIS. Il est donc possible de comparer les concentrations moyennes estimées par les 3 approches sur la période d'échantillonnage du T7, correspondant à un fort temps de pluie (jours 9 à 15 de la calibration).

##### II.4.1. Jalle de Blanquefort

Sur la base des paramètres déterminés dans le cadre de la calibration dans la Jalle de Blanquefort (Rs et  $k_e$ ), les concentrations dissoutes peuvent être estimées à partir des POCIS T7 de cette même calibration. La démarche de correction PRC peut être appliquée à partir de la caféine-C13, DIA-*d5* et salbutamol-*d3* puisque ceux-ci présentent des taux de désorption respectifs compris entre 12-28%, 29-43% et 15-42% pour le triplicata de POCIS T7. La Figure 96 présente les concentrations estimées à l'aide des POCIS en parallèle de celles estimées par prélèvement moyenné sur 24h et de celles estimées par prélèvement ponctuel.

En prenant comme référence les prélèvements moyennés sur 24h, les prélèvements ponctuels permettent d'évaluer des concentrations en pesticides proches à un facteur  $0,9 \pm 0,2$  près selon les molécules

considérées. La variabilité observée entre les 2 méthodologies est comprise dans la variabilité analytique. Les prélèvements ponctuels sont en théorie bien moins représentatifs d'une masse d'eau que les prélèvements moyennés, en conséquence de quoi une telle proximité entre les résultats laisse entendre que les variations des concentrations dans le cours d'eau lors de cette étude sont faibles et que des prélèvements ponctuels sont tout à fait envisageables dans le cadre d'un suivi ponctuel dans un tel environnement.

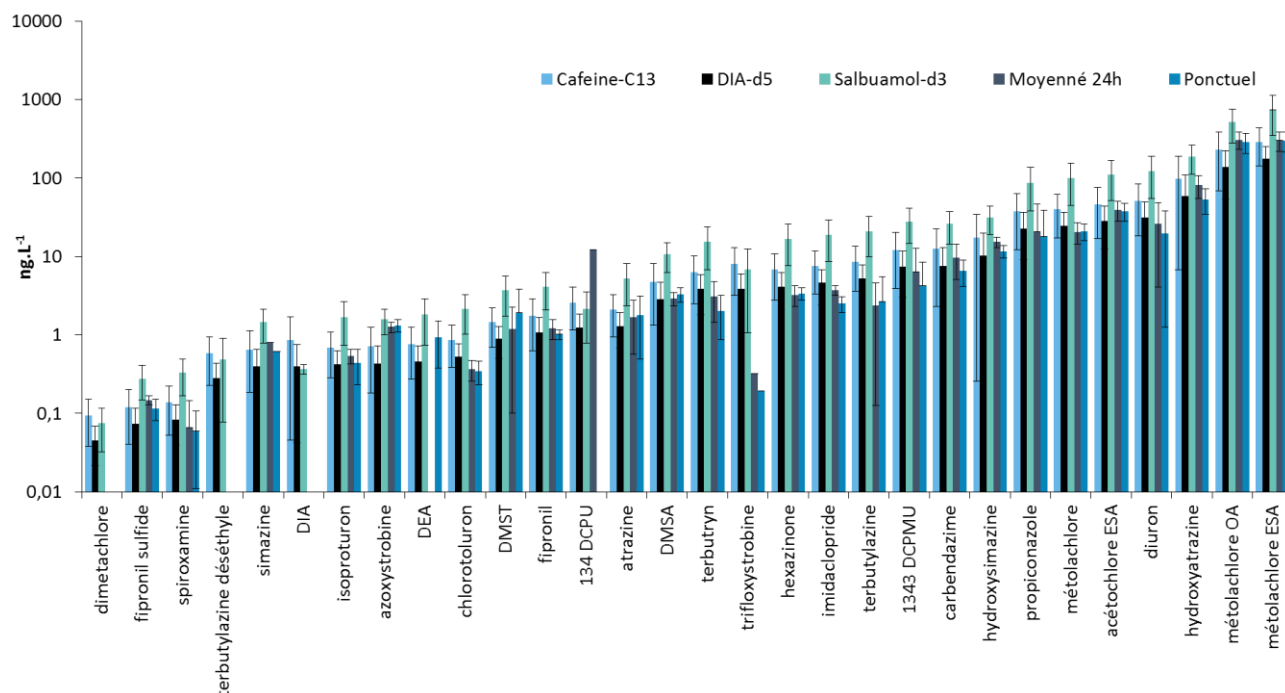


Figure 96. Concentrations dissoutes moyennes dans la Jalle entre les jours 9 et 15 de la calibration, estimées via les POCIS (corrigés par la caféine-C13, la DIA-d5 et le salbutamol-d3), par les prélèvements composites sur 24h et par les prélèvements ponctuels

Concernant les concentrations moyennes estimées par les POCIS, elles sont variables selon le PRC. Le salbutamol-*d3* tend à surestimer fortement les concentrations dissoutes (facteur  $4,2 \pm 3,9$ ), de même que la caféine-*C13* bien que d'un facteur inférieur (facteur  $2,4 \pm 4,7$ ). Les concentrations les plus proches sont données par la DIA-*d5* (facteur  $1,3 \pm 2,2$ ). Cette faible variabilité entre les TWAC (Time Weighted Average Concentration) estimées par les POCIS (DIA-*d5*), et celles des approches plus classiques est en accord avec la littérature qui met en évidence la bonne représentativité du POCIS par rapport à des prélèvements ponctuels (Harman et al., 2012; Poulier et al., 2015; Zhang et al., 2016, 2008) avec une erreur sur la mesure généralement inférieure à un facteur 2 (Poulier et al., 2014). La variabilité de la mesure n'est pas introduite par les concentrations en contaminants dans la phase, mais plutôt par les concentrations finales en PRC qui sont relativement variables, sûrement du fait des épisodes pluvieux. Les TWAC estimées par correction avec la caféine-*C13* sont les plus variables (écart type relatif moyen : 65%). Celles estimées avec la DIA-*d5* et le salbutamol-*d3* le sont moins, avec des écarts type relatifs respectifs de 58% et 52%, du même ordre de grandeur que celui observé par prélèvement moyenné (49%) ou ponctuel (50%). Il est donc important de choisir une correction appropriée dans le cadre du calcul des TWAC en suivi environnemental.

Le linuron et le diflufénican bien que quantifiés dans les prélèvements composites et ponctuels ne sont pas détectés dans les POCIS. Le diflufénican est en effet relativement mal accumulé dans ces outils et présente des un Rs proche de 0,001 L.j<sup>-1</sup> en laboratoire, faible en comparaison des autres molécules étudiées qui présentent des Rs généralement compris entre 0,1 et 0,3 L.j<sup>-1</sup> dans les mêmes conditions (Tableau 30 page 259). Toutefois ces outils ont mis en évidence la présence de 134 DCPU, de DEA, de DIA, de dimétachlore et de terbuthylazine-déséthyle, non quantifiés à l'aide des prélèvements ponctuels, du fait de meilleures limites de quantification. Les concentrations de ces substances ont pu être estimées en utilisant les paramètres de la calibration en laboratoire (Tableau 30 page 259 et détails partie III de ce chapitre, page 282), elles sont respectivement estimées à  $6,0 \pm 1,1 \text{ ng.L}^{-1}$ ,  $0,4 \pm 0,1 \text{ ng.L}^{-1}$ ,  $0,2 \pm 0,2 \text{ ng.L}^{-1}$ ,  $0,04 \pm 0,01 \text{ ng.L}^{-1}$  et  $0,3 \pm 0,2 \text{ ng.L}^{-1}$  par correction avec la DIA-d5 qui semble être ici le PRC générant les données moins variables et les plus proches des prélèvements moyennés.

Les paramètres générés dans le cadre de calibration en laboratoire (Tableau 30 page 259 ; détails de la calibration traités dans la partie III.2 de ce chapitre, page 284) également employés pour calculer des TWAC (TWAC<sub>LABO</sub>). La comparaison des TWAC met en évidence une bonne approximation à l'aide des paramètres générés en laboratoire comparé au TWAC<sub>JALLE</sub> calculées à partir de la calibration *in-situ* à un facteur 2 près pour 16 substances comme décrit Figure 97 (acétochlore ESA, atrazine, DEA, DMSA, fipronil, fipronil sulfide, hexazinone, hydroxyatrazine, hydroxyatrazine, imidaclopride, isoproturon, métolachlore, métolachlore ESA, métolachlore OA, propiconazole, simazine). Toutefois, en considérant les TWAC<sub>JALLE</sub> comme des références, il apparaît que le DMST et le propiconazole sont respectivement surestimés d'un facteur 4 et d'un facteur 2,4 avec l'utilisation des paramètres de la calibration en laboratoire. De même, le 1343 DCPMU, l'azoxystrobine, la carbendazime, le diuron, la terbuthylazine et la terbutryne sont sous-estimés d'un facteur 3 (terbutryne) jusqu'à plus d'un facteur 4 pour la terbuthylazine. Ces observations mettent en évidence que les paramètres calculés en laboratoire peuvent être très éloignés des conditions environnementales et ne permettent qu'une correction partielle des concentrations. Toutefois, la comparaison des TWAC calculées à partir des paramètres de la calibration *in-situ* avec ou sans correction PRC sont très proches entre elles (rapports proche de 1), indiquant que les paramètres déterminés sur sites sont représentatifs de la réalité environnementale ; ainsi la correction par les PRC est mineure malgré des conditions environnementales différentes (principalement du fait d'une augmentation du débit). Cela confirme que dans le cadre de suivis environnementaux les calibration *in-situ* permettent la génération de paramètres plus pertinents que les calibrations en laboratoire lorsqu'elles sont réalisées sur le site d'étude, du fait de conditions d'expositions plus représentatives.

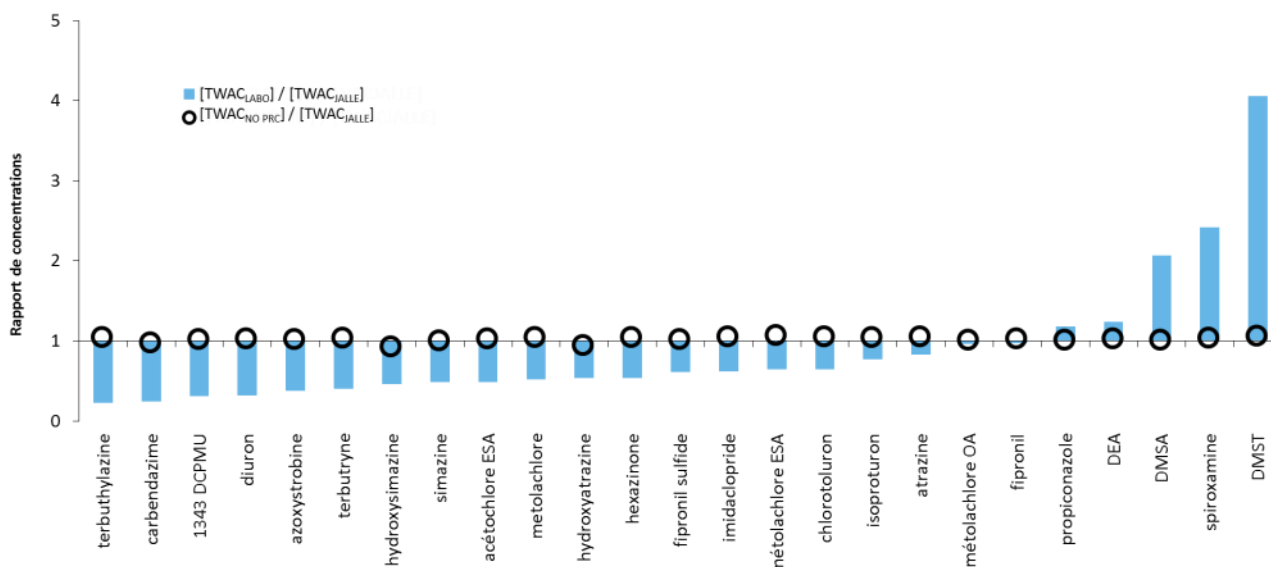


Figure 97. Rapport entre les concentrations estimées à l'aide des paramètres de la calibration *in-situ* (TWAC<sub>JALLE</sub>) et les paramètres de la calibration en laboratoire (TWAC<sub>LABO</sub>)

Les résultats sont encourageants quant à l'utilisation de ces outils pour le suivi de masses d'eau, surtout compte tenu du fait que cette évaluation a été réalisée dans des conditions très particulières de forts changements environnementaux, différentes de celles utilisées pour la calibration. Cela confirme l'intérêt du POCIS pour le suivi des eaux naturelles, mais également de l'intérêt de conduire des calibrations *in-situ* dans le cadre de suivis récurrents d'une même masse d'eau.

#### II.4.2. Eaux brutes de la STEU Louis Fargue

Un travail équivalent a été mis en œuvre pour les eaux brutes de la STEU de Louis Fargue bien que seule la DIA-d5 puisse être utilisée en tant que PRC pour les problèmes évoqués dans la partie II.3 ci-dessus. Parmi les molécules quantifiées dans les prélèvements composites, seule la trifloxystrobine n'est pas quantifiée dans les POCIS, en raison d'une vitesse d'accumulation faible (estimée à 0,008 L.j<sup>-1</sup> en laboratoire - cf. Tableau 30, page 259) vraisemblablement du fait d'une hydrophobicité trop importante (logP=4,5). Les TWAC calculées sont en général 3 fois moins importantes que les concentrations dissoutes estimées à l'aide des prélèvements moyennés (Figure 98), allant jusqu'à un facteur 7 pour la simazine, alors que la corrélation était correcte en ce qui concerne l'application sur la Jalle de Blanquefort. Seuls le 1343 DCPMU, le DMST et l'hydroxysimazine sont quantifiés de façon similaire entre les deux approches (facteur 1 à 1,3).

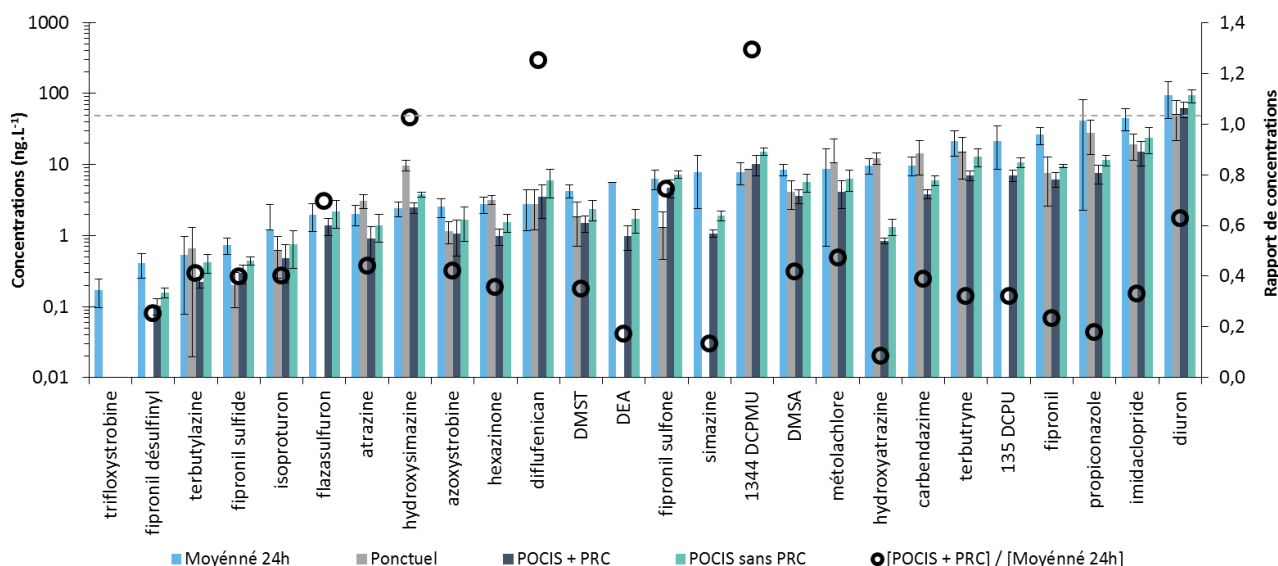


Figure 98. Concentrations dissoutes moyennes des eaux brutes de Louis Fargue entre les jours 9 et 15 de la calibration en STEU, estimées via les POCIS (avec et sans correction PRC), prélèvements composite sur 24h ou prélèvement ponctuel, et rapport des concentrations estimées par POCIS corrigé par PRC et les concentrations moyennes sur 24h

Il est possible que cette disparité de comportement provienne de la différence du seuil de coupure dans l'échantillonnage de la masse d'eau entre les POCIS et les approches conventionnelles. En effet, si le seuil de coupure adopté pour l'analyse des pesticides à partir des prélèvements moyennés et ponctuels est de  $0,7 \mu\text{m}$ , celui des POCIS est plus restrictif avec  $0,1 \mu\text{m}$  de porosité. Ainsi, alors que la fraction la plus fine des matières en suspensions (MES) est caractérisée dans le premier cas, elle n'est pas prise en compte dans le cadre de l'échantillonnage par POCIS alors qu'elle est susceptible de contenir des molécules organiques dont des pesticides. Les MES totales sont relativement faibles dans la Jalle de Blanquefort ( $8,5 \pm 8,4 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $n=38$ ), et principalement de nature minérale (sable fin, relativement inerte) ce qui peut expliquer que même en temps de pluie les concentrations estimées par les POCIS sont très proches de celles estimées à l'aide d'une approche conventionnelle. Les MES sont toutefois plus importantes dans les eaux brutes des STEU ( $312,0 \pm 97,1 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $n=10$ ), plus complexes, et avec une nature plus organique (lipides, protéines, glucides, etc.) donc susceptibles d'interagir plus fortement avec les pesticides libres. La réalisation de la calibration *in-situ* en entrée de STEU aurait dû permettre la détermination de paramètres fiables, permettant de remonter à des concentrations précises malgré cette différence d'échantillonnage. Toutefois, il faut tenir compte du fait que les paramètres ont été estimés sur une période de temps sec alors que les concentrations estimées à partir des POCIS dans le cas présents ont subi une période d'intenses précipitations entraînant le lessivage de davantage de particules fines susceptibles d'interagir avec les pesticides, ces derniers n'étant alors plus disponibles dans la fraction échantillonnée par l'outil ( $<1 \mu\text{m}$ ). Il serait nécessaire d'étudier plus en détails la partition de la contamination dans les fractions fines et colloïdales en ce qui concerne les calibrations *in-situ* afin de repositionner les performances de l'outil vis-à-vis de la biodisponibilité des contaminants échantillonnés.

De plus, il est possible de constater que, à l'instar de ce qui a été démontré sur la Jalle de Blanquefort, les paramètres estimés au cours de la calibration *in-situ* permettent sans correction PRC d'estimer des concentrations proches des TWAC corrigés par la DIA-*d5*, avec une légère surestimation d'un facteur 1,6 tout à fait acceptable. Ainsi, même dans des milieux très complexes il est possible de générer des paramètres fiables à l'aide d'une calibration *in-situ* sur le site suivi.

En utilisant les paramètres générés lors de la calibration en laboratoire (Tableau 30 page 259 et détails partie III de ce chapitre, page 282), il est possible de calculer des concentrations moyennes pour le 1343 DCPMU (7,0 ng.L<sup>-1</sup>), la DEA (1,0 ng.L<sup>-1</sup>), le fipronil désulfinylyl (0,1 ng.L<sup>-1</sup>), le flazasulfuron (1,4 ng.L<sup>-1</sup>) et la simazine (1,1 ng.L<sup>-1</sup>), non quantifiés à l'aide des prélèvements ponctuels. De plus, sur les 7 jours d'exposition des POCIS, les approches par échantillonnage moyenné n'ont pas permis la quantification systématique du 134 DCPU (n=4), du 1343 DCPMU (n=5), de la DEA (n=1), du flazasulfuron (n=3), de la simazine (n=4) et de la terbuthylazine déséthyle (n=2), ce qui représente un frein au calcul de concentrations moyennes représentatives du milieu étudié. En cela, les POCIS permettent d'abaisser les limites de quantification (jusqu'à un facteur 5 dans ce cadre et pour les molécules considérées), ce qui représente un gain dans le cadre de l'analyse ultra-traces en milieux complexes, comparativement aux approches plus conventionnelles. Cela représente un plus dans le cadre du suivi de la contamination à l'état de trace surtout dans des milieux aussi complexes que les eaux usées.

## II.5. Avantages et limites identifiées

Ces expérimentations (ainsi que le déploiement de POCIS en milieu naturel et réseau d'assainissement dont traite la publication 2 - page 444) ont permis de confirmer l'intérêt du POCIS quand à la détermination de concentrations moyennes fiables sur la durée d'immersion malgré des conditions environnementales parfois très variables, tant dans le milieu naturel que dans des effluents urbains ; ces outils permettent en effet d'augmenter les fréquences de quantification des pesticides dissous tout en abaissant les limites de quantification (facteur 5) en comparaison des approches plus conventionnelles de prélèvements moyennés ou ponctuels. De même, il s'avère que la détermination de paramètres d'accumulation *in-situ* ( $R_s$  et  $k_e$ ) peut permettre de minimiser l'importance de la correction PRC lorsque la calibration a eu lieu directement sur le site suivi.

Ces expérimentations ont toutefois fait ressortir des limites à l'utilisation des POCIS en réseau d'assainissement, notamment en ce qui concerne l'encombrement de la cage de protection qui empêche l'introduction des outils dans les réseaux de trop faible diamètre ou ne permet pas l'immersion complète et continue du triplicata de POCIS dans la conduite. De plus, les flottants présents dans les effluents et notamment les lingettes nettoyantes, peuvent s'accumuler autour de la cage et ainsi perturber les cinétiques d'accumulation (déjà évoqué dans les travaux de thèse de Bailly en 2013). Le support en acier des POCIS est

de plus propice au dépôt de matières en suspension qui peuvent également perturber l'accumulation des micropolluants. Ainsi, les cinétiques d'accumulations dans le réseau d'assainissement sont généralement trop rapides, avec un  $t_{1/2}$  souvent inférieur à 5 jours, et l'utilisation de certains PRC semble compromise en milieu très complexe (Caféine-*13C*, salbutamol-*d3* et isoproturon-*d6*), limitant l'utilisation des PRC à la seule DIA-*d5*. De nouvelles molécules devraient être testées afin de compenser ce biais.

- Calibration des POCIS en rivière et en entrée de STEU, et acquisition de couples  $R_s/k_e$ .
- Des différences de comportements sont observées entre les deux masses d'eaux, avec des cinétiques plus rapides et plus souvent curvilinéaires en STEU, limitant le temps maximal d'échantillonnage.
- L'outil présente un intérêt pour le calcul de concentrations moyennes, à la fois en eau de rivière mais également en effluent urbain grâce à sa capacité à intégrer des fluctuations de concentration.
- Des différences de quantification sont observables entre les approches conventionnelles et les POCIS dans le cadre du suivi d'eaux brutes, probablement à cause d'interaction entre les pesticides et la fraction particulaire fine de l'effluent, et une plus grande variabilité de concentrations dissoutes au cours du temps.
- Il permet également en effluent urbain une mesure de qualité équivalente voire supérieure à un échantillonnage moyenné ou ponctuel par une diminution à la fois des limites de quantification, du nombre d'échantillons, ainsi que du nombre d'interventions humaines, pour une durée de suivi équivalente.
- La structure du POCIS et notamment son encombrement ne permet pas son déploiement dans les sections trop petites du réseau d'assainissement.



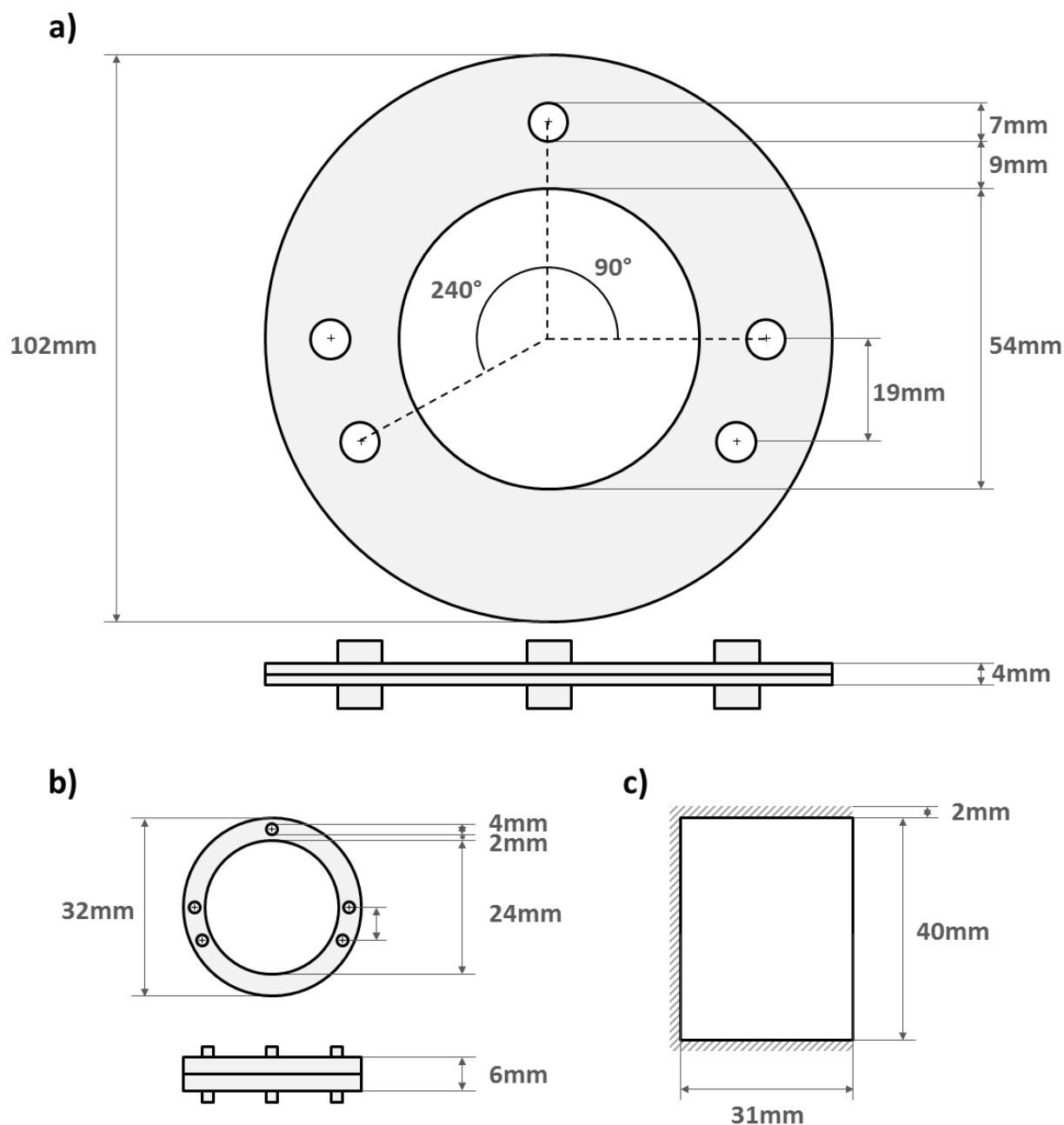
### III. Développement, calibration et application d'échantillonneurs passifs pour le suivi des micropolluants dans les réseaux d'assainissement

#### III.1. Conception des nouveaux outils

Suite à la différence de cinétique entre une eau naturelle et un effluent urbain, il a été nécessaire de développer de nouveaux outils plus adaptés au réseau d'assainissement. D'après les limites identifiées précédemment, il est nécessaire de travailler sur différents aspects du POCIS :

- Diminuer l'encombrement du dispositif de protection pour augmenter la diversité de canalisations suivies.
- Diminuer la taille de l'outil afin d'optimiser l'immersion du triplicata.
- Limiter l'accumulation de flottants et de matières en suspension en surface de l'outil.
- Linéariser les cinétiques d'accumulation sur une plus grande période d'immersion.

Le remplacement de la cage par un autre dispositif de protection peut permettre de limiter l'encombrement des POCIS. Compte tenu de la faible probabilité de présence de gros objets contondants dans les réseaux d'assainissement, il peut être envisagé de remplacer la cage en acier inoxydable par un simple filet de protection qui permet de grouper le triplicata. En diminuant la taille de l'outil, il est alors possible d'utiliser de petits filets (1 mm de maille), plus à même d'être totalement immergés dans l'effluent à suivre, ce qui permet de déployer les POCIS même sur de très petites canalisations. Les filets n'ont qu'un faible rôle de protection, mais servent au maintien du triplicata dans la masse d'eau. La diminution de la taille peut également être doublée d'un changement de structure afin de limiter le poids des matériaux utilisés. Ainsi, si le nouveau dispositif est suffisamment léger, l'accumulation de flottants va augmenter sa flottabilité, l'ensemble va remonter à la surface et les lingettes accumulées devraient alors se décrocher d'elles même. Enfin, une des méthodes envisagées pour linéariser les cinétiques d'accumulation est de diminuer le rapport surface exposée / masse de phase par rapport à l'outil classique en réduisant la surface exposée par rapport à la quantité de phase accumulatrice, la surface exposée étant corrélée à l'intensité du  $R_s$  (Huckins et al., 2002; Zhang et al., 2008).



	POCIS	MNI-POCIS	POCIS-T <sup>+</sup>	POCIS-T <sup>-</sup>
Taille dispositif (cm)	10 $\emptyset$	3,5 $\emptyset$	3x4	3x4
S (cm <sup>2</sup> )	46	9	24	24
Masse (g)	200	8,2	0,55	0,55
m <sub>s</sub> (g)	0,2	0,08	0,2	0,1
Ratio S/m <sub>s</sub> (cm.g <sup>-1</sup> )	229	113	120	240

Figure 99. Schéma des POCIS (a), mini-POCIS (b) et POCIS-T (c) développés dans le cadre du suivi des micropolluants en réseau d'assainissement (S : surface exposée ; m<sub>s</sub> : masse de phase accumulatrice)



Figure 100. Photo des POCIS (1), mini-POCIS (2) et POCIS-T (3)

Les contraintes énoncées ci-dessus ont permis d'envisager 2 nouvelles versions du POCIS dont les schémas de principe sont présentés Figure 99, et les photos Figure 100

- **Les mini-POCIS** : des POCIS miniaturisés possédant des anneaux en PVC, plus légers que l'acier et avec une plus grande quantité de phase par rapport à la surface membranaire exposée (80 mg). Ces dispositifs ont à la base été développés pour permettre le suivi d'eaux souterraines via des piézomètres (Belles, 2012; Cruz, 2015).
- **Les POCIS-Teabag ou POCIS-T** : les anneaux sont retirés, permettant d'alléger considérablement l'outil. La phase est maintenue par thermocollage de la membrane sur elle-même, formant un petit outil rectangulaire de 3x4 cm de côté. La quantité de phase à l'intérieur de ce nouveau dispositif peut être adaptée aux besoins et 2 versions ont été testées : 200 et 100 mg de phase afin d'estimer l'impact du rapport surface exposée / masse de phase sur l'accumulation des analytes. Cette version du POCIS a été spécifiquement développée dans le cadre de ces travaux de thèse (protocole de montage en Annexe 18, page 369).

### III.2. Calibration en laboratoire

Les outils cités précédemment ont été calibrés en parallèle des POCIS classiques dans le cadre d'une calibration en laboratoire dont l'objectif était de comparer les capacités d'accumulation respectives de l'ensemble des outils pour une large gamme de contaminants. C'est une étape préliminaire indispensable à leur utilisation en conditions réelles (détails de protocole dans le chapitre 2). L'expérimentation conduite calibre un total de 84 molécules, comprenant à la fois des pesticides, mais également des médicaments puisque il a été démontré que ces derniers sont des traceurs de rejets urbain (carbamazépine, paracétamol, etc.), représentant par conséquent des données complémentaires essentielles à l'identification des sources en pesticides dans le cadre d'une application en conditions réelles. Ce sont toutefois des molécules possédant des propriétés physicochimiques très différentes des pesticides, qui donneront sûrement lieu à des comportements d'accumulation différents (Belles, 2012), et nécessitent donc d'être calibrées pour chacun

des dispositifs testés. De même, il était nécessaire de disposer d'une plus large gamme de polarité en ce qui concerne les molécules calibrées afin de renseigner davantage de comportements pour l'ensemble des dispositifs testés, c'est pourquoi des pesticides moins hydrophiles ont été testés (détails dans le chapitre 2).

### **III.2.1. Phase dissoute**

Les paramètres d'exposition ont été maintenus constants au cours de cette calibration et entre les différents aquariums en termes de débit de solution de contamination ( $12,6 \pm 1,1 \text{ mL.j}^{-1}$ ), d'apport en eau ( $11,5 \pm 1,2 \text{ L.j}^{-1}$ ), de température ( $12,8 \pm 0,7^\circ\text{C}$ ), de pH ( $8,5 \pm 0,1$ ), ou de conductivité ( $411 \pm 1 \mu\text{S.cm}^{-1}$ ). Les 84 molécules calibrées ont été quantifiées sur les 17 jours d'exposition et pour l'ensemble des aquariums (données disponibles en annexe). Les concentrations dissoutes sont relativement stables dans chacun des systèmes d'exposition avec généralement moins de 25% de variation par rapport à la concentration moyenne ; les concentrations dissoutes sont proches et peu variables entre les 4 milieux d'exposition. Toutefois 27 substances présentent des variations de concentrations supérieures à 25% entre les différents aquariums au cours de la calibration (Tableau 35). De façon générale, plus le log D de la molécule est élevé au pH de travail, plus des variations importantes entre les différents aquariums sont observées comme c'est le cas pour la lambda-cyhalothrine (75% de variation -  $\log D=5,7$ ) ou le tau-fluvalinate (78%, de variation -  $\log D=7$ ) ; cela est vraisemblablement dû à la moins bonne solubilité de ces substances qui est respectivement de  $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$  et de  $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$  pour ces deux molécules contre  $8 \text{ mg.L}^{-1}$  pour la carbendazime (9% de variation -  $\log D=1,8$ ), plus polaire (Lewis et al., 2016). Toutefois, des substances très polaires telles que la lamivudine ou l'abacavir présentent également des variations de concentration, respectivement de 24 et 53% sur l'ensemble des aquariums.

Ces variations semblent principalement se produire au démarrage de la calibration lors de l'immersion des POCIS : l'accumulation dans les outils serait tellement importante que la concentration dissoute chuterait malgré un renouvellement continu de 50% par jour de la contamination, et malgré le faible nombre d'outils immergés en parallèle (2 triplicatas, soit 6 POCIS) en accord avec les recommandations de Booi et al. (2007). Toutefois cette méthode pourrait ne pas permettre la prise en compte de la capacité des membranes à également accumuler des composés, notamment en ce qui concerne les substances les plus hydrophobes (Desgranges, 2015; Soulier, 2012; Wund, 2013).

Bien que les membranes n'aient pas été extraites dans le cadre de cette expérimentation pour confirmer cette hypothèse, cela souligne toutefois l'intérêt de veiller à un fort renouvellement du milieu d'exposition afin de maximiser la stabilité des concentrations dissoutes et de générer des données fiables. L'idéal est un renouvellement total à l'échelle de la journée bien que cela soit souvent peu supportable en termes de coûts, notamment dans le cadre de la calibration de nombreuses molécules.

**Tableau 35. Variations des concentrations dissoutes en fonction du logD à pH8, au sein d'un même milieu d'exposition et entre les différents aquariums (blanc : <25% ; clair : >25% ; foncé : >50%)**

COMPOSÉS	LOG D à pH 8	POCIS	mini-POCIS	T-	T+	TOTAL	COMPOSÉS	LOG D à pH 8	POCIS	mini-POCIS	T-	T+	TOTAL
imidaclopride	-3,8						endosulfan	2,6					
sotalol	-2,5						isoproturon	2,6					
aténolol	-2,1						dimétachlore	2,6					
lamivudine	-1,1						flutriafol	2,6					
acébutolol	-1,0						linuron	2,7					
hydroxyatrazine	-0,8						carbamazépine	2,8					
théophylline	-0,8						losartan	2,8					
métoprolol	-0,8						terbutryne	2,9					
ométhoate	-0,6						oxazépam	2,9					
caféine	-0,6						nordiazépam	3,2					
métolachlore OA	-0,5						métolachlore	3,5					
hydroxysimazine	-0,4						acétochlore	3,5					
bisoprolol	-0,4						lorazépam	3,5					
métolachlore ESA	-0,3						alachlore	3,6					
acétochlore ESA	-0,2						fluquinconazole	3,7					
propranolol	0,0						tébuconazole	3,7					
disopyramide	0,3						DMST	3,7					
DMSA	0,3						époiconazole	3,7					
abacavir	0,4						tétraconazole	3,9					
cétirizine	0,8						clopidogrel	4,0					
paracétamol	0,9						diazinon	4,2					
méprobamate	0,9						azoxystrobine	4,2					
bézafrate	1,0						chlorfenvinphos	4,3					
primidone	1,1						propiconazole	4,3					
DIA	1,1						fenvalérate / esfenvalérate	4,4					
dichlorvos	1,4						fipronil	4,5					
hexazinone	1,4						fipronil désulfinyl	4,5					
flazasulfuron	1,4						fipronil sulfone	4,6					
fluoxétine	1,5						trifluraline	4,6					
DEA	1,5						chlorpyriphos éthyle	4,8					
simazine	1,8						trifloxistrobine	4,8					
carbendazime	1,8						difénoconazole A-B	4,9					
terbutylazine déséthyle	1,8						diflufénican	5,1					
spiroxamine	2,1						ritonavir	5,2					
124 DCPU	2,1						cyperméthrine A-D	5,5					
134 DCPU	2,1						cyfluthrine A-D	5,6					
amitriptyline	2,1						fipronil sulfide	5,6					
atrazine	2,2						lambda cyhalothrine	5,7					
1343 DCPMU	2,3						perméthrine A et B	5,7					
chlorotoluron	2,4						acrinathrine	6,5					
terbutylazine	2,5						fenbuconazole	6,6					
névirapine	2,5						taufuvalunate	7,0					
diuron	2,5						bifenthrine	7,0					

### III.2.2. Cinétique d'accumulation

Sur les 84 molécules testées, 10 n'ont pu être calibrées (noté NA), du fait soit d'un défaut d'accumulation dans les POCIS réduisant le nombre de points de la cinétique aux temps finaux (acrinathrine, cyfluthrine, cyperméthrine, fenvalérate/esfenvalérate, lambda-cyhalothrine, perméthrine, ritonavir, et tau-fluvalinate), soit d'une accumulation anarchique dans l'outil (bifenthrine et lamivudine) supposant un équilibre avec la masse d'eau. Des cinétiques présentant un « lag effect » ou qu'un « burst effect » ont été mises en évidence. En classant les molécules comme présenté Figure 101, il est possible de constater que les substances dont le log D à pH 8 est supérieur à 3,5 présentent généralement des « lag effects » ou un défaut d'accumulation (vraisemblablement un « lag effect » de plus grande ampleur). À l'inverse, celles possédant

un log D à pH8 proche ou en dessous de 0 ont tendance à être affectées par des burst effect. Ces observations sont en accord avec la littérature, les « lag-effects » étant induits par une trop forte affinité entre l'analyte et la membrane (Kingston et al., 2000), alors que les burst-effects sont dus à une accumulation maximisée lors des premiers instants de mouillage, conduisant à une cinétique plus rapide dans un premier temps, ou à cause d'une diffusion intra-particulaires (Belles, 2012; Belles et al., 2014a).

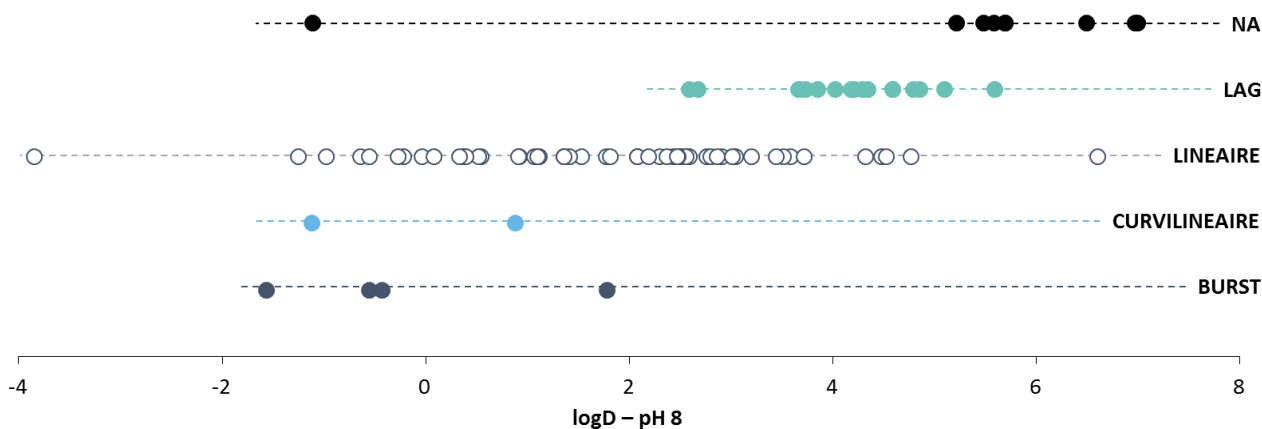


Figure 101. Comportement des cinétiques d'accumulation dans le POCIS en fonction du log D à pH 8 des composés calibrés

Le changement de structure influence peu la cinétique d'accumulation notamment en ce qui concerne les lag effects ou les burst effects qui touchent respectivement 16, 19, 18, 20 molécules et 9, 5, 14, 9 molécules pour les POCIS, mini-POCIS, POCIS T<sup>-</sup> et POCIS T<sup>+</sup>. Les mini-POCIS présentent toutefois davantage de cinétiques linéaires (42) et moins de cinétiques curvilinéaires (1) que les POCIS classiques (respectivement 49 et 3). Les POCIS T présentent en revanche des performances moindres que les dispositifs classiques avec respectivement 40 cinétiques linéaires et 4 cinétiques curvilinéaires pour les POCIS T<sup>-</sup> contre respectivement 44 et 3 pour les POCIS T<sup>+</sup>.

La diminution de la quantité de phase accumulatrice est directement en lien avec une diminution des performances analytiques des systèmes d'échantillonnage. Ainsi, il apparaît que les POCIS T<sup>-</sup> et mini-POCIS présentent des limites de quantification 2 à 3 fois plus importantes que celles des POCIS classiques et POCIS T<sup>+</sup>. Cet élément peut être un frein à leur utilisation en condition réelles dans le cadre de la recherche d'ultra-traces de contaminants organiques. Il est toutefois important de mettre les limites de quantification en regard de la durée maximale d'exposition qui pourrait compenser ce désavantage.

### III.2.3. Taux d'échantillonnage

Les taux d'échantillonnage modélisés sont récapitulés Tableau 30 (page 259) dans la colonne « Développement d'outils en conditions contrôlées ». Les Rs des POCIS sont du même ordre de grandeur à

un facteur 2-3 près que pour d'autres calibrations en laboratoire (Alvarez et al., 2004; Fauvelle et al., 2012; Li et al., 2010a; Lissalde et al., 2011; Mazzella et al., 2010, 2007), et la variabilité observée pourrait s'expliquer par les différences de protocole expérimentaux appliqués pour la détermination de ces paramètres, ce qui semble attester du bon déroulement de la calibration et d'une certaine robustesse des Rs.

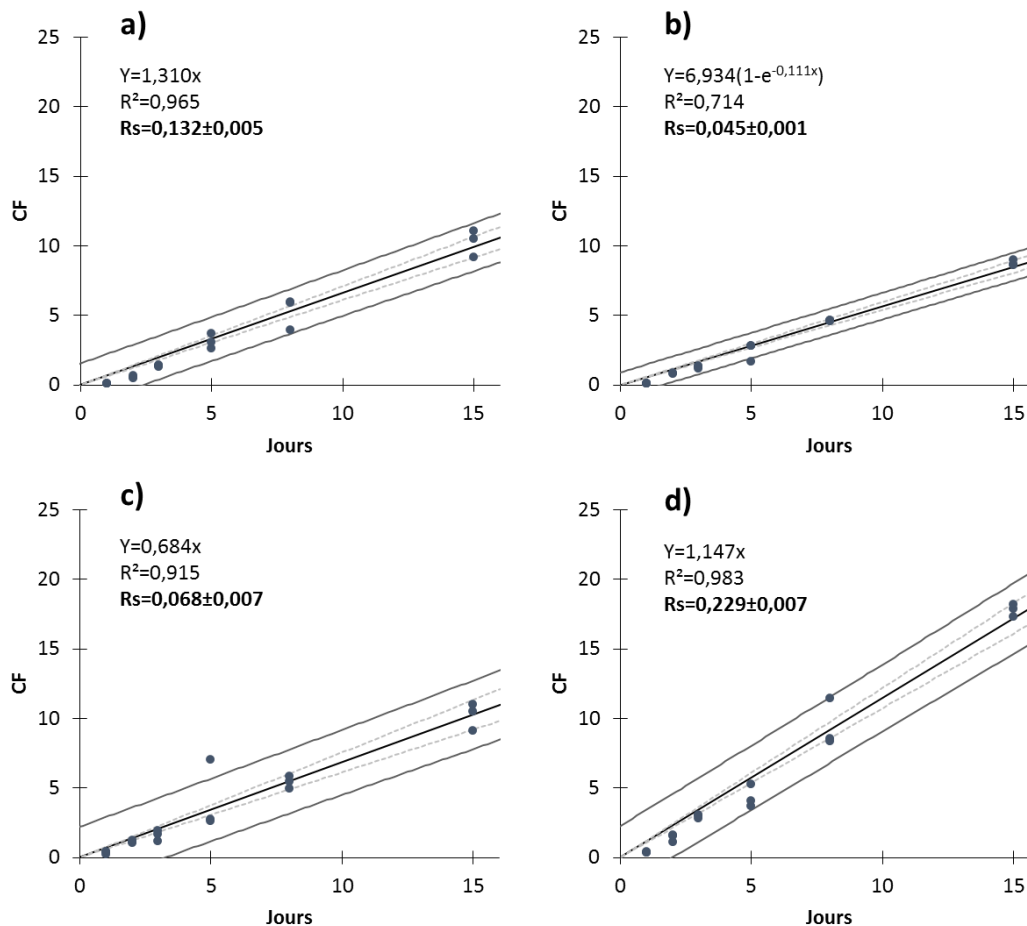


Figure 102. Cinétiques d'accumulation du fipronil dans les différents dispositifs : facteur de concentration CF (L.g<sup>-1</sup>) en fonction du temps d'immersion (a : POCIS ; b : mini-POCIS ; c : POCIS T- ; d : POCIS T+)

Les taux d'échantillonnages diffèrent entre les dispositifs, mais les ordres de grandeur sont proches entre les POCIS et les POCIS T+ ainsi qu'entre les mini-POCIS et les POCIS T- telle que l'illustre la Figure 102 pour le fipronil. Les plus faibles taux d'échantillonnage observés pour les mini-POCIS pourraient être dus à la couche limite (6 mm pour 9 cm<sup>2</sup> exposés), plus importante que pour les POCIS (4 mm pour 46 cm<sup>2</sup> exposés) du fait de l'épaisseur des anneaux, réduisant ainsi la vitesse des échanges (Seethapathy et al., 2008) ; cela pourrait être exacerbé par le plus faible rapport entre surface exposée (9 cm<sup>2</sup> exposés) et quantité de phase accumulatrice (0,08 mg), censé également ralentir la cinétique d'accumulation (Huckins et al., 2002; Zhang et al., 2008). Au contraire, les POCIS-T sont de façon globale plus exposés aux effets du courant de par l'absence de relief à leur surface, ce qui devrait entraîner un amincissement de la couche limite et augmenter les Rs.

Les Rs semblent ici davantage liés à la quantité de phase dans le dispositif qu'au rapport entre surface d'échange et masse de phase accumulatrice, qui aurait davantage rapproché les POCIS des POCIS T- et les mini-POCIS des POCIS T+ (cf. Figure 99) ce qui n'est pas le cas. En effet, en prenant le cas du fipronil en exemple, les mini-POCIS (0,08 g) et les POCIS T- (0,1 g) présentent des Rs respectifs de  $0,045 \pm 0,001 \text{ L.j}^{-1}$  et  $0,068 \pm 0,007 \text{ L.j}^{-1}$ , soit 2 à 5 fois moins que les Rs des POCIS (0,2 g) et POCIS T+ (0,2 g), respectivement de  $0,132 \pm 0,005 \text{ L.j}^{-1}$  et  $0,229 \pm 0,007 \text{ L.j}^{-1}$ . Toutefois aucune corrélation entre masse de phase, surface exposée et rapport surface /masse de phase n'a pu être clairement mise en évidence.

### III.2.4. Calibration des PRC

Dans le cadre de cette calibration, les cinétiques de désorption de 3 PRC ont été modélisées : la DIA-d5, la caféine-13C et le salbutamol-d3 (Tableau 36). L'isoproturon-d6 a été utilisé en tant que traceur de non désorption. Celui-ci possède un  $k_e$  inférieur à 0,01 ce qui confirme le bon déroulement des étapes d'échantillonnage, d'extraction et de quantification. Les taux de désorption des autres PRC sont compris entre 46 et 72% à T15 et sont donc tous exploitables.

Tableau 36. Estimation des  $k_e$  pour chacun des dispositifs

	POCIS		MINI-POCIS		POCIS T-		POCIS T+	
	$r^2$	$k_e$	$r^2$	$k_e$	$r^2$	$k_e$	$r^2$	$k_e$
Caféine 13C	0,77	0,053	0,82	0,026	0,93	0,048	0,52	0,040
DIA-d5	0,86	0,044	0,92	0,033	0,95	0,051	0,76	0,033
Isoproturon-d6	0,12	< 0,01	0,17	< 0,01	0,15	< 0,01	0,03	< 0,01
Salbutamol-d3	0,89	0,047	0,93	0,034	0,90	0,048	0,87	0,041

Les valeurs de  $k_e$  obtenues sont proches entre les différents dispositifs avec une variabilité respective de 16%, 23% et 28% pour la DIA-d5, la caféine-13C et le salbutamol-d3. Les valeurs de  $k_e$  sont du même ordre de grandeur que celles disponibles dans la littérature (Belles, 2012; Mazzella et al., 2010), ce qui semble indiquer que les mécanismes de désorption sont indépendants des conditions expérimentales.

### III.3. Application en STEU

La validation des tendances observées dans le cadre de la calibration des mini-POCIS et des POCIS-T a été réalisée *in-situ* dans les eaux brutes de la STEU de Louis Fargues, au niveau du bassin de décantation. Au vu des résultats précédents, les POCIS T- n'ont pas été testés sur les terrains car présentant des cinétiques très proches de celles des mini-POCIS tant pour les Rs que pour les  $k_e$  des PRC testés ; il ne présentait donc pas d'intérêt supplémentaire par rapport à cette version miniaturisée. En revanche il apparaît que le POCIS T+ est le pendant du POCIS classique en termes de performances, sans toutefois en présenter les inconvénients en termes d'encombrement et de masse, qui font partie des raisons ayant conduites au



développement de ces nouveaux dispositifs ; c'est pourquoi les POCIS-T+ ont été calibrés en conditions réelles dans des effluents urbains. Toutes les données brutes sont disponibles en annexe.

### III.3.1. Phase dissoute

La physico-chimie des eaux brutes a été renseignée sur les 15 jours d'expérimentation. Des fortes précipitations ont été enregistrées au cours de cette période, entraînant des variations de débit de l'effluent ( $154\,845 \pm 31\,586 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ ) du fait de la nature majoritairement unitaire de réseau d'assainissement de la STEU. Ces évènements ont également impacté la physico-chimie des eaux brutes, concernant la température ( $20,0 \pm 2,1^\circ\text{C}$ ), le pH ( $7,6 \pm 0,2$ ) et la conductivité ( $806 \pm 148 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), même si les variations observées sont inférieures à 20%. La température relevée est supérieure à celle de la calibration ce qui est susceptible d'induire des échanges plus importants donc des taux d'échantillonnages plus élevés (Togola et Budzinski, 2007; Li et al., 2010a; Wund, 2013).

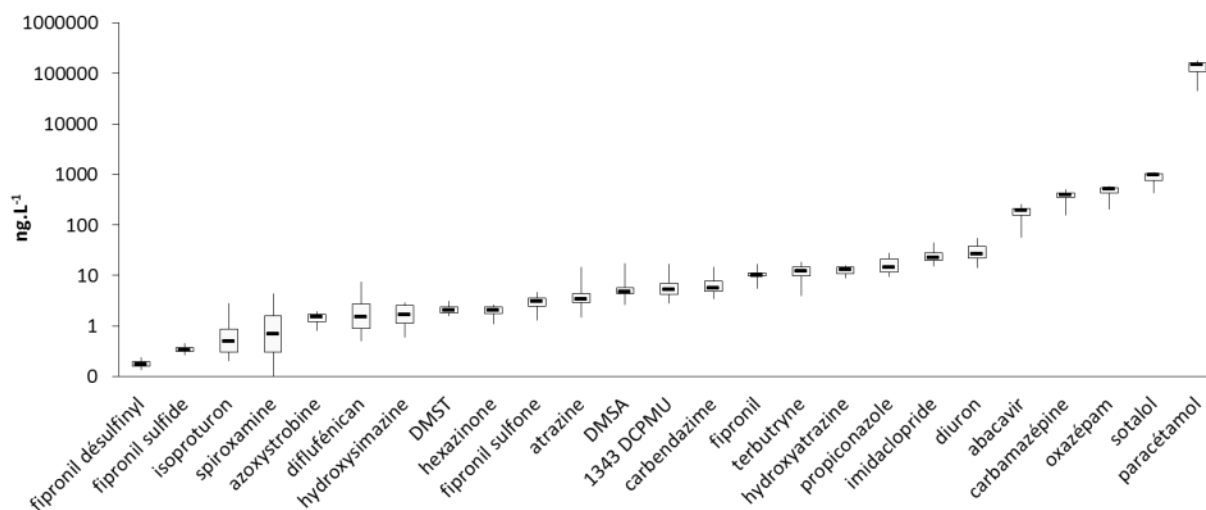


Figure 103. Concentrations en micropolluants dans les eaux brutes de la station de traitement des eaux usées Louis Fargue en entrée de bac de décantation (lorsque la fréquence de quantification est >80% pour sur les 15 jours de calibration)

Sur les 41 substances recherchées dans les eaux brutes, 32 ont été quantifiées au moins une fois. En revanche, seules 25 sont quantifiées plus de 13 fois sur les 15 jours de suivi (fréquence de quantification >86%), condition impérative pour la calibration (1343 DCPMU, abacavir, atrazine, azoxystrobine, carbamazépine, carbendazime, diflufénican, diuron, DMSA, DMST, fipronil, fipronil désulfinylyl, fipronil sulfide, fipronil sulfone, hexazinone, hydroxyatrazine, hydroxysimazine, imidaclopride, isoproturon, oxazépam, paracétamol, propiconazole, sotalol, spiroxamine, terbutryne). Malgré les précipitations, les concentrations dissoutes de 23 substances restent stables (<25% variation). Toutefois, les variations sont supérieures à 25% pour 8 substances (abacavir, carbendazime, diuron, hydroxysimazine, imidaclopride, paracétamol, propiconazole, terbutryne), et supérieures à 50% pour 6 substances (1343 DCPMU, atrazine, diflufénican, DMSA, fipronil sulfide, isoproturon, spiroxamine). Les concentrations relevées sont présentées Figure 103 ci-

dessus. Les médicaments sont les substances présentant les plus fortes concentrations en lien avec leurs usages : au-delà de  $100 \text{ ng.L}^{-1}$ , avec un maximum de  $177\,000 \text{ ng.L}^{-1}$  pour le paracétamol. Les pesticides présentent des concentrations allant de  $0,1 \text{ ng.L}^{-1}$  pour le fipronil désulfinyl à  $30 \text{ ng.L}^{-1}$  pour le diuron.

### III.3.2. Etat des dispositifs

Comme décrit précédemment, les différents POCIS immergés servent de support à la sédimentation de MES du fait de la présence de reliefs à la surface de ces derniers (Figure 104). Les POCIS sont les dispositifs les plus impactés par ces dépôts alors que du fait de l'absence d'aspérité, les POCIS-T semblent moins propices à la sédimentation de MES. Les mini-POCIS présentent un état intermédiaire entre les POCIS et POCIS-T.

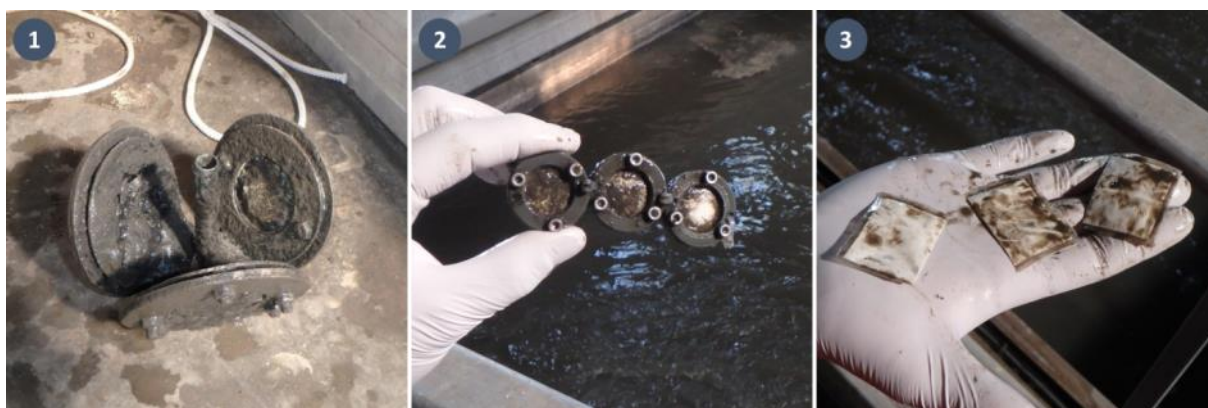


Figure 104. État des différents échantillonneurs passifs après 15 jours d'immersion dans les eaux brutes de la STEU de Lois Fargue (1 : POCIS ; 2 : mini-POCIS ; 3 : POCIS-T)

### III.3.3. Cinétiques d'accumulation

Sur les 41 substances recherchées, seules 9 ne sont jamais détectées (124 DCPU, acétochlore ESA, alachlore, dichlorvos, métolachlore ESA, ométhoate), et 19 sont systématiquement détectées dans les POCIS, et dans plus de 70% des échantillons dissous (abacavir, atrazine, azoxystrobine, carbamazépine, carbendazime, diuron, DMSA, DMST, fipronil, hexazinone, hydroxyatrazine, hydroxysimazine, imidaclopride, isoproturon, oxazépam, paracétamol, propiconazole, sotalol, terbutryne). Le 134 DCPU, la DEA, le fipronil sulfone, le linuron, la simazine et la terbutylazine ont été accumulés uniquement dans les POCIS alors que le fipronil sulfide n'a été échantillonné que pour les mini-POCIS et POCIS-T. Compte tenu des variations de fréquences de quantification entre la phase dissoute et les échantillonneurs passifs, les régressions ont été appliquées aux 19 substances quantifiées à la fois dans la phase dissoute et dans les échantillonneurs passifs.

Les POCIS présentent 10 accumulations curvilinéaires (carbamazépine, carbendazime, diuron, DMSA, DMST, fipronil, isoproturon, paracétamol, propiconazole, terbutryne), contre 12 pour les POCIS T (azoxystrobine, carbendazime, diuron, DMSA, DMST, hydroxyatrazine, imidaclopride, isoproturon,

paracétamol, propiconazole, terbutryne) et seulement 3 pour les mini-POCIS (carbendazime, isoproturon, paracétamol). Cela porte respectivement leur nombre de molécules avec une cinétique d'accumulation linéaire à 9 (abacavir, atrazine, azoxystrobine, hexazinone, hydroxyatrazine, hydroxysimazine, imidaclopride, oxazépam, sotalol), 7 (abacavir, atrazine, carbamazépine, fipronil, hexazinone, hydroxysimazine, oxazépam) et 14 (abacavir, carbamazépine, diuron, DMSA, DMST, fipronil, hexazinone, hydroxyatrazine, hydroxysimazine, imidaclopride, oxazépam, propiconazole, sotalol, terbutryne). L'atrazine et l'azoxystrobine n'ont pas été quantifiés de façon satisfaisante dans les mini-POCIS et ne seront pas calibrées. Les LQ calculables pour les POCIS T et les POCIS classiques sont du même ordre de grandeur, cependant elles sont en moyenne 2,3 fois plus élevées pour les mini-POCIS, ce qui dans ce cas précis est un frein à la détermination des cinétiques d'accumulation de l'atrazine (5,1 ng.g<sup>-1</sup>) et de l'azoxystrobine (2,0 ng.g<sup>-1</sup>) puisque ces molécules ne sont pas quantifiées dans les POCIS avant les T7 (Tableau 37).

**Tableau 37. Concentrations, facteurs de concentrations et détection des molécules aux différents temps de la cinétique pour les POCIS, mini-POCIS et POCIS T dans le cadre de la calibration en effluent de STEU**

	Concentrations à T15			Facteur de concentration à T15			Détection POCIS								Détection mini-POCIS								Détection POCIS T															
	POCIS	mini-POCIS	POCIS T	POCIS	mini-POCIS	POCIS T	0	1	2	3	5	7	15	0	1	2	3	5	7	15	0	1	2	3	5	7	15											
abacavir	581 ± 64	549 ± 67	1277 ± 25	3,3 ± 0,4	3,1 ± 0,4	7,2 ± 0,1																																
atrazine	12,7 ± 0,4	15,3 ± 2,6	37,6 ± 4,2	3,1 ± 0,1	3,7 ± 0,6	9,1 ± 1																																
azoxystrobine	5,6 ± 0,7	4,9 ± 0,8	11,1 ± 1,2	3,9 ± 0,5	3,3 ± 0,6	7,6 ± 0,8																																
carbamazépine	2750 ± 2665	1302 ± 238	3090 ± 96	3,3 ± 0,2	3,5 ± 0,6	8,4 ± 0,3																																
carbendazime	26,3 ± 6,3	26,6 ± 4,2	97,5 ± 19,5	3,9 ± 0,9	3,9 ± 0,6	14,4 ± 2,9																																
diuron	105,9 ± 10,2	117,4 ± 15,5	223,2 ± 25,6	3,6 ± 0,3	4 ± 0,5	7,5 ± 0,9																																
DMSA	27,7 ± 4,4	24,1 ± 3,4	66,9 ± 14,3	6,3 ± 1	5,5 ± 0,8	15,3 ± 3,3																																
DMST	12,5 ± 2	10,9 ± 1,3	28,1 ± 3,5	5,8 ± 0,9	5,1 ± 0,6	13 ± 1,6																																
fipronil	58,4 ± 25,7	37 ± 3	103 ± 1,9	5,8 ± 2,5	3,7 ± 0,3	10,2 ± 0,2																																
hexazinone	7,6 ± 1,6	7,4 ± 1,8	15,9 ± 1,4	3,8 ± 0,8	3,7 ± 0,9	7,9 ± 0,7																																
hydroxyatrazine	35,8 ± 3,4	34,9 ± 5,1	59,9 ± 2,6	3,9 ± 0,4	3,8 ± 0,5	6,4 ± 0,3																																
hydroxysimazine	17,8 ± 4,3	15,5 ± 2,4	17,5 ± 1,4	4,3 ± 1	3,7 ± 0,6	4,2 ± 0,3																																
imidaclopride	88,4 ± 13	82 ± 16,5	206,3 ± 42	3,6 ± 0,5	3,3 ± 0,7	8,4 ± 1,7																																
isoproturon	2,8 ± 0,5	5,2 ± 2,7	8,1 ± 0,7	3,4 ± 0,6	6,2 ± 3,2	9,8 ± 0,8																																
oxazépam	1621 ± 206	1613 ± 262	3259 ± 242	3,5 ± 0,4	3,5 ± 0,6	7,1 ± 0,5																																
paracétamol	35044 ± 21888	23620 ± 2331	10983 ± 1406	0,3 ± 0,2	0,2 ± 0	0,1 ± 0																																
propiconazole	14,4 ± 4	53,3 ± 9,6	26,2 ± 2,5	0,9 ± 0,2	3,2 ± 0,6	1,6 ± 0,1																																
sotalol	2324 ± 276	1867 ± 207	4360 ± 139	2,7 ± 0,3	2,1 ± 0,2	5 ± 0,2																																
terbutryne	80,6 ± 16,4	74,6 ± 7,7	145,2 ± 19,4	6,7 ± 1,4	6,2 ± 0,6	12,1 ± 1,6																																

Les mini-POCIS présentent des concentrations finales (15 jours d'immersion) du même ordre de grandeur que les POCIS, ce qui traduit des quantités accumulées moins importantes en raison de la quantité de phase accumulatrice disponible. En revanche, les POCIS-T présentent des concentrations finales plus importantes d'un facteur 2 bien que la quantité de phase soit la même entre ces dispositifs et les POCIS classiques, ce qui laisse penser que ce dispositif possède de meilleures capacités d'accumulation. L'étude des facteurs de concentration confirme ces hypothèses : les CF sont du même ordre de grandeur entre les POCIS

et mini-POCIS alors que ceux des POCIS-T leur sont en moyenne 2 fois supérieures. Ces observations doivent toutefois être mises en regard de la cinétique d'accumulation dans sa globalité. En effet, les POCIS présentent des cinétiques ayant atteint l'équilibre dans la majorité des cas alors que les cinétiques des mini-POCIS sont la plupart du temps linéaires. Ainsi, alors que le POCIS a atteint les concentrations maximales accumulables, les mini-POCIS disposent de capacités supplémentaires qui auraient pu être mises en évidence par l'étude de cinétiques plus longues (20-30 jours), et qui permettent d'expliquer des concentrations similaires malgré des cinétiques moins rapides. De même, si les POCIS-T présentent des cinétiques tendant vers l'équilibre à l'instar de celles des POCIS, il semblerait qu'elles soient dans un état moins avancé que ces dernières, expliquant par le fait la différence de facteur de concentration observable entre ces deux dispositifs, comme en attestent les  $t_{1/2}$  présentés plus tard Tableau 38 (page 255).

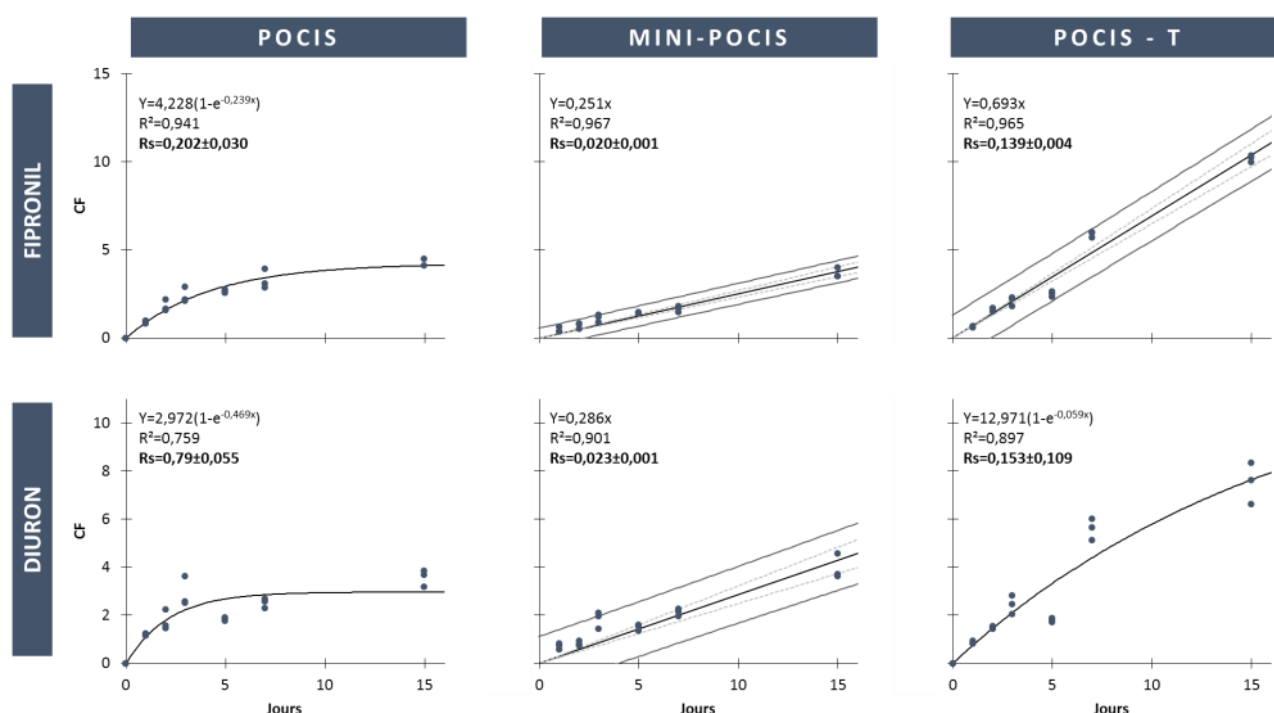


Figure 105. Cinétiques d'accumulation du fipronil et du diuron dans les POCIS, mini-POCIS et POCIS-T : représentation du facteur de concentration (CF) en fonction du temps d'exposition

Il semblerait que le ralentissement de la cinétique dans les mini-POCIS soit suffisamment important pour linéariser les tendances pour 7 molécules par rapport aux POCIS classiques (carbamazépine, diuron, DMSA, DMST, fipronil, propiconazole, terbutryne) sur la période d'échantillonnage (Figure 105). Contrairement à ce qui avait été envisagé pour la précédente calibration en eaux brute (partie II de ce chapitre, page 265), l'atteinte de l'équilibre cinétique ne serait pas dû au colmatage de la membrane en elle-même (Bailly, 2013) puisque les mini-POCIS auraient également être impactés. Si le facteur de concentration du fipronil dans les mini-POCIS à celui des POCIS classiques, la cinétique en revanche n'a pas atteint le  $t_{1/2}$ , ce qui indique une cinétique plus lente comme en atteste le coefficient directeur de la droite, plus de 3 fois plus faible. Les POCIS T permettent également une linéarisation de la cinétique d'accumulation du fipronil, mais

tout en conservant une vitesse d'accumulation proche de celle des outils originaux ; malheureusement la linéarisation de la cinétique n'est totale que pour le fipronil et la carbamazépine sur l'ensemble des 19 molécules calibrées et reste partielle pour les autres substances suivies comme illustré pour le diuron Figure 105. Cela rend le mini-POCIS plus intéressant dans le cadre de suivis sur le long terme.

### **III.3.4. Taux d'échantillonnage**

Comme pour la calibration précédente, les taux d'échantillonnage ont été évalués pour l'ensemble des substances. Ils sont en moyenne 1,5 fois plus importants pour les POCIS-T que pour les POCIS classiques, eux même 4 fois plus importants que ceux des mini-POCIS. Cette observation correspond aux tendances observées en conditions contrôlées.

Comparé à la première calibration *in-situ* en effluent de STEU, les Rs générés pour les POCIS classiques sont variables à un facteur 2 près, exception faite de l'atrazine qui possède un Rs de  $0,015 \text{ L.j}^{-1}$ , plus de huit fois plus faible que pour la première calibration ( $0,128 \text{ L.j}^{-1}$ ). La moitié des taux d'échantillonnages modélisés sont plus faibles que pour la première calibration. Les 7 substances possédant une accumulation plus importante comprennent : la carbendazime, le diuron, le DMSA, le DMST, l'isoproturon, le propiconazole et la terbutryne, soit uniquement des biocides de type agents de protection. Cette différence comportementale n'est pas explicable pour l'heure mais est très probablement en lien avec la nature de l'effluent puisqu'il semblerait que les substances présentant une accumulation curvilinéaire possèdent généralement des Rs plus importants. Cela met en avant une nouvelle fois l'impact des conditions environnementales sur l'accumulation des micropolluants dans le POCIS, et l'importance d'en tenir compte dans le cadre d'un suivi environnemental.

Contrairement à ce qui était attendu, les Rs générés *in-situ* ne sont pas systématiquement inférieurs à ceux calculés en laboratoire comme cela est souvent rapporté dans la littérature (Belles, 2012; Cruz, 2015; Mazzella et al., 2010). En effet, les taux d'échantillonnages de la carbendazime, du DMSA et du DMST sont par exemple systématiquement plus importants en STEU qu'en laboratoire, quel que soit le dispositif considéré. La nature de l'effluent est à prendre en compte puisque les pH de travail sont légèrement différents entre la calibration en laboratoire et celle en STEU ce qui va affecter les logD de certaines molécules. Toutefois aucun lien direct n'a été constaté entre la variation de logD et celle des taux d'échantillonnage.

**Tableau 38. Taux d'échantillonnage estimés en L.j<sup>-1</sup> en lien avec le coefficient de régression, le K<sub>sw</sub> en L.g<sup>-1</sup> et le t<sub>1/2</sub> en j<sup>-1</sup> (vert : cinétique linéaire ; bleu : cinétique curvilinéaire ; ND : non déterminé ; gras : r<sup>2</sup><0,9)**

MOLECULES	POCIS				mini-POCIS				POCIS-T			
	r <sup>2</sup>	Rs	K <sub>sw</sub>	t <sub>1/2</sub>	r <sup>2</sup>	Rs	K <sub>sw</sub>	t <sub>1/2</sub>	r <sup>2</sup>	Rs	K <sub>sw</sub>	t <sub>1/2</sub>
abacavir	0,959	0,050 ± 0,003	-	-	0,967	0,017 ± 0,001	-	-	0,945	0,100 ± 0,004	-	-
atrazine	0,925	0,045 ± 0,003	-	-	ND				0,935	0,118 ± 0,006	-	-
azoxystrobine	0,924	0,058 ± 0,004	-	-	ND				<b>0,868</b>	<b>0,125 ± 0,321</b>	<b>24 ± 24,7</b>	<b>26,7</b>
carbamazépine	<b>0,885</b>	<b>0,148 ± 0,044</b>	<b>3,3 ± 0,3</b>	<b>3,1</b>	0,929	0,02 ± 0,001	-	-	0,945	0,114 ± 0,004	-	-
carbendazime	<b>0,754</b>	<b>0,342 ± 0,056</b>	<b>3,2 ± 0,3</b>	<b>1,3</b>	<b>0,856</b>	<b>0,07 ± 0,017</b>	<b>3,7 ± 0,3</b>	<b>2,9</b>	<b>0,898</b>	<b>0,225 ± 0,380</b>	<b>62,6 ± 80,9</b>	<b>38,5</b>
diflufénican	ND				0,517	0,022 ± 0,003	-	-	<b>0,554</b>	<b>0,060 ± 0,240</b>	<b>3,8 ± 2,4</b>	<b>8,8</b>
diuron	<b>0,759</b>	<b>0,279 ± 0,055</b>	<b>3,1 ± 0,3</b>	<b>1,5</b>	0,901	0,023 ± 0,001	-	-	<b>0,897</b>	<b>0,153 ± 0,109</b>	<b>13 ± 4,1</b>	<b>11,7</b>
DMSA	<b>0,874</b>	<b>0,294 ± 0,041</b>	<b>6,1 ± 0,5</b>	<b>2,9</b>	0,956	0,031 ± 0,001	-	-	<b>0,834</b>	<b>0,354 ± 0,117</b>	<b>23,3 ± 7,5</b>	<b>9,1</b>
DMST	<b>0,809</b>	<b>0,225 ± 0,057</b>	<b>5,7 ± 0,7</b>	<b>3,5</b>	0,941	0,028 ± 0,001	-	-	<b>0,88</b>	<b>0,266 ± 0,128</b>	<b>22,6 ± 8,3</b>	<b>11,7</b>
fipronil	0,941	0,202 ± 0,03	4,2 ± 0,3	2,9	0,967	0,02 ± 0,001	-	-	0,965	0,139 ± 0,004	-	-
hexazinone	<b>0,843</b>	<b>0,058 ± 0,005</b>	-	-	0,91	0,02 ± 0,001	-	-	ND			
hydroxyatrazine	0,904	0,064 ± 0,007	-	-	0,926	0,023 ± 0,002	-	-	<b>0,886</b>	<b>0,201 ± 0,050</b>	<b>7,7 ± 0,9</b>	<b>5,3</b>
hydroxysimazine	<b>0,851</b>	<b>0,060 ± 0,004</b>	-	-	0,938	0,021 ± 0,001	-	-	0,915	0,112 ± 0,005	-	-
imidaclopride	<b>0,761</b>	<b>0,058 ± 0,007</b>	-	-	<b>0,842</b>	<b>0,021 ± 0,002</b>	-	-	<b>0,878</b>	<b>0,065 ± 0,005</b>	-	-
isoproturon	<b>0,695</b>	<b>0,261 ± 0,07</b>	<b>3,0 ± 0,3</b>	<b>1,6</b>	<b>0,583</b>	<b>0,033 ± 1,902</b>	<b>104,5 ± 1736,8</b>	<b>173,3</b>	<b>0,819</b>	<b>0,172 ± 0,138</b>	<b>14,2 ± 5,7</b>	<b>11,5</b>
métolachlore	ND				ND				<b>0,846</b>	<b>0,173 ± 0,188</b>	<b>20,1 ± 11,6</b>	<b>16,1</b>
oxazépam	0,936	0,053 ± 0,004	-	-	0,954	0,019 ± 0,001	-	-	0,956	0,097 ± 0,003	-	-
paracétamol	0,987	0,103 ± 0,025	0,5 ± 0,1	0,7	0,965	0,021 ± 0,022	0,4 ± 0,1	1,1	0,945	0,153 ± 0,058	0,4 ± 0,1	0,4
propiconazole	<b>0,775</b>	<b>0,162 ± 0,066</b>	<b>1,5 ± 0,2</b>	<b>1,3</b>	0,914	0,019 ± 0,001	-	-	<b>0,785</b>	<b>0,118 ± 0,051</b>	<b>1,4 ± 0,1</b>	<b>1,7</b>
sotalol	0,932	0,042 ± 0,003	-	-	0,941	0,013 ± 0,001	-	-	0,91	0,106 ± 0,088	8,1 ± 2,1	10,6
terbutryne	<b>0,678</b>	<b>128,581 ± 0,012</b>	<b>4,8 ± 0,3</b>	<b>0,1</b>	<b>0,88</b>	<b>0,037 ± 0,003</b>	-	-	<b>0,855</b>	<b>0,319 ± 0,074</b>	<b>15,3 ± 2,9</b>	<b>6,7</b>

Il est possible de calculer les t<sub>1/2</sub> de chaque molécule présentant des cinétiques curvilinéaire et de les comparer entre les différents dispositifs étudiés. De façon générale les mini-POCIS permettent d'augmenter la durée d'échantillonnage de la majorité des molécules étudiées au-delà de 15 jours, seuls la carbamazépine (2,9 jours) et le paracétamol (1,1 jour) possèdent de faibles temps d'échantillonnage. Bien que présentant de nombreuses cinétiques curvilinéaires, les POCIS-T permettent également d'augmenter les t<sub>1/2</sub> des molécules étudiées d'un facteur 3 (DMSA – 9,1 jours) à 67 (terbutryne – 6,7 jours) comparativement aux POCIS. La durée d'échantillonnage passe ainsi de moins de 3 jours pour les POCIS à environ 7 à 10 jours pour les POCIS-T. Toutefois, le paracétamol et le propiconazole ne restent échantillonnables de façon quantitative que pour de faibles durées d'exposition, respectivement 0,4 et 1,7 jours. Le paracétamol est une molécule très polaire (logD pH8=0,9) connue pour peu interagir avec la phase accumulatrice et présenter rapidement un équilibre (Belles, 2012). En revanche, le propiconazole présentait une cinétique linéaire en laboratoire, quel que soit le dispositif d'échantillonnage employé. Cette molécule ne possède pas de pKa, une ionisation est donc exclue. Il est toutefois possible que la nature même de l'effluent échantillonné puisse interférer

avec les mécanismes d'accumulation du propiconazole, expliquant ainsi l'atteinte rapide de l'équilibre cinétique.

### **III.3.5. Calibration des PRC**

Les PRC ont également été calibrés *in-situ* (caféine-13C, DIA-d5, isoproturon-d6, salbutamol-d3). Les cinétiques sont présentées dans la Figure 106. La caféine-C13 et le salbutamol-d3 présentent des cinétiques atypiques avec de plus grandes quantités à partir de T1 par rapport à T0, puis présentant une désorption progressive, comme cela avait déjà été mis en évidence dans le cadre de la première calibration en STEU de Louis Fargue. Des dilutions successives ont été testées mais n'ont pas permis de lever l'effet matriciel, limitant les PRC disponibles à la seule DIA-d5.

La valeur de  $k_e$  de cette dernière est du même ordre de grandeur que celui de la première calibration en ce qui concerne les POCIS classiques ( $0,038 \text{ j}^{-1}$  contre  $0,044 \text{ j}^{-1}$  initialement), attestant de conditions de désorption proches l'une de l'autre. En revanche, la désorption de l'isoproturon-d6 ( $k_e : 0,022 \text{ j}^{-1}$ ) est moins importante que dans le cadre de la première calibration en effluents urbains de plus d'un facteur 10 ( $k_e : 0,313 \text{ j}^{-1}$ ).

Lors de la calibration en laboratoire (cf. Tableau 36 page 289), les  $k_e$  étaient relativement proches pour la DIA-d5 entre les POCIS ( $0,044 \text{ j}^{-1}$ ), mini-POCIS ( $0,033 \text{ j}^{-1}$ ) et POCIS-T+ ( $0,033 \text{ j}^{-1}$ ). Si le  $k_e$  modélisé pour les POCIS ( $0,038 \text{ j}^{-1}$ ) et les mini-POCIS ( $0,037 \text{ j}^{-1}$ ) en STEU est effectivement du même ordre de grandeur que pour la calibration en laboratoire, il semblerait que celui des POCIS-T soit près de 3 fois plus important ( $0,097 \text{ j}^{-1}$ ). Cette différence ne peut être en lien avec la nature de l'effluent puisque cela aurait alors entraîné des comportements similaires pour les 2 autres dispositifs calibrés. Il est alors possible de considérer que cette différence soit en lien avec les modifications structurales de l'outil : les turbulences de l'effluent aient permis un amincissement plus important de la couche limite par rapport aux POCIS et mini-POCIS du fait de l'épaisseur de leurs anneaux. Cela impliquerait que les phénomènes de désorption soient également en lien avec le débit tel que cela a pu être démontré dans le cas de calibrations en laboratoire, mettant en évidence des désorption plus importantes en conditions turbulentes que lorsque le milieu d'exposition est turbulent (Belles, 2012).

Cela met en évidence des différences de comportement des PRC, qu'il sera nécessaire d'étudier plus en détails dans la perspective d'une utilisation à large échelle de ces outils

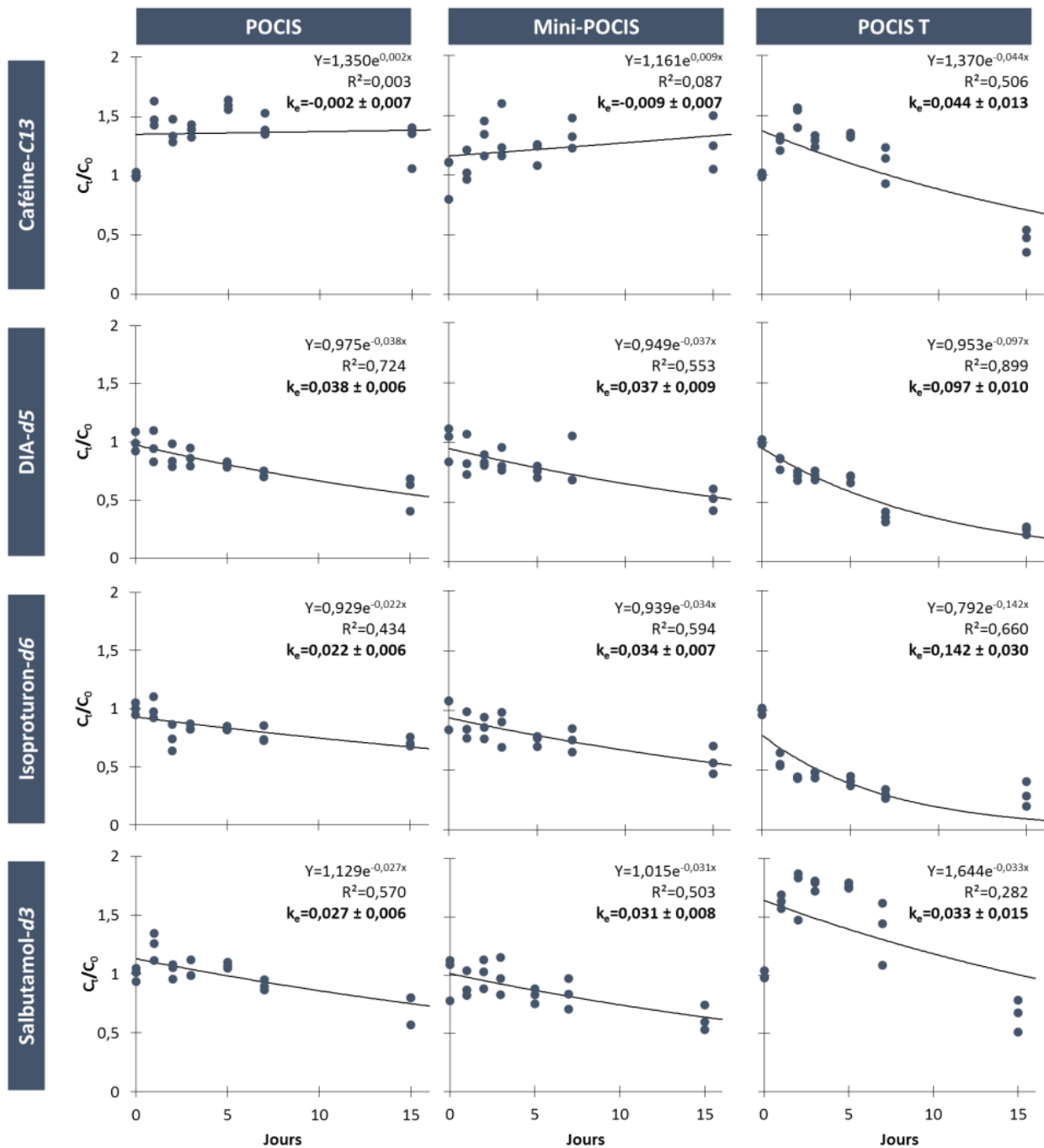


Figure 106. Désorption des PRC et k<sub>e</sub> associés pour chacun des échantillonneurs par représentation du rapport de concentration en fonction du temps d'exposition (Ct/C0 : rapport de concentration entre t et t0)

### III.4. Validation en réseau d'assainissement

#### III.4.1. Faiblesses structurales :

La validation des paramètres estimés en STEU a été réalisé *in-situ* dans un réseau d'assainissement de grande taille capable d'accueillir l'ensemble des dispositifs en simultanément. Cette étape est nécessaire afin de sélectionner un échantillonneur qui pourra par la suite être testé dans des conditions plus contraignantes (petit diamètre de section, faible débit, etc.). Au cours de cette expérimentation 2 mini-POCIS T15 ainsi que



7 POCIS-T (T15, T7 et 2 T4) ont été retrouvés éventrés. Il semblerait que cela soit dû à un débit particulièrement important qui aurait abimé les membranes comme cela a pu être rapporté dans la littérature pour les POCIS (Wund, 2013). Cela met en évidence la faible résistance de ces deux types de dispositifs, contrepartie inévitable du remplacement de la cage en acier inoxydable par un filet souple. Alors que la première est à priori en mesure de briser les forts courants, le filet en subit la contrainte et expose directement les échantillonneurs. Le débit maximal est donc un paramètre à considérer pour de futures utilisations de ces outils.

### III.4.2. Estimation des concentrations dissoutes

Les échantillonneurs passifs ont été immergés en continu selon des durées croissantes et récupérés après 4, 7 et 15 jours d'immersion. Des prélèvements ponctuels ont été réalisés au premier temps d'immersion ainsi qu'au temps 1, 2, 3, 4, 7 et 15 afin de caractériser les contaminants dissous et les comparer aux concentrations estimées à l'aide des POCIS.

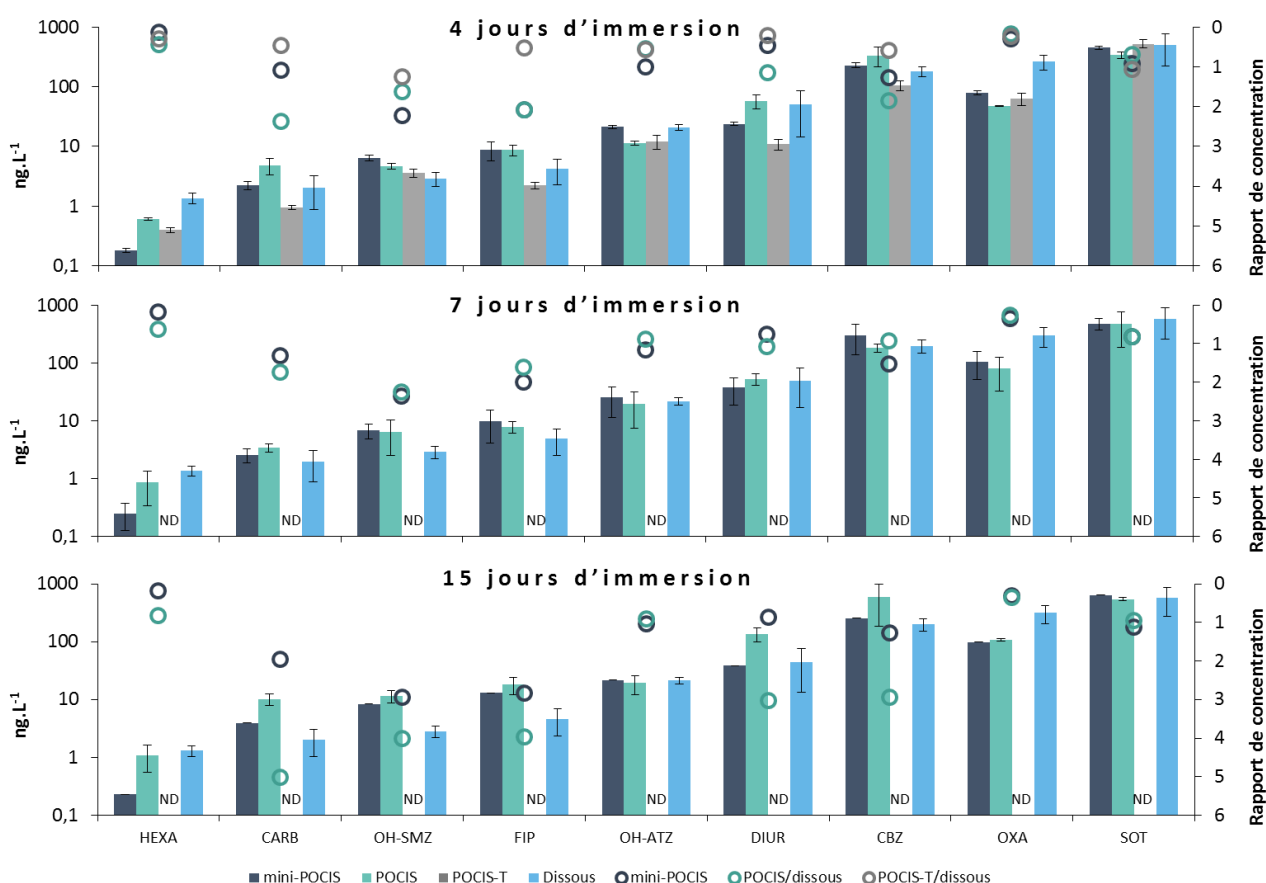


Figure 107. Concentrations dissoutes estimées à partir des mini-POCIS, POCIS, POCIS-T et prélèvements ponctuels pour 4, 7 et 15 jours d'immersion, et rapports de concentrations entre les POCIS et les concentrations dissoutes (ND : absence de données per perte des échantillonneurs)

L'isoproturon-*d6* présente une forte désorption comme dans le cadre des deux calibration en STEU, impliquant vraisemblablement un fort effet matriciel au vu de la nature de l'eau. En raison de défaut de

désorption de la caféine- $^{13}C$  ainsi que du salbutamol- $d_3$  tel que déjà constaté en STEU dans ce chapitre (partie II.3 page 271 et partie III.3.5 page 296), seule la DIA- $d_5$  a été utilisée en tant que PRC. Il apparaît que ce phénomène est le même pour différentes périodes, différents outils et différentes eaux usées, ce qui implique une certaine globalité. La réalisation d'ajouts dosés pour ces échantillons ou l'utilisation d'étalons internes plus adaptés (salbutamol  $^{13}C$ , caféine deutérée, etc.) pourrait permettre de mieux doser ces molécules et potentiellement lever le voile sur les phénomènes observés.

Afin d'éviter l'introduction de biais, les échantillonneurs passifs ont été utilisés à l'équilibre lorsque le temps d'immersion était plus long que le  $t_{1/2}$  déterminé au cours de la calibration en en eaux brutes (cf. Tableau 38). Cela concerne dans les POCIS classiques : la carbamazépine (>3 jours), la carbendazime (>1 jour), le diuron (>2 jours) et le fipronil (>3 jours). L'hydroxyatrazine (>5 jours) et le sotalol (>10 jours) sont considérés comme à l'équilibre dans les POCIS T, alors que seule la carbendazime (>3 jours) est concernée pour les mini-POCIS.

Comparée à la concentration moyenne déterminée par prélèvements ponctuels, l'erreur de quantification est en moyenne plus importante d'un facteur 2,5 dans les échantillonneurs passifs avec une tendance à la surestimation (Figure 107). Le facteur le plus élevé est enregistré pour le fipronil (x2,8), traduisant une incertitude acceptable pour cette expérimentation compte tenu du fait que les réseaux d'assainissement sont très variables au niveau journalier et que la concentration de référence a été obtenue à l'aide d'un échantillonnage ponctuel, ne prenant pas en compte toute cette complexité. Toutefois, il apparaît que les concentrations estimées par les échantillonneurs passifs sont inférieures aux concentrations ponctuelles pour l'hexazinone (facteur 3 à 7) et l'oxazépam (facteur 2 à 5).

Le rapport entre les concentrations dans les échantillonneurs passifs et les concentrations dissoutes estimées par prélèvements ponctuels présente une augmentation pour les POCIS, entre le  $t_4$  et le  $t_{15}$ . Cela est vraisemblablement en lien avec l'estimation des concentrations à l'équilibre pour ce dispositif du fait des cinétiques trop rapides, alors que les prélèvements ponctuels sont représentatifs d'une concentration moyenne au cours des 15 jours d'exposition. Les mini-POCIS en revanche bénéficient d'une cinétique plus lente et présentent des rapports de concentrations plus stables, indiquant que la cinétique n'a a priori pas atteint l'équilibre, et semble confirmer par le fait les données acquises au cours de la calibration en STEU. Le rapport de concentration est toutefois un paramètre à considérer à titre indicatif. En effet, les concentrations dissoutes ont été évaluées à l'aide de 7 prélèvements ponctuels réalisés sur 15 jours systématiquement entre 6h et 11h. Or, les réseaux d'assainissement sont des environnements urbains très variables, intensément sollicités en journée et très peu la nuit. Ainsi, il est possible de négliger des épisodes de contamination ou de dilution de l'effluent dans lequel sont immergés les échantillonneurs, et des prélèvements composites sur 24h auraient permis une meilleure évaluation des concentrations moyennes auxquels les échantillonneurs ont été exposés.

Cette expérimentation confirme l'intérêt que représentent les mini-POCIS pour le remplacement des POCIS en réseaux d'assainissement. Ils sont en effet bien moins encombrants que ces derniers, tout en étant moins fragiles que les POCIS-T qui présentent une fragilité supérieure aux autres dispositifs. Il est cependant nécessaire de tester ces outils dans des réseaux d'assainissement de petite taille afin de valider leur comportement. Cette approche devra tenir compte de la variation de concentration journalière des effluents et devra comporter des prélèvements quotidiens de l'effluent pour analyse. Dans l'idéal cette approche doit être basée sur un échantillonnage moyenné par le débit afin de caractériser au mieux cette masse d'eau très complexe.

- Calibration de l'ensemble des molécules suivies au cours des travaux de la thèse ainsi que des projets Micropolluants Bordeaux Métropole, RESEAU et REGARD.
- Calibration *in-situ* de 28 molécules dans les eaux brutes de la STEU Louis Fargue pour les POCIS, mini-POCIS et POCIS-T.
- Bonne correspondance entre les concentrations dissoutes du réseau d'assainissement et les concentrations estimées par échantillonnage passif de façon générale.
- Les mini-POCIS semblent prometteurs car les profils de cinétiques sont conservés par rapport aux dispositifs classiques tout en diminuant l'encombrement et en augmentant la durée maximale d'immersion.
- La diminution des quantités de phase dans le cadre des mini-POCIS associée à une augmentation des LQ d'un facteur 2-3 peut constituer une limite dans le cadre d'analyses ultra-traces qu'il sera nécessaire de prendre en compte dans le cadre de suivis à grande échelle.
- La complexité de la matrice perturbe la justesse de quantification des PRC, seule la DIA-*d5* semble avoir un comportement acceptable et tel qu'attendu et reste donc exploitable.

## IV. Incidence d'un changement de membranes sur les cinétiques d'accumulation des POCIS

L'accumulation des contaminants au sein des échantillonneurs passifs est dépendante de la structure de ces derniers. Il a été démontré pour le POCIS qu'elle dépend de la diffusion au travers de la couche limite d'eau en surface de l'outil, de la membrane semi-perméable ainsi que de la diffusion au travers de l'eau interstitielle présente entre la phase et la membrane. Les cinétiques d'accumulation ne sont pas toujours linéaires : dans le cas où les analytes ont une forte affinité pour la membrane semi-perméable, il peut y avoir apparition d'un « lag effect » (Harman et al., 2012; Morin et al., 2013). Le changement des membranes pour des matériaux plus hydrophiles pourrait permettre de réduire ces phénomènes. Il est toutefois nécessaire de contrôler que ces changements n'interfèrent pas avec l'accumulation des autres contaminants.

A cette fin, des POCIS classiques ont été calibrés en laboratoire en parallèle de POCIS dont les membranes ont été remplacées par du nylon 0,1  $\mu\text{m}$  (N-0.1) ou du polycarbonate 0,1  $\mu\text{m}$  (PC), plus hydrophiles que les PES. La porosité est également susceptible de modifier la cinétique d'échantillonnage (Belles et al., 2014a; Morrison et Belden, 2016a), c'est pourquoi des membranes en nylon 30  $\mu\text{m}$  (N-30) ont également été testées afin d'être comparées à la fois aux dispositifs classiques, mais également aux POCIS nylon 0,1  $\mu\text{m}$ . La calibration s'est déroulée en laboratoire, en flux continu, afin de renouveler quotidiennement 40% de chaque aquarium d'exposition. Les taux d'échantillonnages de 16 pesticides et 48 médicaments ont été modélisés, en parallèle de la désorption de 8 PRC : aténolol-*d7*, caféine-*C13*, cyanazine, cyromazine, DIA-*d5*, isoproturon-*d6*, salbutamol-*d3* et sotalol-*d7*. L'ensemble des données brutes sont disponibles en annexe.

### IV.1. Cinétiques d'accumulation et $R_s$

La majorité des cinétiques d'accumulation sont linéaires pour les PES, et seules la caféine, l'hydroxysimazine, le paracétamol, la théophylline et la zidovudine présentent une cinétique tendant vers l'équilibre (Tableau 39). Un « lag effect » a toutefois été identifié pour le clopidogrel (3 jours), le nelfinavir (6 jours), le ritonavir (6 jours) et le saquinavir (6 jours). La première calibration en laboratoire avait également mis en évidence une cinétique présentant un « lag-effect » en ce qui concerne le clopidogrel ce qui confirme la bonne répétabilité des expérimentations (le nelfinavir présentait un défaut d'accumulation alors que le ritonavir et le saquinavir n'étaient pas calibrés). Des « lag-effects » sont également rapportés pour ces 4 molécules dans le cadre des travaux de thèse de Y. Aminot (2013) au cours de calibrations réalisées en laboratoire. Les taux d'échantillonnage estimés pour les POCIS PES sont du même ordre de grandeur que ceux disponibles dans la littérature à un facteur 2-3 près (Bailly, 2013; Belles et al., 2014b; Ibrahim et al., 2013a; Morin et al., 2013), des exemples de  $R_s$  sont présentés Tableau 40.

**Tableau 39. Taux d'échantillonnage des POCIS PES, N-0,1, N-30 et PC calibrés en laboratoire (gras :  $r^2 < 0,9$  ; bleu : cinétique curvilinéaire ; vert : cinétique présentant un « lag-effect »)**

	Rs (L.j <sup>-1</sup> )			
	PES	PC	N-0,1	N-30
Abacavir	0,24 ± 0,01	0,36 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,28 ± 0,03
Acide fénofibrique	0,23 ± 0,01	<b>0,33 ± 0,02</b>	0,11 ± 0,01	0,33 ± 0,03
Acébutolol	0,22 ± 0,01	0,32 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,33 ± 0,04
Acétochlore	0,32 ± 0,01	0,50 ± 0,03	0,17 ± 0,01	1,53 ± 0,05
Acétochlore ESA	0,21 ± 0,01	<b>0,28 ± 0,02</b>	0,12 ± 0,01	1,28 ± 0,03
Acétochlore OA	0,11 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,08 ± 0	0,11 ± 0,02
Alprazolam	0,37 ± 0,01	<b>0,46 ± 0,03</b>	0,18 ± 0,01	0,53 ± 0,05
Amitriptyline	0,28 ± 0,01	<b>0,47 ± 0,04</b>	0,19 ± 0,01	1,51 ± 0,02
Aténolol	0,09 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,09 ± 0,01
Atorvastatine	0,18 ± 0,01	0,12 ± 0,01	<b>0,05 ± 0,01</b>	0,08 ± 0,01
Atrazine	0,33 ± 0,01	0,5 ± 0,03	0,16 ± 0,01	0,45 ± 0,04
Azoxystrobine	0,25 ± 0,02	<b>0,44 ± 0,03</b>	<b>0,17 ± 0,01</b>	1,84 ± 0,04
Bézafibrate	0,24 ± 0,01	0,39 ± 0,02	0,14 ± 0,01	0,33 ± 0,04
Bisoprolol	0,22 ± 0,01	<b>0,28 ± 0,02</b>	<b>0,1 ± 0,01</b>	0,34 ± 0,03
Bromazépam	0,33 ± 0,02	<b>0,52 ± 0,04</b>	0,19 ± 0,01	0,5 ± 0,05
Caféine	<b>0,12 ± 0,01</b>	0,51 ± 0,01	<b>0,09 ± 0,01</b>	1,19 ± 0,02
Carbamazépine	0,36 ± 0,02	<b>0,46 ± 0,03</b>	0,16 ± 0,01	0,41 ± 0,05
Carbendazime	0,25 ± 0,01	0,43 ± 0,02	0,16 ± 0,01	0,3 ± 0,03
Cétirizine	0,29 ± 0,01	<b>0,35 ± 0,03</b>	0,14 ± 0,01	0,48 ± 0,05
Clenbutérol	0,32 ± 0,02	<b>0,41 ± 0,03</b>	0,14 ± 0,01	0,37 ± 0,05
Clonazépam	0,48 ± 0,02	<b>0,69 ± 0,05</b>	0,21 ± 0,01	0,65 ± 0,07
Clopidogrel	<b>0,21 ± 0,01</b>	<b>0,63 ± 0,06</b>	0,21 ± 0,01	2,12 ± 0,05
Diazépam	0,36 ± 0,02	<b>0,41 ± 0,03</b>	0,15 ± 0,01	0,5 ± 0,05
Diclofénac	0,3 ± 0,01	0,4 ± 0,02	0,16 ± 0,01	1,1 ± 0,04
Disopyramide	0,32 ± 0,02	<b>0,44 ± 0,03</b>	0,14 ± 0,01	0,4 ± 0,05
Diuron	0,25 ± 0,01	<b>0,48 ± 0,03</b>	0,17 ± 0,01	0,49 ± 0,05
Doxépine	0,26 ± 0,01	<b>0,38 ± 0,03</b>	0,14 ± 0,01	1,53 ± 0,02
Fluoxétine	0,45 ± 0,02	<b>0,72 ± 0,06</b>	0,19 ± 0,01	0,84 ± 0,04
Gemfibrozile	0,29 ± 0,01	0,43 ± 0,03	0,15 ± 0,01	0,42 ± 0,04
Hydroxyatrazine	0,17 ± 0,01	0,25 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,18 ± 0,02
Hydroxysimazine	<b>0,07 ± 0,01</b>	0,32 ± 0	<b>0,06 ± 0,01</b>	1,19 ± 0,01
Ibuprofène	0,22 ± 0,01	0,4 ± 0,02	0,12 ± 0,01	0,26 ± 0,03
Imipramine	0,75 ± 0,03	<b>1,07 ± 0,08</b>	0,42 ± 0,02	2,95 ± 0,06
Indinavir	0,24 ± 0,01	<b>0,38 ± 0,03</b>	<b>0,24 ± 0,03</b>	0,46 ± 0,03
Irgarol	0,24 ± 0,01	<b>0,41 ± 0,03</b>	0,16 ± 0,01	1,27 ± 0,04
Kétoprofène	0,3 ± 0,01	0,49 ± 0,02	0,18 ± 0,01	<b>0,32 ± 0,04</b>
Lorazépam	0,36 ± 0,01	<b>0,56 ± 0,04</b>	0,2 ± 0,01	<b>0,46 ± 0,05</b>
Losartan	0,32 ± 0,01	<b>0,36 ± 0,02</b>	0,13 ± 0,01	<b>2,18 ± 0,04</b>
Méprobamate	0,21 ± 0,01	0,39 ± 0,02	0,12 ± 0,01	<b>0,24 ± 0,03</b>
Métolachlore ESA	0,16 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,1 ± 0,01	<b>0,16 ± 0,02</b>
Métolachlore OA	0,11 ± 0,01	0,16 ± 0	0,08 ± 0,01	<b>0,11 ± 0,01</b>
Métoprolol	0,22 ± 0,01	0,28 ± 0,02	0,09 ± 0,01	<b>0,29 ± 0,03</b>
Naproxène	0,14 ± 0,01	0,25 ± 0,01	0,09 ± 0,01	<b>0,14 ± 0,02</b>
Nelfinavir	<b>0,06 ± 0,01</b>	<b>0,8 ± 0,08</b>	0,22 ± 0,01	0,78 ± 0,04
Névirapine	0,31 ± 0,01	0,45 ± 0,03	0,15 ± 0,01	<b>0,38 ± 0,04</b>
Nordiazépam	0,27 ± 0,01	<b>0,47 ± 0,04</b>	0,15 ± 0,01	<b>0,4 ± 0,04</b>
Oxazépam	0,35 ± 0,01	<b>0,45 ± 0,03</b>	0,16 ± 0,01	<b>0,49 ± 0,05</b>
Paracétamol	<b>0,142 ± 0,015</b>	0,23 ± 0	<b>0,13 ± 0,01</b>	0,36 ± 0,01
Primidone	0,16 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,11 ± 0,01	<b>0,17 ± 0,02</b>
Propiconazole	0,39 ± 0,05	<b>0,51 ± 0,04</b>	<b>0,18 ± 0,01</b>	2,34 ± 0,04
Propranolol	0,28 ± 0,01	<b>0,36 ± 0,03</b>	0,14 ± 0,01	<b>1,44 ± 0,03</b>
Ranitidine	0,24 ± 0,01	0,3 ± 0,02	0,1 ± 0,01	<b>0,13 ± 0,03</b>
Ritonavir	<b>0,12 ± 0,01</b>	<b>0,78 ± 0,07</b>	0,27 ± 0,01	1,92 ± 0,09
Salbutamol	0,07 ± 0	<b>0,28 ± 0,01</b>	0,06 ± 0,01	1,47 ± 0,04
Saquinavir	<b>0,15 ± 0,01</b>	<b>0,83 ± 0,09</b>	0,28 ± 0,01	<b>1,29 ± 0,17</b>
Sildénafil	0,21 ± 0,01	<b>0,43 ± 0,04</b>	0,13 ± 0,01	1,09 ± 0,04
Simazine	0,27 ± 0,01	0,39 ± 0,02	0,15 ± 0,01	<b>0,38 ± 0,05</b>
S-métolachlore	0,32 ± 0,01	<b>0,46 ± 0,03</b>	0,16 ± 0,01	<b>1,43 ± 0,05</b>
Sotalol	0,1 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,07 ± 0,01	<b>0,1 ± 0,01</b>
Terbutaline	0,08 ± 0,01	<b>0,28 ± 0,01</b>	0,06 ± 0,01	0,05 ± 0,01
Théophylline	<b>0,203 ± 0,301</b>	<b>0,38 ± 0,01</b>	0,17 ± 0,01	0,49 ± 0,01
Thiaméthoxame	0,21 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,13 ± 0,01	<b>0,22 ± 0,03</b>
Timolol	0,27 ± 0,01	<b>0,36 ± 0,03</b>	0,12 ± 0,01	<b>0,35 ± 0,04</b>
Zidovudine	<b>0,22 ± 0,01</b>	0,2 ± 0,01	0,12 ± 0,01	<b>0,08 ± 0,01</b>

De même, la comparaison avec la première calibration en laboratoire met en évidence des taux d'échantillonnages proches entre les deux expérimentations à un facteur 2 près, ce qui confirme la relative stabilité de ce paramètre malgré des différences de modalités de calibration (apport de la contamination, renouvellement du milieu d'exposition) ou encore d'agitation du milieu d'exposition (difficile à caractériser dans le cadre d'une agitation par pales rotatives).

**Tableau 40. Exemples de Rs générés dans le cadre de la calibration et comparaison avec la première calibration en laboratoire (cf. partie III.2 page 284), ainsi qu'avec des données disponibles dans la littérature scientifique**

	Aténolol	Atrazine	Carbamazépine	Diuron	Kétoprofène	Lorazépam	Métolachlore	Simazine
POCIS PES	0,09	0,33	0,36	0,25	0,30	0,32	0,32	0,27
POCIS PC	0,14	0,50	0,46	0,48	0,49	0,36	0,46	0,39
POCIS N-0,1	0,07	0,16	0,16	0,17	0,18	0,13	0,16	0,15
POCIS N-30	0,09	0,45	0,41	0,49	0,32	2,18	1,43	0,38
Calibration Labo	0,10	0,18	0,22	0,16	-	0,21	0,18	0,30
Aminot (2013)	0,22	-	0,48	-	-	0,37	-	-
Bailly et al. (2013)	0,10	-	-	-	0,14	-	-	-
Ibrahim et al. (2013a)	-	0,25	-	0,26	-	-	0,27	0,22
Belles et al. (2014a)	-	0,31	0,25	0,30	-	-	-	0,47
Morin et al. (2013)	0,03	0,19	0,19	0,20	0,12	0,21	-	0,47
Wund (2013) – PES	-	0,31	0,19	0,19	-	-	0,36	-
Wund (2013) – N-0,1	-	0,15	0,10	0,12	-	-	0,19	-
Wund (2013) – PC	-	0,34	0,24	0,24	-	-	ND	-

## IV.2. Impact de la nature de la membrane

Pour 53 des molécules testées, le changement de membranes n'a eu pour effet qu'une modification de la vitesse de la cinétique et non pas de sa nature (Tableau 39). Toutefois, le remplacement des membranes PES par des membranes en polycarbonate ou en nylon permet, pour une porosité égale, de linéariser les cinétiques d'accumulation des molécules présentant un « lag-effect » telles que le ritonavir (Figure 108), en accord des études antérieures (Wund, 2013). Les membranes hydrophiles semblent peu accumuler les composés hydrophobes, permettant ainsi de limiter les « lag-effects ». Toutefois il y a actuellement trop peu de recul sur le comportement des substances hydrophiles vis-à-vis de ces nouveaux polymères, et même si les cinétiques observées ne laissent penser qu'à des interactions limitées avec les membranes, il a été démontré que certaines molécules comme le diuron avaient la capacité de s'accumuler dans les membranes (PES) sans que cela n'affecte la cinétique d'accumulation (Desgranges, 2015; Wund, 2013).

D'autres types de comportement sont également observés : l'atorvastatine ( $\log D=2,76$ ) et la terbutaline ( $\log D=-1,08$ ) ont une cinétique curvilinéaire dans les PC et N-0,1 mais pas dans les PES, le bisoprolol ( $\log D=-0,37$ ) et l'indinavir ( $\log D=2,61$ ) présentent une cinétique curvilinéaire uniquement pour les N-0,1 et le propiconazole ( $\log D=4,33$ ) ainsi que le salbutamol ( $\log D=-1,66$ ) tendent vers l'équilibre dans les PC uniquement. Cela met en évidence que les membranes hydrophiles interagissent moins avec certaines molécules, permettant ainsi une accumulation plus rapide de ces dernières dans la phase accumulative, mettant en évidence l'aspect composé-dépendant de ce phénomène pour chacune des membranes employées. En effet, il ne semble pas y avoir de lien particulier entre le  $\log P$  ou le  $\log D$  à pH7 (pH de travail), ce qui confirme que l'hydrophobicité des molécules n'est pas le seul facteur entrant en jeu dans l'établissement du « lag-effect » (Harman et al., 2008a).

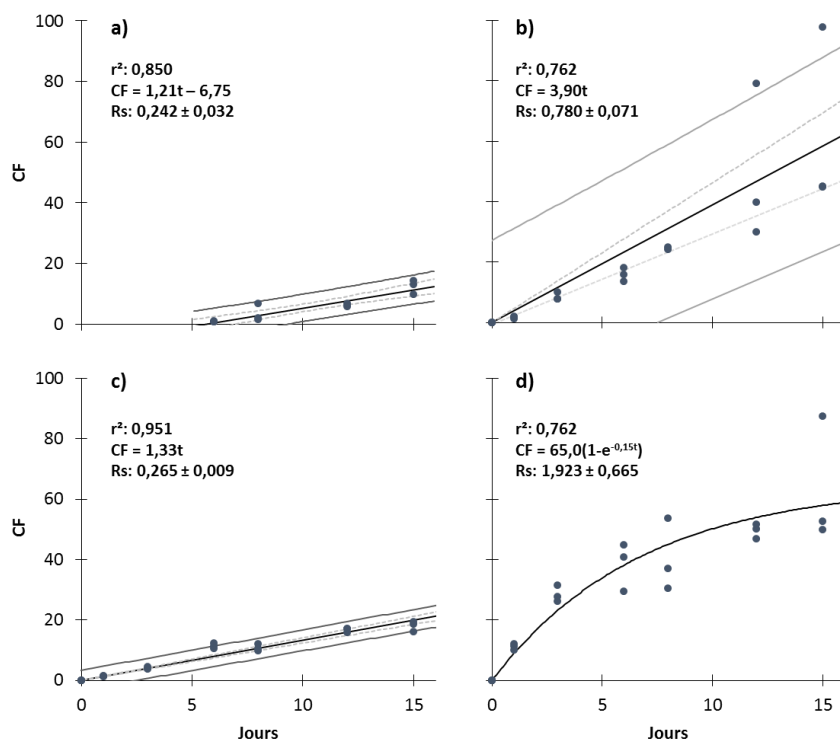


Figure 108. Cinétiques d'accumulation du ritonavir dans les POCIS PES (a), PC (b), N-0.1 (c) et N-30 (d) par représentation du facteur de concentrations CF (L.g<sup>-1</sup>) en fonction du temps (jours)

Les Rs générés sont globalement plus importants pour les PC que pour les PES et que pour les N-0,1 vraisemblablement en lien avec l'hydrophile des membranes. Ils sont cohérents avec ceux générés dans le cadre des travaux de P. Wund (2013) en ce qui concerne les PES et les N-0,1 qui présentent un facteur 2 de différence l'un par rapport à l'autre. En revanche alors que les PC présentaient des Rs du même ordre de grandeur que les PES (Wund, 2013), ils sont ici plus importants d'un facteur 2. Il est possible que des différences dans le protocole de calibration puissent expliquer ce phénomène, ce qui indiquerait tout de même une plus forte sensibilité des PC aux variations de paramètres environnementaux. Il est également à noter que les PC présentent une plus forte dispersion des concentrations d'un même triplicata de POCIS que les PES ou les N-0,1, conformément à ce qui a été mis en évidence dans les travaux de P. Wund. Malgré une linéarisation des cinétiques présentant normalement un « lag-effect » dans les dispositifs classiques, ces deux aspects peuvent représenter un frein au déploiement des PC sur le terrain. De même, les faibles Rs mis en évidence dans les N-0,1 pourraient être une limite à l'échantillonnage de traces de pesticides par rapport aux PES, en raison d'une moins grande propension à accumuler les molécules pour un temps d'immersion équivalent.

Les différences de taux d'échantillonnage entre les types de membranes testées pourraient s'expliquer selon deux aspects : la nature du polymère, et la structure des pores. Les groupements fonctionnels à la surface des membranes peuvent interagir avec les contaminants (Chandramouli et al., 2015) ce qui explique notamment les « lag-effects ». Les membranes en nylon présentent une longue chaîne alkyle

très peu réactive et un groupement cétone lui conférant des propriétés hydrophiles. Les membranes PC et PES présentent toutes les deux des sites aromatiques susceptibles d'interagir avec des groupements hydrophobes (liaisons  $\pi$ ), et la présence de groupements sulfones pour les PES et de groupements cétones dans les PC leur confère une certaine affinité pour les molécules hydrophiles. Toutefois, il y a moins de sites réactionnels sur les PC ce qui leur confère une moins grande réactivité que les PES.

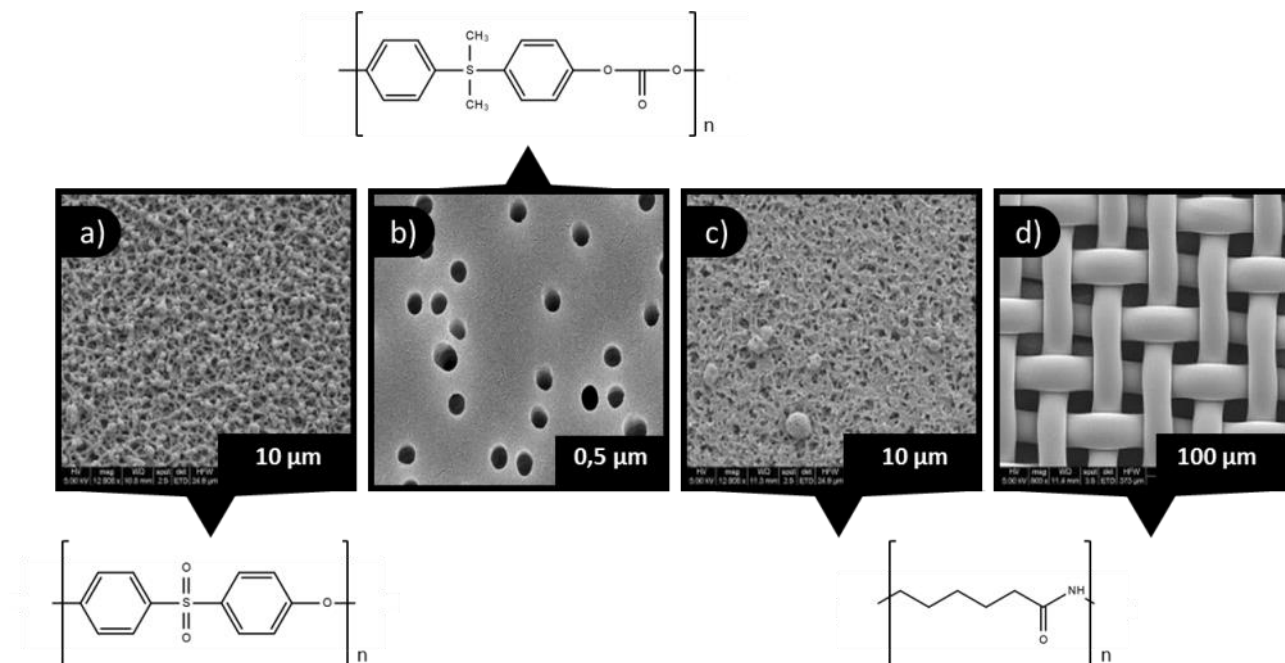


Figure 109. Observation par microscopie à balayage électronique des membranes PES (a), polycarbonate 0,1 (b), nylon 0,1 µm (c) et nylon 30 µm (d). Les images a, c et d proviennent des travaux de thèse de C. Soulier (2012) et l'image b provient des travaux de Patil et al. (2013)

De plus, la nature de la porosité n'est pas la même selon le type de membrane considéré : les PC présentent des pores circulaires et bien définis, alors que la porosité des PES et N-0,1 s'apparente davantage à des réseaux complexes (Figure 109). Ainsi, il semblerait que le passage des molécules soit facilité dans le cadre des PC contrairement aux PES ou aux N-0,1 qui dévoient théoriquement davantage interagir avec les contaminants du fait d'une surface spécifique plus importante. Malgré une interaction théoriquement faible avec les contaminants échantillonnés, les POCIS PC accumuleraient davantage du fait de leur porosité très simple, expliquant alors les  $R_s$  plus importants que pour les autres dispositifs. A l'opposé, les POCIS N-0,1 présentent des membranes à la fois moins susceptibles d'interagir avec les contaminants ainsi qu'une porosité complexe ralentissant la diffusion de ces derniers. La membrane PES présenterait un comportement intermédiaire car susceptible d'interagir avec certains contaminants, associé à une porosité complexe ne favorisant pas leur passage vers la phase accumulatrice.

La nature de la membrane employée influence la cinétique d'accumulation des POCIS. Les membranes en nylon semblent présenter un intérêt pour l'échantillonnage de molécules présentant un « lag-effect » dans



les outils classiques, avec une faible variabilité d'accumulation pour un même triplicata de POCIS contrairement aux PC.

Il convient toutefois de ne pas négliger l'importance de l'épaisseur des membranes testées. En effet, les PES sont les membranes présentant l'épaisseur la plus importante (132  $\mu\text{m}$ ), devant les membranes en polycarbonate (6  $\mu\text{m}$ ) ou en nylon (65-125  $\mu\text{m}$ ). Or, comme la membrane est assimilable à un compartiment, son épaisseur va augmenter les interactions avec les contaminants et limiter le transfert de ces derniers au sein de la phase. Bien qu'il semble exister une relation inversement proportionnelle entre l'épaisseur de la membrane et le taux d'échantillonnage, le recul est actuellement insuffisant pour trancher quant au paramètre influençant majoritairement le transfert des contaminants. Cela nécessiterait l'étude approfondie de membranes de même nature, de même porosité, mais d'épaisseurs différentes.

### IV.3. Impact d'une augmentation de la porosité

Il est possible de comparer les résultats et les cinétiques obtenus entre les N-0,1 et les N-30 afin d'estimer le rôle que peut jouer la porosité sur l'accumulation de contaminants organiques. Aucun « lag-effect » n'a été mis en évidence dans les POCIS-N30, et seuls la fluoxétine et le nelfinavir présentent des cinétiques linéaires, avec des  $R_s$  respectifs de  $0,84 \pm 0,04 \text{ L}\cdot\text{j}^{-1}$  et  $0,78 \pm 0,04 \text{ L}\cdot\text{j}^{-1}$ . Le reste des molécules présente des cinétiques curvilinéaires relativement rapides, avec des  $R_s$  compris entre  $0,36 \pm 0,01 \text{ L}\cdot\text{j}^{-1}$  pour le paracétamol et  $2,95 \pm 0,06$  pour l'imipramine (Tableau 39). L'augmentation de la porosité entraîne une accumulation plus importante des contaminants au sein de la phase accumulatrice, avec toutefois des cinétiques très rapides avec des  $t_{1/2}$  généralement inférieurs à 3 jours dans le cadre de cette étude Figure 110. Les  $t_{1/2}$  couvrent une gamme temporelle restreinte allant de 0,06 jours pour la terbutaline à 7,39 jours pour la fluoxétine, toutefois aucune relation n'a pu être mise en avant entre les  $R_s$  et le  $t_{1/2}$ .

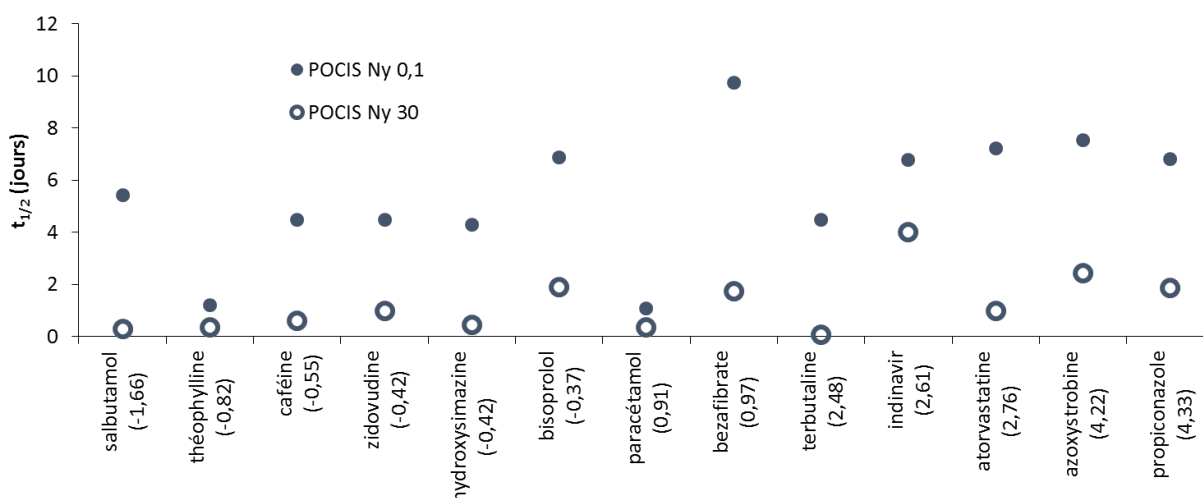


Figure 110. Comparaison des  $t_{1/2}$  des molécules présentant des cinétiques curvilinéaires à la fois dans les POCIS N-0,1 et les POCIS N-30 en fonction du  $\log D$  à pH7

Des échantillonneurs passifs équivalents ont déjà fait l'objet d'études antérieures (Belles et al., 2014a; Morrison et Belden, 2016a) et recensent également des cinétiques très rapides associées à des temps d'exposition courts. De plus les  $R_s$  calculés sont du même ordre de grandeur que ceux mis en évidence dans les travaux de Belles et al. (2014a) à un facteur 2 près. De façon générale, le POCIS peut être considéré comme un outil multicouche constitué par la phase accumulatrice, l'eau interstitielle, la membrane semi-perméable et la couche limite en surface de l'outil (Alvarez et al., 2004; Booij et al., 2007; Kaserzon et al., 2012; Vrana et al., 2001). Le coefficient de transfert de masse global de l'outil correspond à la somme de l'ensemble des transferts individuels de masse de chacune des couches, eux même dépendant à l'épaisseur de la couche considérée ainsi que du coefficient de transfert de l'analyte au sein de celle-ci (cf. Chapitre 1 partie III.3.3.1 – page 102). La modification de la membrane affecte donc le coefficient de transfert de masse global. Une augmentation de la porosité va augmenter le coefficient de diffusion au travers de cette dernière ce qui peut expliquer l'augmentation des  $R_s$  comparé aux N-0,1. De plus, comme discuté précédemment, l'épaisseur de la membrane diffère selon qu'elle soit en PES (132  $\mu\text{m}$ ), en polycarbonate (6  $\mu\text{m}$ ) ou en nylon (de 65 à 125  $\mu\text{m}$ ), et cela va également impacter le coefficient de transfert global.

La comparaison des  $t_{1/2}$  (Figure 110) met en évidence des cinétiques plus rapides d'un facteur 6 en moyenne pour les N-30 par rapport aux N-0,1, mis à part pour le terbutaline qui présente un facteur 78. Contrairement aux N-0,1, les N-30 présentent des maillages davantage que des pores, ce qui augmente le renouvellement de la masse d'eau au contact de la phase et limite la membrane semi-perméable à son seul rôle de piégeage de phase, permettant ainsi aux molécules d'être accumulées plus rapidement. Le paracétamol et la théophylline ne présentent toutefois pas de diminution du temps d'exposition entre les deux types de POCIS ce qui semble indiquer que la membrane en nylon ne restreint pas l'accumulation de ces molécules même à une faible porosité. Le  $t_{1/2}$  était également faible en ce qui concerne les POCIS PES et PC ce qui semble indiquer des molécules très mobiles et peu impactées par la membrane semi-perméable de façon générale. Cela pose un problème pour leur échantillonnage puisque les temps d'immersion ne sont pas suffisamment importants pour permettre un suivi efficace en conditions réelles.

De façon générale les POCIS-N-30 présentent des cinétiques trop courtes pour être appliquées dans le cadre du suivi d'une eau de surface. Toutefois, ce qui est de prime abord un désavantage peut en réalité être d'un grand intérêt dans le cadre de suivi d'eaux souterraines (faiblement renouvelées et peu contaminées) ou dans le cadre du suivi de précipitations avec la nécessité d'échantillonner sur un temps court. En effet, il a été démontré dans le chapitre 3 de ce manuscrit que les précipitations ont un potentiel de lessivage important et peuvent fortement se charger en contaminants organiques, notamment en pesticides, susceptibles d'évoluer au cours du temps tant en termes de profils de contamination qu'en termes de concentrations totales, et présentant des pics de contamination. Les POCIS-N30 permettent le suivi d'un seul évènement en intégrant ces variations et en permettant de calculer des TWAC plus représentatives que

des prélèvements ponctuels ou moyennés dans le temps. De plus les échantillonnage sur le court terme seraient plus représentatifs dans le cadre de scénarios de toxicités d'après Morrison et Belden (2016a).

#### IV.4. Désorption des PRC

Les PRC testés présentent le même type de comportements et des  $k_e$  très proches quels que soient les dispositifs étudiés (Tableau 41). Cela implique que la désorption des PRC n'est pas directement influencée par la nature ou la porosité de la membrane, mais bien par l'affinité entre le PRC et la phase accumulatrice. En effet, même dans le cas où le renouvellement de l'eau est important au contact de la phase (N-30), les  $k_e$  modélisés sont proches de ceux déterminés dans les autres dispositifs ce qui implique que ce paramètre n'est pas induit par un équilibre entre la concentration en PRC de l'eau interstitielle piégée entre les membranes au contact de la phase et la phase elle-même. Ces observations sont en accord avec les observations de la partie I.4 (page 258) sur les divergences de comportement entre PRC et contaminants.

**Tableau 41. Détermination des  $k_e$  des différentes molécules calibrées en tant que PRC pour les POCIS PES, PC, N-0,1 et N-30**

PRC	PES		PC		N-0.1		N-30	
	$r^2$	$k_e$	$r^2$	$k_e$	$r^2$	$k_e$	$r^2$	$k_e$
Atenolol-d7	0,73	0,04 ± 0,01	0,930	0,09 ± 0,01	0,710	0,03 ± 0,01	0,610	0,04 ± 0,01
Cafeine-13C	0,84	0,04 ± 0,01	0,900	0,06 ± 0,01	0,890	0,05 ± 0,01	0,450	0,02 ± 0,01
Cyanazine	0,40	< 0,01	0,000	< 0,01	0,410	< 0,01	0,380	< 0,01
Cyromazine	0,99	0,82 ± 0,08	0,880	1,14 ± 0,43	0,980	0,64 ± 0,06	0,550	0,35 ± 0,13
DIA-d5	0,87	0,07 ± 0,01	0,970	0,13 ± 0,01	0,900	0,06 ± 0,01	0,330	0,04 ± 0,02
Isoproturon-d6	0,02	< 0,01	0,400	< 0,01	0,240	< 0,01	0,000	< 0,01
Salbutamol-d3	0,90	0,10 ± 0,01	0,980	0,20 ± 0,01	0,940	0,07 ± 0,01	0,260	0,05 ± 0,02
Sotalol-d7	0,69	0,04 ± 0,01	0,850	0,07 ± 0,01	0,490	0,03 ± 0,01	0,570	0,04 ± 0,01

Parmi les PRC testés, trois comportements sont identifiés : l'aténolol-d7, la caféine-C13, le salbutamol-d3 et le sotalol-d7 ont une désorption correcte (60% en moyenne), associée à un  $k_e$  de l'ordre de  $0,05 \text{ j}^{-1}$ . Les cinétiques de désorption des PRC dans les POCIS PES sont donnés Figure 111. Les variations de  $k_e$  entre les différents PRC permettent de les associer au cours d'une exposition environnementale afin de pouvoir couvrir davantage de comportements d'accumulation et ainsi avoir une correction plus précise des Rs. La cyanazine se comporte comme l'isoproturon et désorbe peu des différents dispositifs, ce qui en fait un bon témoin de non désorption, permettant de vérifier que les échantillons ont été exposés correctement et qu'ils n'ont pas été impactés au cours de l'extraction et de l'analyse.

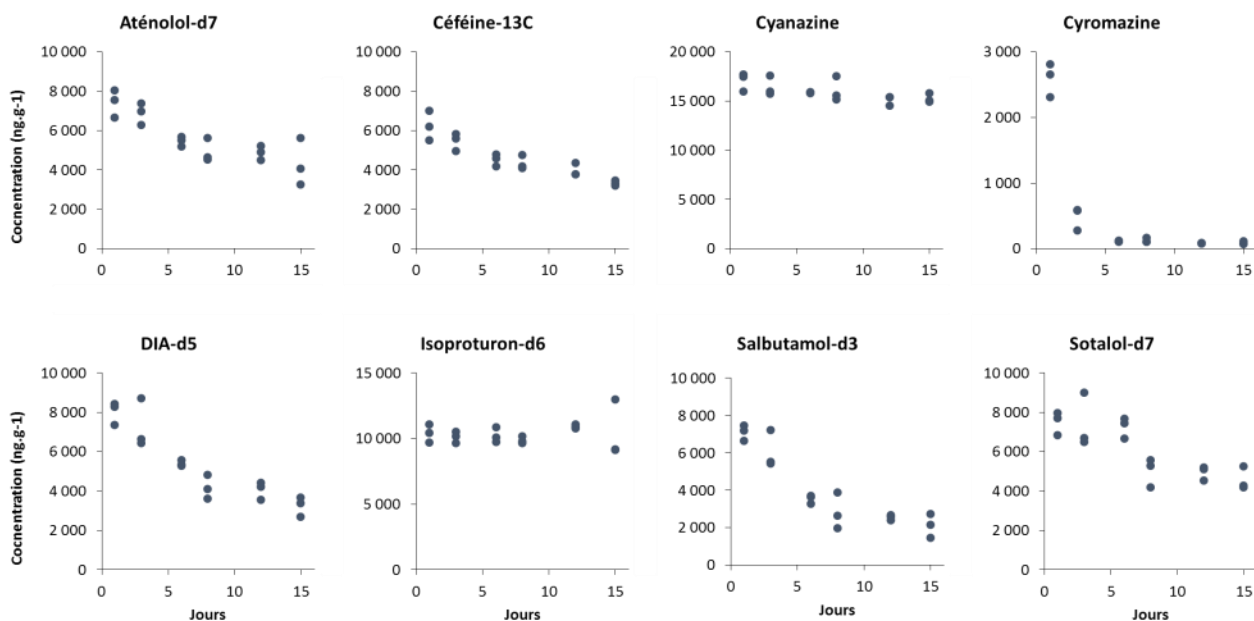


Figure 111. Cinétique de désorption des PRC dans le cadre des POCIS PES

Enfin, la cyromazine possède un  $k_e$  élevé, systématiquement supérieur à  $0,25 \text{ j}^{-1}$ , correspondant à une désorption très rapide. Des cinétiques de désorption rapides ont également été mises en évidence dans d'autres études (Belles et al., 2014b). Cela en fait un PRC idéal pour les suivis à court terme ou en association avec les POCIS N-30 qui présentent des  $t_{1/2}$  généralement de l'ordre de 3 jours et pour lesquels les PRC classique se révéleraient non adaptés du fait de cinétiques trop lentes. Cette molécule pourrait également être un témoin de désorption dans le cadre d'une utilisation plus classique afin de s'assurer que le POCIS a bien été immergé correctement notamment dans le cas de canalisation en réseau urbain pour lesquelles le niveau d'effluent peut varier au cours du temps et où le POCIS peut se retrouver à l'air libre.

- 👤 Les membranes en polycarbonate et en nylon linéarisent les cinétiques d'accumulation en comparaison des PES pour une porosité équivalente et représentent un intérêt dans le cadre de suivis environnementaux.
- 👤 L'augmentation de la porosité accroît les taux d'échantillonnage tout en diminuant le temps maximal d'exposition ; ces membranes sont plus adaptées aux événements courts (précipitations) ou aux suivis d'eaux stagnantes (eaux lacustre, souterraines).
- 👤 Quel est l'impact de l'épaisseur de la membrane par rapport à la nature et la porosité ?
- 👤 Aténolol-d7 et sotalol-d7 identifiés comme de potentiels futurs PRC et la cyanazine comme témoin de non désorption.
- 👤 La cyromazine désorbe très rapidement et présenterait un intérêt dans le cadre d'un couplage avec les POCIS avec des membranes en nylon 30  $\mu\text{m}$ .

## V. Utilisation du POCIS dans le cadre d'un suivi de rivière et intérêts du POCIS

Des POCIS ont été exposés dans la Jalle de Blanquefort afin de valider l'intérêt des POCIS dans le cadre du calcul de flux en conditions réelles. Des POCIS ont été immergés sur plus de 3 mois par périodes d'une dizaine de jours et ont été exploités grâce aux Rs de la calibration *in-situ* de la Jalle.

### V.1.Aspects analytiques

#### V.1.1. Limites de quantification

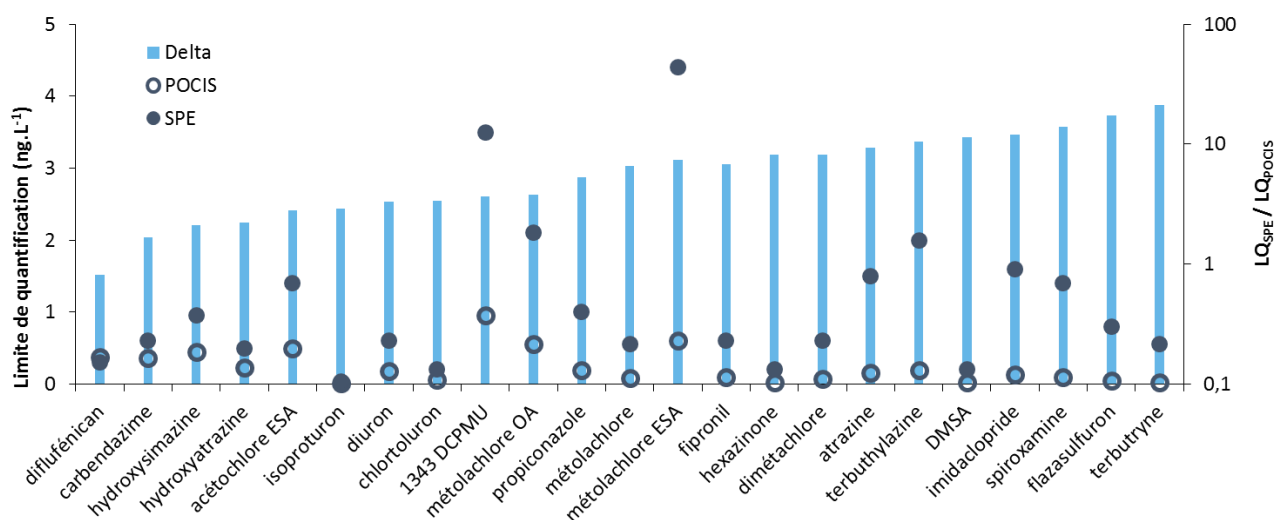


Figure 112. Comparaison des limites de quantification obtenues par SPE et par POCIS

D'un point de vue analytique, les LQ déterminées à partir des POCIS sont généralement plus faibles que celles des protocoles d'extractions plus conventionnels comme la SPE du fait de la capacité de cet outil à accumuler les contaminants au cours du temps. Les limites de quantification considérées ici sont calculées en se plaçant dans les conditions les plus défavorables c'est à dire pour le temps d'immersion le plus court de la série soit 9 jours. L'amélioration de LQ la plus importante concerne la terbutryne passant de 0,56 ng.L<sup>-1</sup> à 0,03 ng.L<sup>-1</sup> (Figure 112). En revanche le diflufenican ne présente pas d'amélioration de la limite de quantification dans les POCIS par rapport au protocole SPE (0,3 ng.L<sup>-1</sup> dans les deux cas). Le facteur moyen d'amélioration est de 6, ce qui est conforme aux données de la littérature scientifique (Poulier et al., 2014; Zhang et al., 2016).

L'abaissement des limites de quantification est importante dans le cadre de suivis environnementaux : le fipronil fait partie des pesticides les plus impactant pour la Jalle de Blanquefort avec une PNEC déterminée à 0,8 ng.L<sup>-1</sup>, mais une limite de quantification très proche de celle-ci (0,6 ng.L<sup>-1</sup>) et qui ne permet pas une prise de recul suffisante quant à la variabilité des concentrations dissoutes vis-à-vis du risque écosystémique. En revanche, l'utilisation des POCIS permet un abaissement de la LQ d'un facteur 6,8 (0,09 ng.L<sup>-1</sup>), permettant de caractériser l'impact potentiel du fipronil avec plus de précision. De plus, les

concentrations moyennes estimées sont plus représentatives des expositions des écosystèmes aux contaminants organiques. Tout cela confirme l'intérêt de l'échantillonnage passif dans le cadre de suivis environnementaux.

### **V.1.2. Utilisation quantitative du POCIS**

La majorité des molécules quantifiées dans la Jalle ont également été calibrées *in-situ*. Le milieu étudié étant le même que celui ayant servi à la calibration, les données de  $R_s$  et de  $k_e$  générées sont plus représentatives des conditions d'immersions que des données obtenues au cours d'expérimentations en laboratoire (Booij et al., 2007). En revanche certains contaminants (diméthachlore et terbuthylazine déséthyle) n'avaient pas pu être calibrés du fait d'une trop faible fréquence de quantification dans le cours d'eau. Il est toutefois possible d'utiliser les  $R_s$  générés en laboratoire présentés Tableau 30 page 259. Les détails de la calibration en laboratoire sont accessibles dans la partie III sur le développement, la calibration et l'application d'échantillonneurs passifs adaptés aux réseaux d'assainissement (page 282). Toutefois les  $R_s$  employés sont plus éloignés des conditions d'exposition et si l'approche ne peut être considérée que comme semi-quantitative pour ces molécules elle permettra néanmoins de renseigner sur les ordres de grandeurs des concentrations dissoutes de ces molécules.

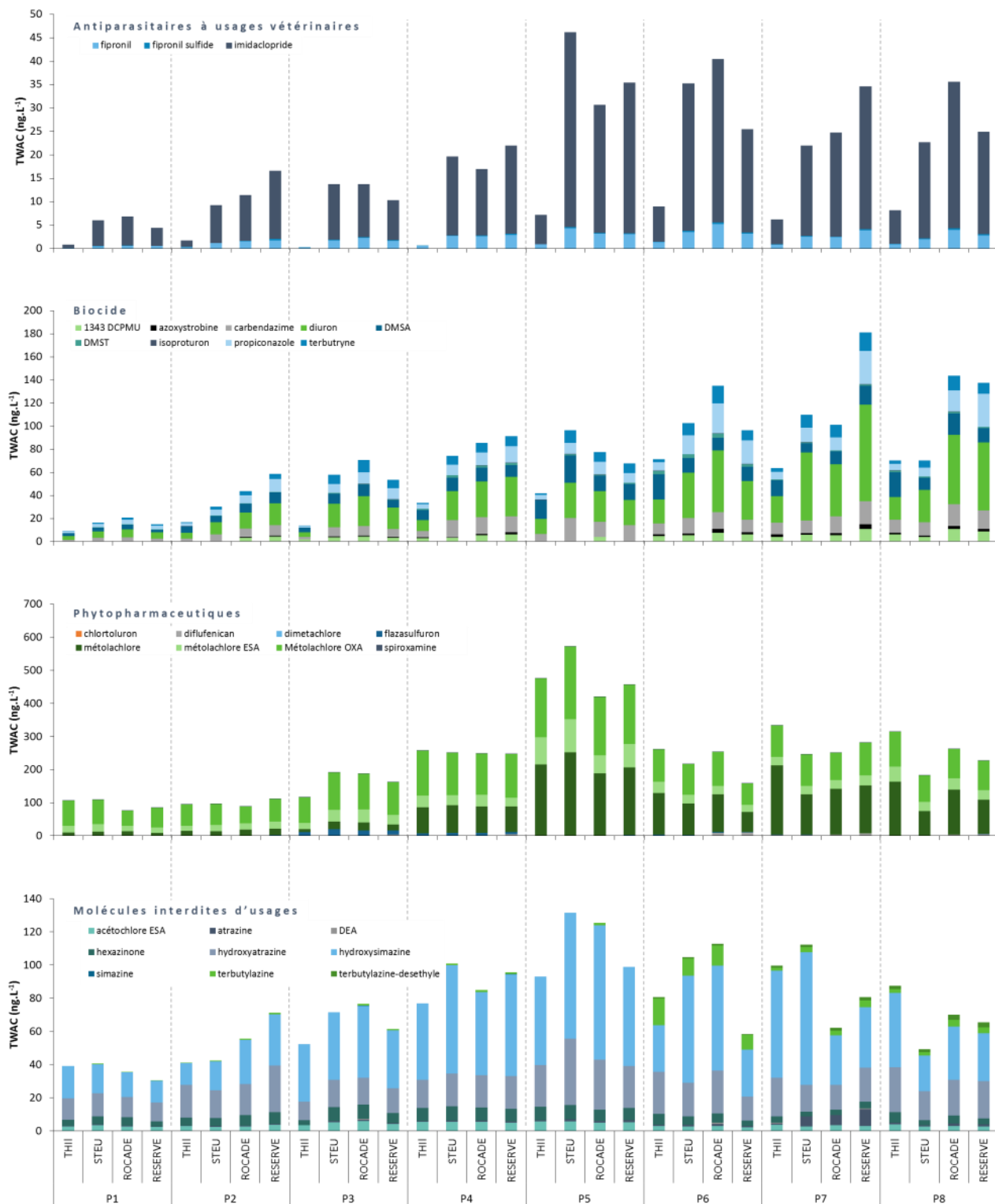
En parallèle, les molécules pour lesquelles la calibration *in-situ* a mis en évidence une cinétique curvilinéaire et possédant des  $t_{1/2}$  inférieurs au temps de déploiement (acétochlore ESA, atrazine, DMST, hydroxysimazine, métolachlore ESA, métolachlore OA, propiconazole), ont été exploitées à l'équilibre. Les résultats obtenus sont alors semi-quantitatifs, et sont davantage représentatifs de la concentration au moment du retrait de l'outil que d'une concentration moyenne.

Le calcul des concentrations moyennes a été effectué en utilisant la caféine- $13C$ , seul PRC présentant des taux de désorption compris entre 20 et 80% pour l'ensemble des sites et périodes d'échantillonnage. La DIA- $d5$  et le salbutamol- $d3$  présentent tous les deux des défauts de désorption sur plusieurs sites et périodes, généralement à cause d'une désorption insuffisante.

## **V.2. Estimation des concentrations dissoutes**

Les concentrations retrouvées sont du même ordre de grandeur que celles déterminées dans la partie 1 de ce document Figure 113. Les concentrations totales fluctuent entre 457 ng.L<sup>-1</sup> (STEU du 04/04/2016 au 15/04/2016) et 1 094 ng.L<sup>-1</sup> (THIL du 27/05/2016 au 06/06/2016), pour une concentration totale moyenne de 755 ± 178 ng.L<sup>-1</sup>. La concentration moyenne minimale est de 0,15 ± 0,11 ng.L<sup>-1</sup> pour le fipronil sulfide, et la concentration moyenne maximale est de 269 ± 59 ng.L<sup>-1</sup> pour le métolachlore OA. Un

focus peut être fait sur le diuron, le fipronil et le métolachlore qui peuvent respectivement être considérés comme de bons traceurs de biocides, usages vétérinaires et phytopharmaceutiques.



Les concentrations en fipronil sont bien suivies par les échantillonneurs passifs dans la mesure où elles résultent principalement des apports par les effluents de STEU (Cruz, 2015) et que les TWAC sont en moyenne de  $0,7 \pm 0,4 \text{ ng.L}^{-1}$  pour THIL,  $2,1 \pm 1,3 \text{ ng.L}^{-1}$  pour STEU,  $2,6 \pm 1,4 \text{ ng.L}^{-1}$  pour ROCADE et  $2,4 \pm 1,1 \text{ ng.L}^{-1}$  pour RESERVE. L'impact de la STEU est visible du fait d'une augmentation moyenne de plus d'un facteur 2 entre le THIL et le site STEU juste en aval du rejet, et d'un facteur 3 pour ROCADE et RESERVE, probablement du fait d'un meilleur mélange de l'effluent avec la masse d'eau. Les concentrations dissoutes en fipronil sont globalement stables au cours de ce suivi ce qui est cohérent avec les observations du chapitre 3.

Il est théoriquement possible d'observer une augmentation des concentrations en fipronil désulfinyl dans le cours d'eau en lien avec l'ensoleillement puisque cette molécule est un photoproduit du fipronil (Gomes et al., 2016; Gunasekara et al., 2007). En revanche dans le cadre de cette étude, une telle corrélation n'a pu être mise en évidence, probablement du fait d'un temps de résidence trop court entre le rejet de la STEU et le site le plus aval (entre 0,8 et 2h selon les conditions de débit), comparés au  $t_{1/2}$  du fipronil estimé à plus de 2h (Bobé et al., 1998). De plus, l'estimation de la photodégradation a été réalisée en eau ultrapure, ce qui ne permet pas de prendre en compte le potentiel effet protecteur de la matière organique dissoute vis-à-vis de la photodégradation du fipronil, susceptible d'augmenter le  $t_{1/2}$  dans une eau naturelle.

Concernant le diuron et le métolachlore, les concentrations estimées par les POCIS sont proches de celles acquises par échantillonnage ponctuel au début du suivi (14/03/16 au 18/04/16 ; cet aspect est détaillé partie V.5 de ce chapitre, page 320). Toutefois, à partir du 25/04/2016 les POCIS estiment des concentrations supérieures. Pour le diuron, elles sont en moyenne 5 fois plus importantes au THIL, 6 fois plus à STEU, 8 fois plus à ROCADE et 6 fois plus à RESERVE. Concernant le métolachlore, les facteurs moyens respectifs pour les différents sites sont 5, 6, 8 et 6. Cette différence de concentrations observées pourrait dépendre des températures environnementales : les comportements d'accumulation des analytes mais également de désorption des PRC fluctuent avec la température (Belles, 2012; Cruz, 2015; Pedelucq, 2016). C'est plus particulièrement le cas pour la caféine- $^{13}\text{C}$  pour laquelle l'impact de la température serait même plus important que celui du débit dans le cadre de suivis environnementaux (Cruz, 2015). Cela pourrait induire des divergences de comportements entre analytes et PRC entraînant une surestimation des concentrations moyennes. Toutefois, la bonne caractérisation du fipronil à l'aide du POCIS semble infirmer cette hypothèse.

Dans le cas du métolachlore ces différences peuvent être expliquées par l'entrée progressive dans la période d'application en maraichage et en maïsiculture s'étendant d'avril à juin. Cette substance est susceptible d'être lessivée par les précipitations ce qui pourrait faire lien entre les concentrations les plus importantes et la période d'importants orages entre le 25/04/2016 et le 06/06/2016 : il y aurait alors une augmentation de concentration (cf. Figure 113) associée à une augmentation du débit du cours d'eau qui



entraînerait un échantillonnage plus important. L'échantillonnage ponctuel n'étant pas assez fréquent, le pic de contamination n'a pu être échantillonné ce qui expliquerait *in-fine* la différence de flux.

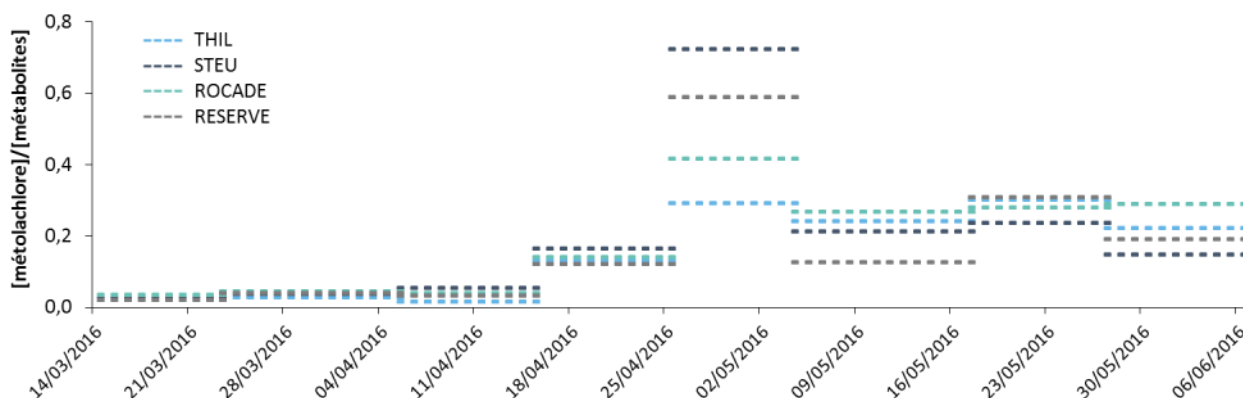


Figure 114. Rapport de concentration entre le métolachlore et ses métabolites les métolachlore-ESA et métolachlore-OA sur les périodes d'échantillonnage

Cette hypothèse se confirme par l'analyse du rapport de concentration entre le métolachlore et ses métabolites présentée Figure 114, une augmentation du rapport étant lié à l'utilisation de la molécule mère (Cruz, 2015; Phillips et al., 1999), cela situerait la période de traitement entre le 25/04/16 et le 04/05/16. En parallèle, les concentrations en métolachlore ESA et métolachlore OA sont stables jusqu'au 04/05/16 à partir de quoi leurs concentrations diminuent légèrement sur l'ensemble des sites. Le métolachlore OA est systématiquement retrouvé à des concentrations plus importantes que le métolachlore ESA d'un facteur 3 en moyenne. Cette constance est en lien avec la biodégradation de la molécule mère dans les sols selon des vies de dégradation parallèles (Barbash, 2013).

Concernant le diuron, il a été démontré précédemment que cette molécule, du fait de son usage biocide, était principalement apportée dans le milieu par lessivage de surfaces traitées. Il est possible comme pour le métolachlore de constater que les concentrations les plus importantes sont renseignées pour les périodes orageuses où le lessivage est le plus important du fait de pluies intenses ne laissant pas le temps aux eaux de ruissellement de s'infiltrer dans les sols. Les rejets d'exutoires pluviaux le long de la Jalle seraient susceptibles d'expliquer les concentrations retrouvées, notamment les écarts constatés entre le THIL et les autres sites (exutoire JHA001) ou entre les sites ROCADE et RESERVE (exutoire EP07), mais également aux rejets de STEU qui sont plus importants en périodes pluviales. La caractérisation de ces différents effluents aurait pu permettre d'approfondir cette piste.

### V.3. Intervalles de confiance

Poulier et al. (2014) proposent une approche d'estimation de l'incertitude des concentrations dissoutes. Cette approche tient compte de la justesse de la mesure (estimée à un facteur 2), de la variabilité sur la mesure (estimée sur des répliques de POCIS exposés *in-situ*), ainsi que d'un facteur de couverture ( $k$ ) (cf.

Équation 21). En utilisant cette approche il a été possible de calculer des intervalles de confiance sur la mesure. L'écart type relatif employé provient de la calibration *in-situ* sur la Jalle de Blanquefort (partie VII.1 de ce chapitre, page 169). Comme Poulter et al. (2014), la justesse basse est fixée à -50% et la justesse haute à +100%. Une valeur de 2 est attribuée au facteur  $k$  afin de couvrir un domaine de représentativité de 95%. Les intervalles de confiance calculés sont supérieurs à ceux estimés par Poulter et al. (2014) d'un facteur 1,5 à 2. Ce facteur peut être expliqué par un ajout tardif des étalons internes au cours du protocole (extrait final, avant l'injection), susceptible d'affecter la justesse de la mesure.

$$\%Justesse_{Bas} - k \times \%RSD \leq U_{POCIS} \leq \%Justesse_{haut} + k \times \%RSD \quad \text{Équation 21}$$

Au contraire, les étalons internes sont introduits dans les échantillons suite à l'élution dans le cadre du suivi de la Jalle de Blanquefort. L'utilisation de l'ensemble des réplicas du suivi du cours d'eau permet de calculer des intervalles de confiance plus précis que les premiers car bénéficiant d'un %RSD plus faible d'un facteur 1,5 à 2. Ces derniers sont proches de ceux générés par Poulter et al. (2014), comme en atteste le Tableau 42, et semble au contraire confirmer la bonne estimation des concentrations dissoutes à un facteur 2 près.

**Tableau 42. Intervalles de confiance (%) des concentrations estimées par les POCIS sur la base des travaux de Poulter et al. (2014) et estimés sur la base des triplicatas de POCIS de la calibration *in-situ* (partie II de ce chapitre, page 265), ainsi que du suivi de la Jalle de Blanquefort**

	Calibration Jalle		Suivi de la Jalle		Poulter et al. (2014)	
	U <sub>POCIS</sub> -min	U <sub>POCIS</sub> -max	U <sub>POCIS</sub> -min	U <sub>POCIS</sub> -max	U <sub>POCIS</sub> -min	U <sub>POCIS</sub> -max
1343 DCPMU	-104	+154	-90	+140		
acétochlore ESA	-102	+152	-81	+131		
atrazine	-92	+142	-84	+134	-68	+118
hydroxyatrazine	-170	+220	-109	+159		
azoxystrobine	-122	+172	-102	+152	-60	+110
carbendazime	-126	+176	-89	+139	-55	+105
chlorotoluron	-94	+144	-94	+144		
diuron	-92	+142	-92	+142	-61	+111
DMSA	-96	+146	-103	+153		
DMST	-82	+132	-92	+142		
fipronil	-76	+126	-90	+140		
fipronil sulfide	-94	+144	-107	+157		
hexazinone	-76	+126	-88	+138		
hydroxysimazine	-150	+200	-88	+138		
imidaclopride	-80	+130	-85	+135	-74	+124
isoproturon	-82	+132	-90	+140		
métolachlore	-76	+126	-89	+139	-68	+118
métolachlore ESA	-98	+148	-88	+138		
métolachlore OXA	-106	+156	-85	+135		
propiconazole	-86	+136	-95	+145		
spiroxamine	-78	+128	-91	+141		
terbutryne	-76	+126	-92	+142		
terbutylazine	-134	+184	-87	+137		

Les intervalles de confiance ainsi définis ne peuvent être directement appliqués à ce même suivi de la Jalle de Blanquefort par souci de cohérence, toutefois ils pourront être utiles dans le cadre de futures campagnes d'échantillonnage sur ce même milieu afin d'estimer une erreur sur les concentrations dissoutes.

## V.4. Identification des sources en pesticides à l'aide des POCIS

### V.4.1. Approche numérique

Les concentrations moyennes sur la période d'échantillonnage sont utilisées afin de calculer des flux moyens journaliers, à l'aide des débits fournis par le LyRE. De façon générale les flux estimés sont cohérents avec ceux calculés dans le chapitre 3 pour la Jalle de Blanquefort. La Figure 115 détaille les flux journaliers en diuron (biocides), fipronil (antiparasitaire vétérinaire) et métolachlore (phytopharmaceutique) estimés par les POCIS, en opposition à ceux estimés par prélèvements ponctuels, pour l'ensemble des sites et sur l'ensemble de la période suivie. Les conditions de prélèvements (température, précipitations, débit du cours d'eau, volumes rejetés par la STEU Cantinolle) y sont également détaillées.

Le fipronil présente des flux faibles et relativement constants sur le site THIL, du même ordre de grandeur que ceux estimés dans le chapitre 3 ( $0,09 \pm 0,07 \text{ g.j}^{-1}$ ). Il est possible d'identifier le rejet de la STEU comme source de fipronil de par la présence de flux 4 fois plus importants en aval de ce dernier par rapport à l'amont, ce qui concorde également avec conclusions du chapitre précédent identifiant les eaux résiduaires comme vecteurs principaux pour les antiparasitaires à usages vétérinaires. De plus, si les flux pour THIL sont relativement constants, il est en revanche possible d'observer une augmentation progressive de ces derniers pour les sites STEU, ROCADE et RESERVE entre le 14/03/16 et le 17/05/16. Cela est très probablement en lien avec l'arrivée du printemps qui est généralement accompagnée par la reprise des traitements vétérinaires, arrêtés durant la période hivernale, et qui augmenteraient les flux rejetés par la STEU dans le cours d'eau.

Les tendances observées pour les concentrations en diuron se confirment avec les calculs des flux : le THIL présente des flux environ deux fois moins importants que les autres sites. Les flux très proches entre les sites STEU, ROCADE et RESERVE, sous-entendent un apport constant en diuron entre ces sites ; comme pour le fipronil, cela indiquerait un apport par la STEU conformément aux conclusions du chapitre 3. Les flux sont relativement stables jusqu'au 25/04/16 malgré un changement de conditions climatiques : les épisodes de lessivage intenses du fait des pluies continues ont épuisé les stocks de diuron, et s'ensuit une période plus sèche ou la molécule peut être renouvelée sur les surfaces urbaines (renouvellement des traitements, peintures, etc.). Ainsi, au cours de la période de fortes précipitations (fin mai), les flux sont plus importants d'un facteur deux au site RESERVE comparé au site ROCADE, mettant en évidence un potentiel rejet en diuron par l'exutoire pluvial EP07 tel que cela l'a été rapporté dans le chapitre 3. Cette augmentation résulte à la fois de débits plus importants en aval du rejet de l'exutoire, mais également de concentrations 2 fois plus fortes dans le cours d'eau. La carbendazime, le propiconazole et la terbutryne présentent les mêmes comportements, en lien avec des usages similaires en tant que produits de protection (matériaux de construction, bois, peintures).

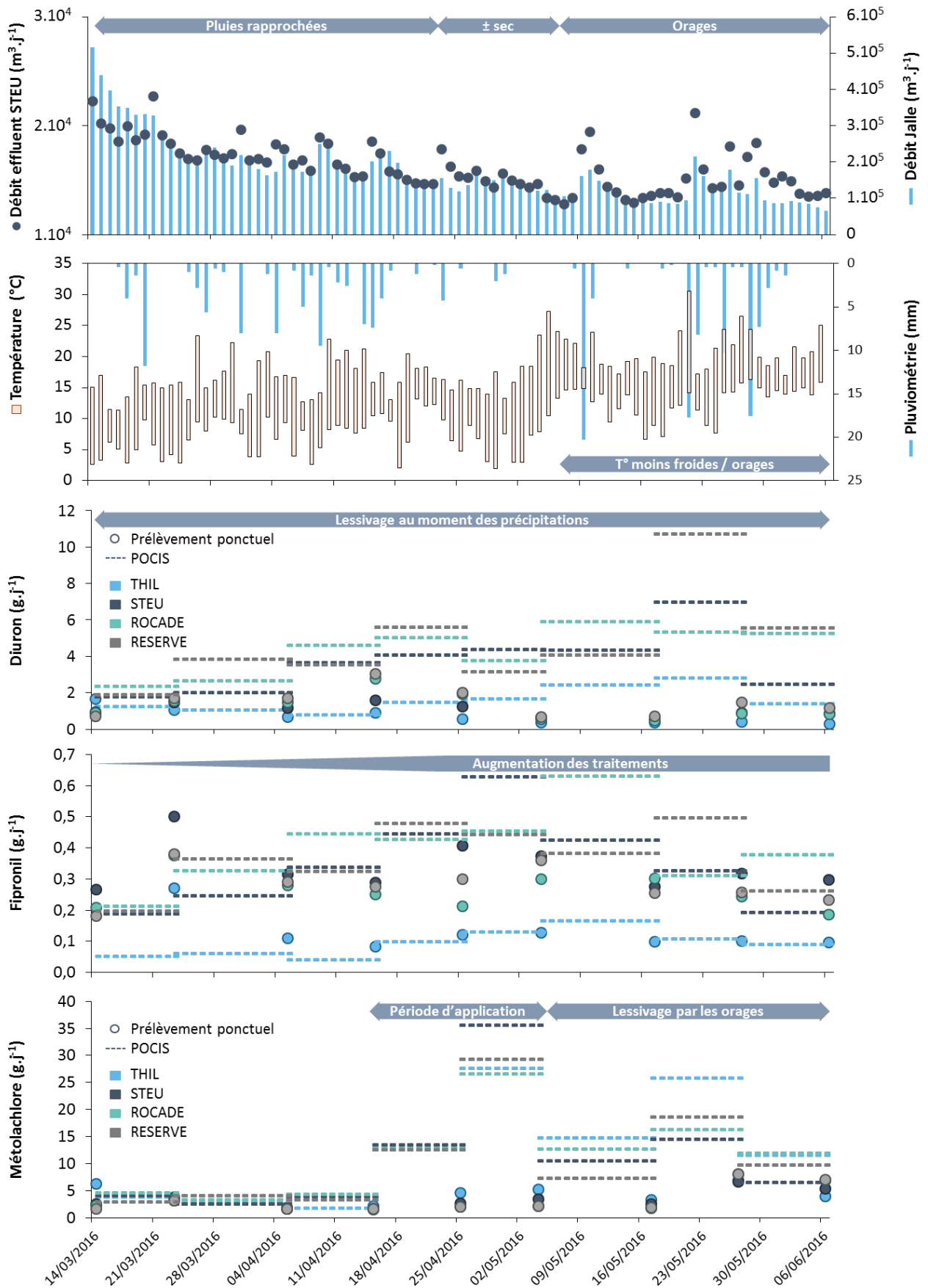


Figure 115. Suivi des flux (g.j<sup>-1</sup>) en diuron, fipronil et métolachlore dans la Jalle de Blanquefort par échantillonnage passif et prélèvement ponctuels, en vis-à-vis de la pluviométrie (mm), de la température (°C), du débit de la Jalle de Blanquefort (m<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>) et du débit de l'effluent de la STEU Cantinolle (m<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>)

Les flux en métolachlore sont relativement stables être les différents sites pour une même période de prélèvement, avec des variations comprises entre 4% et 40% selon la période considérée. Cela confirme l'origine amont du métolachlore par rapport au système étudié puisque aucun apport supplémentaire n'est identifié entre les différents points de prélèvement ; cela fait le lien avec les usages agricoles bordant le cours d'eau (notamment la maïsiculture) plus en amont des sites étudiés. Si les flux sont relativement constants et faibles jusqu'au 15/04/16 ( $3,5 \pm 0,8 \text{ g.j}^{-1}$ ), il est possible de mettre en évidence une augmentation de ces derniers d'un facteur 8 à 10 entre le 15/04/16 et le 04/05/16; cela semble étayer l'hypothèse d'une application agricole sur cette période, la molécule mère étant présente en quantités plus importantes dans les sols, elle serait donc davantage lessivée malgré des épisodes pluvieux moins fréquents et de plus faible amplitude. Une deuxième augmentation est visible entre le 17/05/16 et le 27/05/16. Celle-ci pourrait être en en lien avec un lessivage important des sols agricoles traités du fait des forts orages ( $18,8 \pm 5,0 \text{ g.j}^{-1}$ ).

#### V.4.2. Approche statistique

La classification des différentes substances retrouvées au cours de ce suivi ( $n > 30$ ) à l'aide d'une classification ascendante hiérarchique de Pearson (Figure 116) permet de distinguer 3 groupes : des substances possédant des apports croissants sur la durée du suivi, des substances présentant des flux décroissants sur la durée du suivi et enfin des substances plus fortement présentes après le rejet de la STEU. Les premiers correspondent à des phytopharmaceutiques, ou à leur métabolites, aujourd'hui interdits (isoproturon, hexazinone, hydroxysimazine) ou à des produits de transformation de phytopharmaceutiques encore autorisés (acétochlore ESA, métolachlore ESA et métolachlore OA). Ces substances sont apportées à partir des sols agricoles autour du cours d'eau, et la quantité lessivable diminue avec l'augmentation des précipitations, conduisant à une diminution des flux.

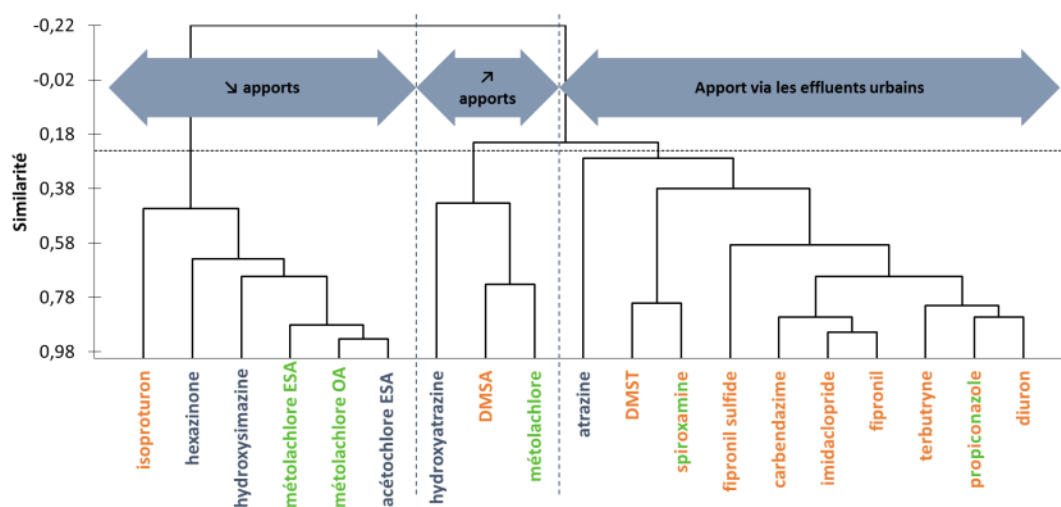


Figure 116. Classification ascendante hiérarchique (Pearson) des flux en pesticides ( $n > 30$ ) selon qu'ils soient interdits (gris), des phytopharmaceutiques (vert), des biocides (orange) ou à usages mixte (vert/orange)

Le second groupe comprend l'hydroxyatrazine (métabolite de l'atrazine anciennement utilisée en agriculture mais interdite en Europe depuis 2003), le DMSA (métabolite du dichlofluanide anciennement utilisé en viticulture et maraichage) et enfin le métolachlore, le second herbicide le plus utilisé sur le territoire. Ces substances sont apportées en plus grande quantité sur la seconde partie du suivi, c'est-à-dire durant la période orageuse. Concernant le métolachlore, comme discuté précédemment, cette plage temporelle correspond également à sa période de traitement ce qui peut expliquer l'augmentation. En revanche l'atrazine et le dichlofluanide sont interdits en tant que phytopharmaceutiques. L'hydroxyatrazine et le DMSA étant plutôt apolaires ( $\log P$  respectifs de 2,7 et 3,2) ils sont normalement peu mobilisables par les précipitations. Il est possible que l'altération de la structure des sols agricoles ait rendu accessibles ces substances jusqu'alors enfouies et piégées, du fait des forts orages ou de possibles labours.

Enfin, le troisième groupe comprend substances majoritairement présentes en plus faibles quantités sur le THIL que sur les autres sites suivis avec une tendance à l'augmentation de l'amont vers l'aval (atrazine, carbendazime, DMST, fipronil, fipronil sulfide, imidaclopride, propiconazole, spiroxamine, terbutryne). Ce groupe contient principalement des substances retrouvées dans les réseaux d'assainissement (carbendazime, fipronil, imidaclopride) ou dans les exutoires pluviaux (diuron, propiconazole, terbutryne). Il est intéressant de noter une forte proximité entre le fipronil et l'imidaclopride, mettant en évidence des usages similaires. De même, le diuron, le propiconazole et le terbutryne (traceur d'eaux pluviales) sont proches du fait de leurs usages communs en tant que biocides de protection.

Bien qu'elle représente de façon intéressante la proximité d'usages entre les différents pesticides suivis, cette approche par ascendance hiérarchique sépare mal les biocides apportés par les STEU des biocides apportés par les exutoires pluviaux. L'ajout de sites d'échantillonnages supplémentaires aurait pu permettre d'échantillonner directement les contaminants présents dans les effluents urbains, ou tout du moins d'encadrer leurs rejets de façon plus rapprochée et avec une meilleure résolution spatiale, introduisant ainsi des variables supplémentaires nécessaires à une hiérarchisation plus fine. De même, un suivi sur une plus longue période aurait pu renseigner davantage de comportements, notamment en ce qui concerne les périodes de traitement ou les usages.

En revanche, toutes les molécules ne sont pas échantillonnables par les POCIS, notamment si la polarité des molécules s'éloigne trop de la fenêtre d'échantillonnage de l'outil ( $1 < \log P < 3$ ). C'est notamment le cas du glyphosate et de l'AMPA, trop hydrophiles pour être retenus par la phase Oasis® HLB, et nécessitant une phase accumulatrice à empreinte moléculaire pour être efficacement accumulés dans les échantillonneurs passifs (Berho et al., 2017).

### V.5. Comparaison avec les échantillonnages ponctuels

Un suivi équivalent réalisé à l'aide de prélèvements quotidiens (composites ou ponctuels) aurait nécessité 84 prélèvements par sites soit un total de 336 échantillons alors que l'ensemble a été couvert par 64 POCIS soit plus de 5 fois moins. Les limites de quantification n'auraient pas été aussi basses ; selon la fréquence de prélèvement, des épisodes ponctuels de contamination auraient pu ne pas être échantillonnés. De plus, cet outil minimise le nombre de méthodologies analytiques appliquées puisque, même dans le cadre de plusieurs filières, l'étape d'extraction reste commune ce qui représente une nouvelle fois un gain de temps non négligeable. Ceci confirme la capacité du POCIS à caractériser efficacement une masse d'eau dans le cadre d'un suivi environnemental, présentant à la fois un gain analytique (intégration de la contamination, augmentation de la durée de suivi, amélioration des LQ) mais également financier (mise en place rapide, utilisation simple, réduction du nombre de déplacements sur site, diminution du nombre d'échantillons). Il assure finalement une meilleure détermination des flux que l'échantillonnage ponctuel basse fréquence, conduisant à une caractérisation plus précise des sources et à leur hiérarchisation.

Il est toutefois nécessaire de rappeler que toutes les molécules ne sont pas efficacement échantillonnées à l'aide du POCIS : la caractérisation des molécules pour lesquelles les cinétiques d'accumulation présentent des lag-effect ou des burst-effect ne peuvent être que semi-quantitatives en raison d'une propension de l'outil à respectivement surestimer et sous-estimer les concentrations moyennes. De même, certaines molécules sortent de la fenêtre d'échantillonnage de l'outil et ne sont pas accumulées dans la phase absorbante. Cela peut être dû à une hydrophilie trop importante (AMPA, glyphosate) ou au contraire à une hydrophobicité trop forte (acrinathrine). Ainsi, la fenêtre d'échantillonnage du POCIS est adaptée à la caractérisation des concentrations moyennes en contaminants organiques polaires ( $0 < \log P < 3$ ), bien que ce paramètre ne soit pas le seul conditionnant l'accumulation des contaminants. Il est toutefois possible de se tourner vers d'autres échantillonneurs plus pertinents, ou de modifier l'outil premier afin de l'adapter à ces molécules récalcitrantes. Le développement d'une phase à empreinte moléculaire, le MIP (Puzio et al., 2014), a par exemple permis de développer une version du POCIS, l'AFFINIMIP®, capable d'échantillonner le glyphosate et l'AMPA (Berho et al., 2017).

Toutefois, les fréquences de quantification estimées à l'aide du POCIS, dans sa fenêtre d'échantillonnage, sont généralement plus importantes que celles obtenues via échantillonnage ponctuel (Poulier et al., 2015, 2014; Zhang et al., 2016). Cela est en accord avec les résultats de la présente étude, qui fait état d'observations similaires (Figure 117). Le POCIS permet de quantifier le chlorotoluron, la DEA ainsi que la simazine, non détectés par prélèvements ponctuels. Toutefois, le diflufenican présente une fréquence de quantification 2 fois moins importante que l'approche ponctuelle, et le fipronil désulfinyl, le fipronil sulfone, le linuron et la trifloxistrobine ne sont jamais détectés à l'aide des POCIS ; cela est probablement dû

à leur Rs plus faibles que pour les autres contaminants (cf. Tableau 30 page 259), ne permettant pas une accumulation suffisante dans l'outil et entraînant des LQ plus importantes.

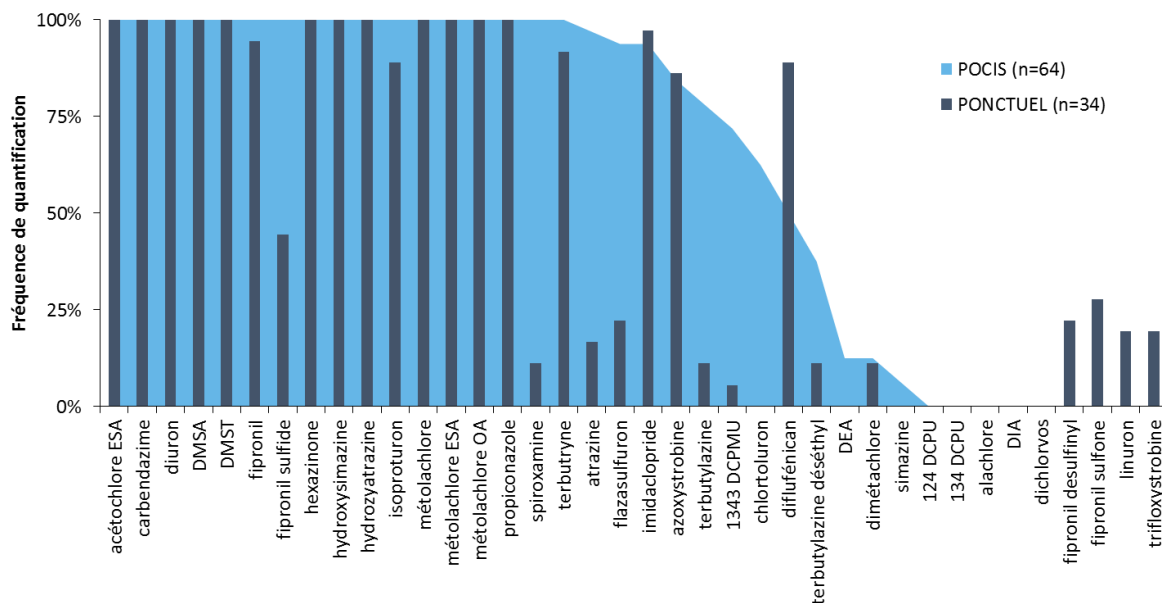


Figure 117. Fréquences de quantification des pesticides recherchés au cours du suivi de la Jalle de Blanquefort pour les prélèvements ponctuels et les POCIS

De plus, le calcul de flux à partir des concentrations estimées par prélèvement ponctuel diffère fortement de ceux déterminés par échantillonnage passif lors des périodes orageuses (Figure 117). Du fait de sa faible résolution, l'échantillonnage ponctuel tel que mis en œuvre dans cette étude, ne permet pas une bonne détermination des concentrations moyennes entre 2 prélèvements pour les substances dont les concentrations fluctuent au cours du temps ; cela concerne notamment le diuron et le propiconazole en lien avec les phénomènes de lessivage, ou encore le métolachlore dont la période de traitement se situe entre 2 prélèvements et met en évidence le lien entre usage (ou application) et les flux en contaminants.

- 👤 Suivi de 38 pesticides en rivière dans la Jalle de Blanquefort par échantillonnage ponctuel et passif.
- 👤 Limites de quantification plus basses pour le POCIS couplé à de meilleures fréquences de quantification.
- 👤 Les flux calculés à l'aide de l'échantillonneur passif sont plus précis et tiennent compte des fluctuations de concentrations (lessivages, dilutions, périodes de traitement), entraînant des différences de l'ordre d'un facteur 2 en comparaison des flux estimés par prélèvement ponctuels.







# Synthèse et perspectives



## Synthèse et perspectives

---

### Identification des sources majoritaires en pesticides : Conclusions

L'objectif ces travaux était d'identifier les sources responsables de l'introduction de pesticides dans les eaux de surface en se basant sur l'étude d'un continuum urbain défini sur le territoire de Bordeaux Métropole ; celui-ci comprend une rivière péri-urbaine, des exutoires pluviaux, des stations de traitement des eaux usées ainsi que des eaux brutes provenant du réseau d'assainissement. Il en ressort que les contaminants retrouvés ainsi que les concentrations individuelles des molécules fluctuent selon la masse d'eau étudiée, permettant de dégager des profils de contamination spécifiques.

Le cours d'eau de référence, la Jalle de Blanquefort présente des profils de contamination particulièrement marqués par les phytopharmaceutiques. Les molécules majoritairement retrouvées sont les métabolites du métolachlore (métolachlore ESA et métolachlore OA), un herbicide principalement utilisé en maïsiculture, ainsi que le glyphosate et son produit de transformation, l'AMPA. Les concentrations totales en pesticides atteintes dans le cours d'eau sont relativement importantes, pouvant atteindre plus de  $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ , dans la moyenne haute des cours d'eaux français. Le diflufenican, le fipronil, l'imidaclopride et la terbutryne ont été identifiés comme potentiellement impactants pour l'écosystème aquatique de la Jalle de Blanquefort en raison de concentrations dépassant les PNEC respectives de ces molécules. Le fipronil et l'imidaclopride peuvent être considérés comme particulièrement préoccupants, avec des dépassements des concentrations prédites sans effets dans respectivement 72% et 48% des cas.

L'étude de différents exutoires pluviaux à l'échelle de la métropole a mis en évidence des profils de contamination très différents de ceux retrouvés dans le milieu naturel. Bien que le glyphosate et l'AMPA soient très présents, ces effluents sont principalement marqués par des biocides utilisés dans le cadre de la protection des matériaux de construction (TP-10), du bois (TP-8), des fibres, cuirs, caoutchouc et matériaux polymérisés (TP-9) ou de protection pour les pellicules (TP-7). La carbendazime, le diuron, le propiconazole et la terbutryne. Ces substances se retrouvent dans les effluents pluviaux suite au lessivage de surfaces contaminées. L'absence de traitement de ces effluents ne permet pas un contrôle des rejets en contaminants ce qui pourrait entraîner une augmentation des concentrations au niveau du site de rejet et impacter localement l'écosystème considéré. La plus forte proportion de glyphosate par rapport à l'AMPA suggère une proximité spatiale ou temporelle avec l'application de la substance active, cette dernière n'ayant pas bénéficié des conditions nécessaires à sa dégradation. Une forte variabilité de concentration a été mise en évidence entre les différents exutoires (de  $500 \text{ ng.L}^{-1}$  à  $113\,300 \text{ ng.L}^{-1}$ ), mais également au sein d'un même ouvrage (de 22% à 186% de variation), sans qu'une typologie de profil ne puisse être définie en fonction de l'occupation des sols du bassin collecté. De plus, il a été démontré que les exutoires pluviaux pouvaient contribuer l'apport de pesticides même en temps sec, principalement à cause de mauvais raccordements

eaux usées / eaux pluviales mis en évidence par la présence du paracétamol (traceur d'eaux usées non traitées). Les variations de concentrations observées sont exacerbées avec le calcul de flux par évènements, s'étendant de  $27 \text{ g.an}^{-1}$  à  $14\,600 \text{ g.an}^{-1}$  selon l'exutoire et l'année considérés; les flux calculés sur de trop courtes périodes temporelles sont de ce fait peu représentatifs, c'est pourquoi des flux moyens annuels ont été calculés en tenant compte d'un maximum de prélèvements possibles. Les apports par exutoires s'étendent alors de  $27 \text{ g.an}^{-1}$  à plus de  $14\,600 \text{ g.an}^{-1}$  en moyenne, soit 4 à 2 000 fois moins que les apports moyens de Jalle de Blanquefort pour le site le plus amont (THIL). Bien que non majoritaires dans la plupart des cas, ces apports ne peuvent toutefois pas être négligés car ils concernent d'autres molécules que celles apportés par l'agriculture.

L'étude des stations de traitement des eaux usées (STEU) de Bordeaux Métropole a permis de renseigner à la fois les profils de contaminations et les apports en pesticides résultant des usages urbains. Les trois stations étudiées présentent des profils de contamination très proches et relativement stables au cours du temps. Les effluents sont marqués par des fortes concentrations en glyphosate ( $1356 \pm 698 \text{ ng.L}^{-1}$ ) et en AMPA ( $1063 \pm 76,3 \text{ ng.L}^{-1}$ ); ils présentent également une contamination non négligeable en biocides tels que la carbendazime ( $18,7 \pm 2,6 \text{ ng.L}^{-1}$ ), le diuron ( $120,9 \pm 29,8 \text{ ng.L}^{-1}$ ) et la terbutryne ( $33,3 \pm 4,9 \text{ ng.L}^{-1}$ ), ainsi qu'en antiparasitaires à usage vétérinaire au travers du fipronil ( $33,1 \pm 3,7 \text{ ng.L}^{-1}$ ) et de l'imidaclopride ( $91,0 \pm 8,5 \text{ ng.L}^{-1}$ ). Ces structures sont des vecteurs non négligeables de pesticides, apportant en moyenne  $13,1 \text{ kg.an}^{-1}$  de substances actives vers la Jalle de Blanquefort dans le cadre de la STEU Cantinolle, ainsi que  $93,6 \text{ kg.an}^{-1}$  et  $137,5 \text{ kg.an}^{-1}$  vers la Garonne en ce qui concerne les STEU Clos de Hilde et Louis Fargue. L'exemple de la STEU Cantinolle met en évidence l'impact des rejets urbains sur les petits hydrosystèmes, les rejets de cette dernière pouvant contribuer à près de 40% au débit de la Jalle de Blanquefort en période d'étiage. De plus, les 3 STEU suivies dans le cadre de ces travaux ont montré des abattements inférieurs à 30% dans la majorité des cas, conformément aux données disponibles dans la littérature scientifique. Ainsi, les quantités de pesticides rejetés dans le milieu naturel sont le reflet des usages amonts, dans le réseau d'assainissement.

L'analyse d'eaux usées de différentes natures a mis en évidence que certains pesticides tels le l'AMPA, le fipronil et l'imidaclopride sont présents en tête de réseau dans les eaux usées domestiques, alors que d'autres tels la carbendazime, le diuron ou la terbutryne sont vraisemblablement apportés plus en aval des sites étudiés. La carbendazime, le diuron et la terbutryne sont des biocides notamment employés dans le cadre de la protection des matériaux de construction ainsi que dans certaines peintures. Ils sont ainsi normalement apportés dans le réseau d'assainissement via la portion unitaire au cours des précipitations. Une explication à leur présence en temps sec pourrait être la formation de zones de stockage au sein du réseau d'assainissement qui se « rempliraient » en temps de pluie avec un dépôt sous formes solides (sédimentation) dans les canalisations du fait du lessivage de surface urbaine contaminées, et seraient

ensuite progressivement lessivées en temps sec. Ces molécules pourraient également avoir une utilisation plus industrielle et marqueraient des effluents urbains très spécifiques, non identifiés dans le cadre de ces travaux. La présence de carbendazime dans certains papiers toilettes en tant que produit de protection contre les moisissures pourrait expliquer sa quantification sur l'ensemble du réseau d'assainissement du fait d'une utilisation très globale.

La présence de pesticides en tête de réseau implique une introduction du fait d'usages domestiques, bien que ces derniers ne soient a priori pas volontairement introduits par les usagers. L'AMPA, au-delà d'être un produit de transformation du glyphosate, est par exemple produit lors de la dégradation de phosphonates ; ainsi, les détergents et notamment les lessives sont responsables dans une certaine mesure de l'introduction d'AMPA dans le réseau d'assainissement. Les phosphonates seraient également susceptibles de générer du glyphosate, qui serait alors susceptible d'être transformée à son tour en AMPA et expliquerait ainsi à la fois : la présence de glyphosate en tête de réseau d'assainissement, mais également la plus forte proportion d'AMPA que de glyphosate.

De même, les antiparasitaires vétérinaires (fipronil et imidaclopride) marquent particulièrement les effluents urbains qui sont identifiés comme étant responsables de la majorité des apports observés. Ces deux molécules sont plus particulièrement retrouvées dans les effluents d'habitations pavillonnaires (80,6 ng.L<sup>-1</sup>) et des maisons de villes (26,4 ng.L<sup>-1</sup>) contrairement aux effluents d'habitations collectives (15,5 ng.L<sup>-1</sup>). La propension à posséder un animal de compagnie étant plus élevée dans ces cas de figure, cela semble confirmer le lien entre usage et présence. L'analyse des effluents d'un toiletteur animalier a mis en évidence de fortes concentrations en fipronil qui confirment la mobilité de cette substance vers le réseau d'assainissement et son apport direct lors du toilettage de l'animal. De plus, la caractérisation d'eaux grises issues du nettoyage de vêtements ou de lavage de mains met en évidence la possibilité de transfert de cette molécule depuis un animal traité vers son propriétaire puis vers le réseau d'assainissement ; cela constitue une voie indirecte d'apport et confirme l'introduction d'antiparasitaires à usage vétérinaire dans le réseau d'assainissement à l'insu des propriétaires d'animaux domestiques.

L'application de cette démarche sur le bassin versant de la Jalle de Blanquefort a permis la comparaison des apports de pesticides entre l'amont du système (majoritairement agricole), les exutoires pluviaux et le rejet de la STEU, afin de les hiérarchiser et identifier la/les sources majoritaire(s) et de dégager des comportements types. De façon générale, il semblerait que l'activité agricole soit responsable de la majeure partie des apports en ce qui concerne les pesticides phytopharmaceutiques, bien qu'une proportion non négligeable de matières actives soient retrouvées dans les exutoires pluviaux, vraisemblablement en lien avec des dépôts atmosphériques (secs ou humides) faisant suite aux traitements. Cela concerne notamment le métolachlore et ses produits de dégradation (métolachlore ESA et métolachlore OA), mais également le dimétachlore ou le diflufénican. Il semble également que les parcelles agricoles contribuent par lessivage à

un apport important en molécules aujourd'hui interdites d'usage telles que l'atrazine ou la simazine, mais également en leurs produits de transformation (DEA, hydroxyatrazine, hydroxysimazine), en raison des anciens traitements appliqués sur les sols agricoles. Une proportion non négligeable de biocides est retrouvée dans les effluents des exutoires pluviaux, principalement en ce qui concerne les produits de protection du bois, des matériaux de construction ou de protection des peintures (carbendazime, propiconazole, diuron, terbutryne), du fait du ruissellement des précipitations sur les surfaces urbaines traitées et de l'absence de traitement pour ce type d'effluents. Il semblerait toutefois que la STEU, vecteur avéré de pesticides, soit la source majoritaire d'introduction pour ces biocides dans la majorité des cas.

Les stations de traitement des eaux usées sont vecteurs d'antiparasitaires à usages vétérinaires vers le milieu naturel, et reflètent les usages amonts tel que décrit précédemment. Si l'AMPA semble majoritairement être apporté par l'activité agricole de par la dégradation du glyphosate, ou par les STEU via la dégradation des phosphates constituant les lessives, il semblerait que le glyphosate soit apporté massivement tant par l'activité agricole, que par les exutoires pluviaux, que par les eaux usées. Cela est très probablement lié à sa grande fréquence d'utilisation tant par les particuliers que par les professionnels du domaine agricole ou horticole, mais également par la dégradation de certains phosphonates présents dans les lessives à l'instar de l'AMPA ; il est ainsi difficile de déconvoluer les différentes source d'apport en ce qui concerne cette molécule qui n'est pourtant pas négligeable de par son statut d'« herbicide le plus employé au monde », sa potentielle cancérogénicité, sa forte mobilité ainsi que du fait des fortes concentrations retrouvées dans le milieu naturel.

Des molécules pertinentes pour tracer différents usages ont été identifiées, qu'il s'agisse de phytopharmaceutiques agricoles (métolachlore et ses métabolites), de substance interdites (hydroxyatrazine), de produits de protection (carbendazime, diuron, terbutryne), d'antiparasites à usage vétérinaire (fipronil, imidaclopride) ou de pesticides employés à large échelle pour un grand nombre d'applications (glyphosate, AMPA), qui permettent de mieux comprendre les voies d'apport vers le milieu naturel (Figure 118).



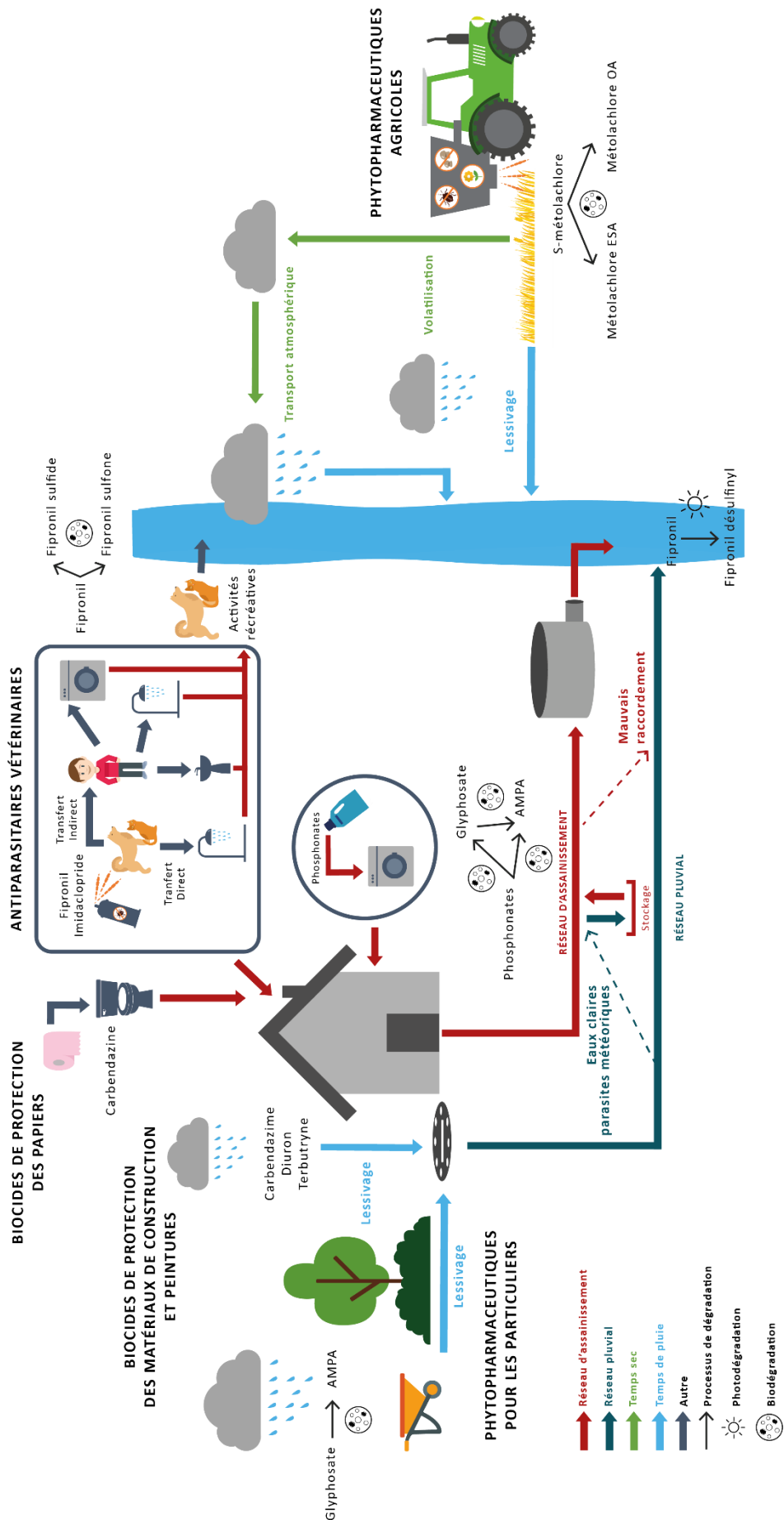


Figure 118. Représentation des voies possibles d'apports en pesticides vers le milieu naturel

## **Identification des sources majoritaires en pesticides : Perspectives**

Ces travaux ont mis en évidence la nécessité de mettre en place des mesures de gestion afin de limiter l'impact que peuvent avoir les pesticides sur les milieux aquatiques tant au niveau écosystémique que du point de vue de la protection de la ressource en eau. Les antiparasitaires à usages vétérinaires font partie des substances les plus impactantes identifiées, et leur origine urbaine questionne sur les attentes et législations actuelles en termes d'impératifs de traitement vis-à-vis des micropolluants organiques. Dans le cadre d'une réduction des apports à la source, il est possible de distinguer deux problématiques différentes : les usages agricoles avec les phytopharmaceutiques d'une part, et les usages biocides / vétérinaires en lien avec les rejets urbains d'autre part.

Les phytopharmaceutiques sont depuis longtemps identifiés comme potentiellement impactants pour l'environnement de par leur forte connexion avec le milieu aquatique. Des mesures de réduction des doses appliquées, ainsi que des fréquences de traitement, pourraient permettre de limiter les apports vers le milieu naturel sur le long terme. Les molécules employées pourraient également être reconsidérées au vu de leurs propriétés physicochimiques et de leur toxicité intrinsèque, afin de favoriser les substances les plus sélectives et les moins mobiles possibles ; cela pose toutefois la question du devenir de la substance active et soulève la problématique de la considération des produits de transformations pour lesquels il n'y a dans la plupart des cas que peu de recul. De façon générale, une réduction de l'utilisation de phytopharmaceutiques serait en lien avec un changement progressif du mode de production agricole, potentiellement en faveur de modèles alternatifs telles l'agriculture biologique ou la permaculture. Ces dernières, bien qu'imparfaites, visent entre autre à réduire l'emploi de pesticides tout en préservant à la fois les sols et écosystèmes attenants, ce qui limite indirectement la mobilité des substances actives et protège de ce fait les écosystèmes aquatiques et la ressource en eau. Sur cet aspect, un redimensionnement des zones tampons entre les cultures et les écosystèmes aquatiques pourrait également permettre un meilleur piégeage des phytopharmaceutiques avant qu'ils ne rejoignent les eaux de surface.

Les biocides sont présents dans de nombreuses applications : textiles, protection des matériaux de construction, bois, peintures, ect., et rejoignent le réseau d'assainissement à l'insu des utilisateurs. Cette classe regroupe généralement des substances utilisées en moins grandes quantités que les phytopharmaceutiques, mais présentant généralement une toxicité plus importante. Ils couvrent des usages nécessaires à maintenir une certaine durabilité et qualité pour nos objets quotidiens, ce qui rend leur suppression difficile. De même, les antiparasites à usages vétérinaires sont essentiels au contrôle de nombreux insectes potentiellement vecteurs de pathologies (peste, maladie de lyme, etc.) et leur retrait total poserait de nombreuses questions sanitaires. Il serait en revanche nécessaire de limiter l'utilisation des molécules les plus dangereuses telles le fipronil et l'imidaclopride en les remplaçant par des substances moins mobiles et plus sélectives. Il semblerait toutefois, au vu du grand nombre d'usages de ces substances

et devant la nécessité de leurs utilisations, qu'il soit inévitable de considérer la mise en place de systèmes de traitement adaptés à la prise en charge des micropolluants dans les effluents urbains, tant les eaux usées que les eaux pluviales, et ainsi limiter le rejet provenant des agglomérations, en complément d'une réduction à la source. Cette tâche devrait être facilitée par le fait que les métropoles actuelles bénéficient de systèmes d'assainissement performants, capables de collecter une très grande proportion des eaux de ruissèlement d'une part, et des effluents urbains d'autre part (hors systèmes autonomes de traitement), ce qui permettrait de limiter l'impact des pôles urbains sur les écosystèmes aquatiques, moyennant un investissement infrastructurel conséquent.

L'évaluation continue de la contamination des eaux naturelles est toutefois incontournable afin de caractériser les apports et permettre une meilleure identification des sources en pesticides. Cette approche nécessite toutefois une fréquence de caractérisation importante qui pourrait être allégée par l'utilisation d'échantillonneurs passifs, tel que cela a pu être fait au cours de cette étude à l'aide des POCIS.

### **Développement et application de l'échantillonnage passif : Conclusions**

L'utilisation d'échantillonneurs passifs de type POCIS a permis de réaliser un suivi fin de la Jalle de Blanquefort concernant 38 pesticides polaires à moyennement polaires. Cet outil peut intégrer des pics de contamination sur une longue période (10-15 jours dans le cadre de ces travaux), ce qui permet un allègement de l'effort d'échantillonnage. De plus, cet outil a permis un abaissement des limites de quantification d'un facteur 6 et a permis la quantification de pesticides non détectés à l'aide d'approches plus conventionnelles (chlorotoluron, DEA, simazine, etc.). Ces atouts se sont révélés précieux dans le cadre d'analyses ultra-traces et ont permis de calculer des flux en pesticides plus précis car tenant compte des fluctuations des concentrations en contaminants, ce qui est essentiel dans le cadre d'une démarche d'identification de sources. Les flux sont d'autant plus précis que les POCIS ont été calibrés dans le milieu étudié, ce qui confère une représentativité plus importante aux paramètres utilisés ( $R_s$ ,  $k_e$ ) que dans le cadre d'une calibration en laboratoire.

Certaines limites à leur déploiement dans le réseau d'assainissement ont cependant été mises évidence. La plus importante concerne l'encombrement de la cage de protection qui ne permet pas de positionner les POCIS dans le réseau d'assainissement ou ne permet qu'une immersion partielle du fait d'un niveau trop faible d'effluent dans la canalisation, ce qui dans ce cas ne permet pas un suivi représentatif de l'effluent. Les flottants présents dans les effluents, notamment les lingettes, s'accumulent sur la cage ce qui est également susceptible de perturber l'accumulation des contaminants. De plus, cela entraîne un risque d'obstruction de la canalisation qui peut se solder par la mise en charge du réseau amont, ou l'arrachage du point d'ancrage de la cage et la perte du matériel. La calibration de POCIS dans les eaux brutes d'une STEU a mis en évidence

une accumulation très rapide des pesticides dans les outils, empêchant un déploiement sur des périodes excédant 3 jours, ce qui est particulièrement problématique dans le cadre du suivi du réseau d'assainissement puisque cela annule l'intérêt premier du POCIS qui est le suivi de masses d'eau sur de longues périodes.

Enfin, l'immersion dans les effluents entraîne des comportements atypiques en ce qui concerne certains PRC : si la DIA-d5 semble ne pas être impactée par la nature des effluents, la caféine-C13 et le salbutamol-d3 présentent en revanche de plus fortes concentrations à l'immersion au lieu d'une désorption progressive. De même, l'isoproturon-d6 normalement employé en tant que témoin de non désorption présente des concentrations décroissantes dans les outils en fonction du temps d'immersion. Ces observations restreignent l'utilisation des PRC à la seule DIA-d5 et ont mis en évidence l'intérêt d'étudier le comportement des POCIS d'un point de vue plus mécanistique et en les confrontant à des environnements très différents.

De nouvelles versions du POCIS ont été développées sur la base d'une diminution de la taille et de la masse globale de l'outil afin d'optimiser son immersion, tout en essayant d'augmenter la proportion de phase par rapport à la surface exposée afin de ralentir la cinétique d'accumulation. Ces développements ont donné lieu à la calibration en laboratoire puis dans les eaux brutes d'une STEU de deux nouveaux dispositifs, les mini-POCIS et les POCIS-T, en parallèle des POCIS classiques. Ces outils présentent des cinétiques plus linéaires que les POCIS classiques dans les eaux usées. Les POCIS T présentent toutefois une certaine fragilité en cas de fort débit, ce qui est la contrepartie au retrait des anneaux en inox afin d'alléger ces derniers, remplacés par le thermocollage des membranes entre elles. Les mini-POCIS sont plus résistants mais présentent des quantités de phase moins importantes (0,08 g contre 0,2 g dans les autres dispositifs), ce qui entraîne une augmentation des limites de quantification d'un facteur 2-3 par rapport aux autres échantillonneurs passifs. En revanche, ils permettent d'échantillonner les effluents sur plus de 15 jours contre seulement 3 pour les POCIS classiques. Le test en conditions réelles de ces nouveaux outils confirme leur intérêt dans le cadre de suivis à moyen-long terme du réseau d'assainissement et semble désigner les mini-POCIS comme les plus adaptés des dispositifs pour les matrices complexes.

Des membranes ont été testées en remplacement des PES traditionnellement employées pour les POCIS, afin de linéariser les cinétiques présentant des « lag-effect », résultant d'une forte interaction des contaminants avec les membranes semi-perméables. Les membranes en polycarbonates et en nylon de porosité équivalente aux PES permettent une linéarisation des cinétiques dans la majorité des cas, ce qui permet d'échantillonner de façon quantitative des molécules jusqu'ici appréhendées uniquement en termes semi-quantitatif. Toutefois, les membranes en polycarbonates entraînent une plus grande variabilité d'accumulation qui peut représenter un frein à la détermination de concentrations moyennes dans le cadre de suivis environnementaux. De même, les membranes en nylon entraînent un ralentissement de la cinétique d'accumulation qui se répercute sur les limites de quantifications, aspect à ne pas négliger dans cadre de

suivis de contaminants présents à l'état de traces voire d'ultra-traces. Enfin l'impact d'une augmentation de la porosité a également été évalué avec le test de membranes en nylon de porosité 30  $\mu\text{m}$ . Les échantillonneurs équipés de ces membranes voient leur temps maximal d'exposition diminué jusqu'à un facteur 6 ; les cinétiques atteignent plus rapidement l'équilibre en lien avec un  $R_s$  plus important. Ces outils présentent peu d'intérêt en conditions habituelles mais peuvent se révéler très pertinents pour le suivi de milieux peu agités (lacs, eaux souterraines), d'épisodes fugaces de contamination ou le suivi d'exutoires pluviaux. Bien que la nature de la membrane joue un rôle dans l'atteinte de l'équilibre de la cinétique d'accumulation, il semblerait que l'épaisseur des membranes doive également être prise en compte.

Des molécules ont été testées en tant que potentiels futurs PRC en conditions contrôlées en parallèle des membranes. L'aténolol-d7 et le sotalol-d7 présentent des profils de désorption proches de ceux de la caféine-13C, de la DIA-d5 et du salbutamol-d3 ce qui en fait de bons PRC complémentaires. En revanche, la cyromazine présente une cinétique trop rapide pour des expositions conventionnelles, mais présentant un intérêt dans le cadre d'un couplage avec les POCIS équipés de membranes en nylon 30  $\mu\text{m}$ , pour des suivi de faible durée ou en milieu peu turbulents. Il semble que les constantes de désorption soient relativement constantes quel que soit le type de membrane utilisé ; cela conduit à penser que la constante de désorption est davantage liée aux conditions d'expositions qu'à la structure du POCIS en elle-même.

Le croisement des données produites dans le cadre de ces travaux de thèse avec celles disponibles dans la littérature scientifique semble confirmer cette observation et a pu mettre en évidence des différences de comportement entre les PRC : la caféine-13C et la DIA-d5 semble adopter des désorptions proches quelles que soient les conditions expérimentales, ce qui n'est pas le cas du salbutamol-d3. Les résultats révèlent également que la désorption des PRC et l'accumulation des contaminants ne suivent pas des lois isotropes contrairement à ce qui est communément admis. Il est toutefois possible de relier chaque PRC à un ou plusieurs contaminants qui adoptent des comportements proches. A ce titre il est par exemple possible de relier la caféine-13C à l'irgarol, la prométryne ou la propazine (8 molécules sur les 21 testées) ou la DIA-d5 au 134 DCPU, à la prométryne et à la terbutryne (16 molécules sur les 21 testées). Si les corrélations mettent en évidence une plus grande exactitude de comportement pour la caféine-13C, la DIA-d5 semble en revanche être un bon compromis pour davantage de molécules. Le salbutamol-d3 permet quant à lui de couvrir uniquement 3 molécules différentes sur le panel testé (acétochlore, irgarol et prométryne).

### **Développement et application de l'échantillonnage passif : Perspectives**

Bien que le POCIS soit actuellement reconnu comme étant un outil bien adapté au suivi d'eaux naturelles, les mécanismes régissant son fonctionnement ne sont pas totalement appréhendés. En effet le constat

d'anisotropie entre l'accumulation des contaminants et la désorption des PRC met en évidence la nécessité d'aborder cet outil sur des aspects plus mécanistiques que ce qu'il ne l'est actuellement. Le renforcement des connaissances quant à la nature des interactions entre la phase accumulatrice et les contaminants, ainsi que concernant le potentiel des membranes semi-perméables à interagir avec les contaminants en fonction de sa composition, son épaisseur et sa porosité, doivent être pris en compte et caractérisés finement. La compréhension du comportement de chaque « couche » du POCIS, prise séparément puis réintégrée aux autres composants, devrait permettre de mieux cerner les limites de cet outil. Cette connaissance est essentielle sur le plan analytique dans le cadre d'une utilisation quantitative du POCIS, sans laquelle la démarche PRC pourrait rester cantonnée à un aspect semi-quantitatif.

Il apparaît également nécessaire de tester de nouvelles molécules en tant que potentiels PRC à la fois en laboratoire mais également sur le terrain, et de répertorier de façon empirique les comportements individuels des PRC d'une part et des contaminants d'autre part. L'augmentation conjointe du nombre d'expérimentations, associé à une diversité de conditions expérimentales pourrait permettre à terme, non plus d'appliquer une correction globale pour l'ensemble des contaminants, mais de sélectionner un couple contaminant / PRC approprié, assurant ainsi une correction plus fine. Ce modèle étant itératif, il ne peut se révéler que plus précis au fur et à mesure de l'augmentation des connaissances sur le sujet en parallèle de l'accumulation de données.

L'emploi du POCIS dans le cadre d'opérations de « source-tracking » semble être un plus dans le milieu naturel mais nécessite d'être poursuivi à plus large échelle et sur une période plus longue afin d'intégrer la notion de variabilité sur la mesure. De plus, si les développements réalisés ont permis de proposer un outil adapté au suivi du réseau d'assainissement, il y a peu de recul sur celui-ci ; le déploiement répété dans différents types de canalisations du réseau, en parallèle avec des prélèvements fréquents pourrait permettre d'en saisir le niveau de représentativité. En effet, les effluents urbains sont éminemment complexes et il conviendrait de s'assurer que leur nature n'affecte pas les capacités de l'outil.

Un point intéressant serait le déploiement des échantillonneurs développés au cours de ces travaux dans le milieu naturel, afin d'évaluer leur intérêt pour le suivi des eaux de surfaces. S'ils se révèlent également adaptés à ce type de milieux, ils représenteraient un outil versatile, permettant de caractériser la contamination organique polaire de nombreux types de masses d'eaux et pour des limites de quantifications relativement basses. Cela faciliterait des démarches de contrôles récurrents de la qualité des eaux ou des effluents urbains dans un objectif de protection des écosystèmes aquatiques sur le long terme.







# Annexes



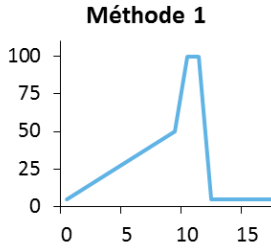
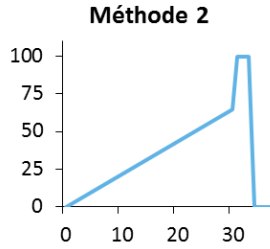
## Sommaire des annexes

---

Annexe 1. Paramètres chromatographiques et de spectrométrie de masse pour l'analyse des médicaments par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem.....	342
Annexe 2. Transitions et paramètres associés pour l'analyse des médicaments par LC-MS/MS (Frag.: fragmenteur, EC: énergie de collision, TQ : transition de quantification, TC : transition de confirmation, LQ: limite de quantification, Ki : facteur de réponse du natif par rapport à l'étalon interne, n° : numéro de la méthode).....	343
Annexe 3. Synthétique de la STEU de Cantinolle (Filière eaux).....	344
Annexe 4. Synthétique de la STEU de Clos de Hilde (Filière eaux).....	345
Annexe 5. Synthétique de la STEU de Louis Fargue (Filière eaux).....	346
Annexe 6. Concentrations dissoutes en pesticides dans la Jalle de Blanquefort de 2013 à 2016 sur les différents sites suivis estimés (LQ : valeur inférieure à la limite de quantification ; i : présence d'interfèrent ne permettant pas d'estimer une concentration).....	347
Annexe 7. Concentrations dissoutes en pesticides dans les exutoires pluviaux de Bordeaux Métropole de 2013 à 2016 (LQ : valeur inférieure à la limite de quantification ; i : présence d'interfèrent ne permettant pas d'estimer une concentration).....	351
Annexe 8. Evolution des concentrations (ng.L-1) des pesticides en fonction du temps de prélèvement dans le cadre du pollutogramme réalisé sur Bois Gramond (LQ : valeur inférieure à la limite de quantification)...	353
Annexe 9. Concentrations en pesticides (ng.L-1) dans les effluents d'entrée (E) et de sortie (S) des STEU étudiées (LQ : valeur inférieure à la limite de quantification) .....	354
Annexe 10. Concentrations dissoutes en pesticides (ng.L-1) dans les effluents du réseau d'assainissement de Bordeaux Métropole (EU-01 à EU-14), et dates de prélèvement (LQ : valeur inférieure à la limite de quantification ; i : présence d'interfèrent ne permettant pas d'estimer une concentration ; - : non recherché) .....	357
Annexe 11. Concentrations dissoutes en pesticides dans les eaux usées domestique de Bordeaux Métropole (ng.L-1) et dates de prélèvement (LQ : valeur inférieure à la limite de quantification ; i : présence d'interfèrent ne permettant pas d'estimer une concentration ; - : non recherché) .....	358
Annexe 12. Concentrations dissoutes dans le cadre de la calibration in-situ sur la Jalle de Blanquefort (ng.L-1).....	359
Annexe 13. Concentrations accumulées dans les POCIS dans le cadre de la calibration in-situ sur la Jalle de Blanquefort (ng.g-1) .....	361
Annexe 14. Paramètres estimés dans le cadre de la calibration dans la Jalle de Blanquefort, comprenant les $r^2$ , $R_s$ (L.j-1), KSW (L.g-1) et $t_{1/2}$ (jours) lorsque disponibles. Les $r^2$ et $R_s$ des cinétiques présentant un lag effect sont générés à partir d'une régression linéaire passant par l'origine, alors les $r^2_{\Delta}$ et $R_{s\Delta}$ sont générés à partir d'une régression linéaire sans forcer l'origine et pour la partie linéaire uniquement ; en gras les $r^2 < 0,9$ ...	363
Annexe 15. Concentrations dissoutes dans le cadre de la calibration in-situ sur dans les eaux brutes de la STEU de Louis Fargue (ng.L-1) .....	365
Annexe 16. Concentrations accumulées dans les POCIS dans le cadre de la calibration in-situ dans les eaux brutes de la STEU de Louis Fargue (ng.g-1) .....	366
Annexe 17. Paramètres estimés dans le cadre de la calibration in-situ dans les eaux brutes de la STEU Louis Fargue ( $r^2$ , $R_s$ (L.j-1), KSW (L.g-1) et $t_{1/2}$ (jours) lorsque disponibles) .....	368
Annexe 18. Protocole de montage des POCIS-T.....	369

Annexe 19. Concentrations dissoutes dans le cadre de la calibration en laboratoire des POCIS (ng.L-1)....	371
Annexe 20. Concentrations dissoutes dans le cadre de la calibration en laboratoire des mini-POCIS (ng.L-1) .....	373
Annexe 21. Concentrations dissoutes dans le cadre de la calibration en laboratoire des POCIS-T+ (ng.L-1)	375
Annexe 22. Concentrations dissoutes dans le cadre de la calibration en laboratoire des POCIS-T- (ng.L-1)	377
Annexe 23. Concentrations accumulées dans les POCIS dans le cadre de la calibration en laboratoire (ng.g-1) .....	379
Annexe 24. Concentrations accumulées dans les mini-POCIS dans le cadre de la calibration en laboratoire (ng.g-1) .....	381
Annexe 25. Concentrations accumulées dans les POCIS T+ dans le cadre de la calibration en laboratoire (ng.g- 1).....	383
Annexe 26. Concentrations accumulées dans les POCIS T- dans le cadre de la calibration en laboratoire (ng.g- 1).....	385
Annexe 27. Présentation des cinétiques d'accumulation en fonction du log D dans la cadre de la calibration en laboratoire des POCIS classique, mini-POCIS, POCIS-T (T- : POCIS-T avec 0,1 g de phase ; T+ : POCIS-T avec 0,2 g de phase ; NA : cinétique non déterminable ; LAG : lag effect ; BURST : burst effect ; gras : cinétique déterminée avec un $r^2 < 0,9$ ).....	387
Annexe 28. Paramètres estimés dans le cadre de la calibration en laboratoire pour les POCIS, mini-POCIS POCIS-T- et POCIS-T+ comprenant les $r^2$ , $R_s$ (L.j-1), KSW (L.g-1) et $t_{1/2}$ (jours) lorsque disponibles. Les $r^2$ et $R_s$ des cinétiques présentant des lag-effect ou des burst effects sont estimés à partir d'une régression linéaire passant par l'origine, alors que $r^2 \Delta$ et $R_s \Delta$ sont générés à partir d'une régression linéaire sur la partie linéaire de la cinétique et sans forcer l'origine ; Lin : cinétique linéaire ; CURV : cinétique curvilinéaire, ND : non déterminée ; LAG (x) : lag-effect et temps de latence en jours ; BURST (x) : burst-effect et équivalent temps estimé en jours ; gras : $r^2 < 0,9$ ).....	389
Annexe 29. Concentrations dissoutes dans le cadre de la calibration in-situ des POCIS, mini-POCIS et POCIS-T dans les eaux brutes de la STEU Louis Fargue (ng.L-1).....	391
Annexe 30. Concentrations accumulées dans les POCIS dans le cadre de la calibration des nouveaux échantillonneurs passifs dans les eaux brutes de la STEU Louis Fargue (ng.g-1).....	392
Annexe 31. Concentrations accumulées dans les mini-POCIS dans le cadre de la calibration des nouveaux échantillonneurs passifs dans les eaux brutes de la STEU Louis Fargue (ng.g-1).....	393
Annexe 32. Concentrations accumulées dans les POCIS-T dans le cadre de la calibration des nouveaux échantillonneurs passifs dans les eaux brutes de la STEU Louis Fargue (ng.g-1).....	394
Annexe 33. Concentrations dissoutes des milieux d'expositions de la calibration en laboratoire testant l'impact des membranes sur les cinétiques d'accumulation des POCIS (ng.L-1) .....	395
Annexe 34. Concentrations accumulées dans les échantillonneurs passifs dans le cadre de la calibration en laboratoire testant l'impact des membranes sur les cinétiques d'accumulation (ng.L-1).....	399
Annexe 35. Concentrations dissoutes estimées par échantillonnage ponctuel dans le cadre du suivi de la Jalle de Blanquefort (ng.L-1).....	406
Annexe 36. TWAC estimées à partir des POCIS dans le cadre du suivi de la Jalle de Blanquefort (ng.L-1) ..	407

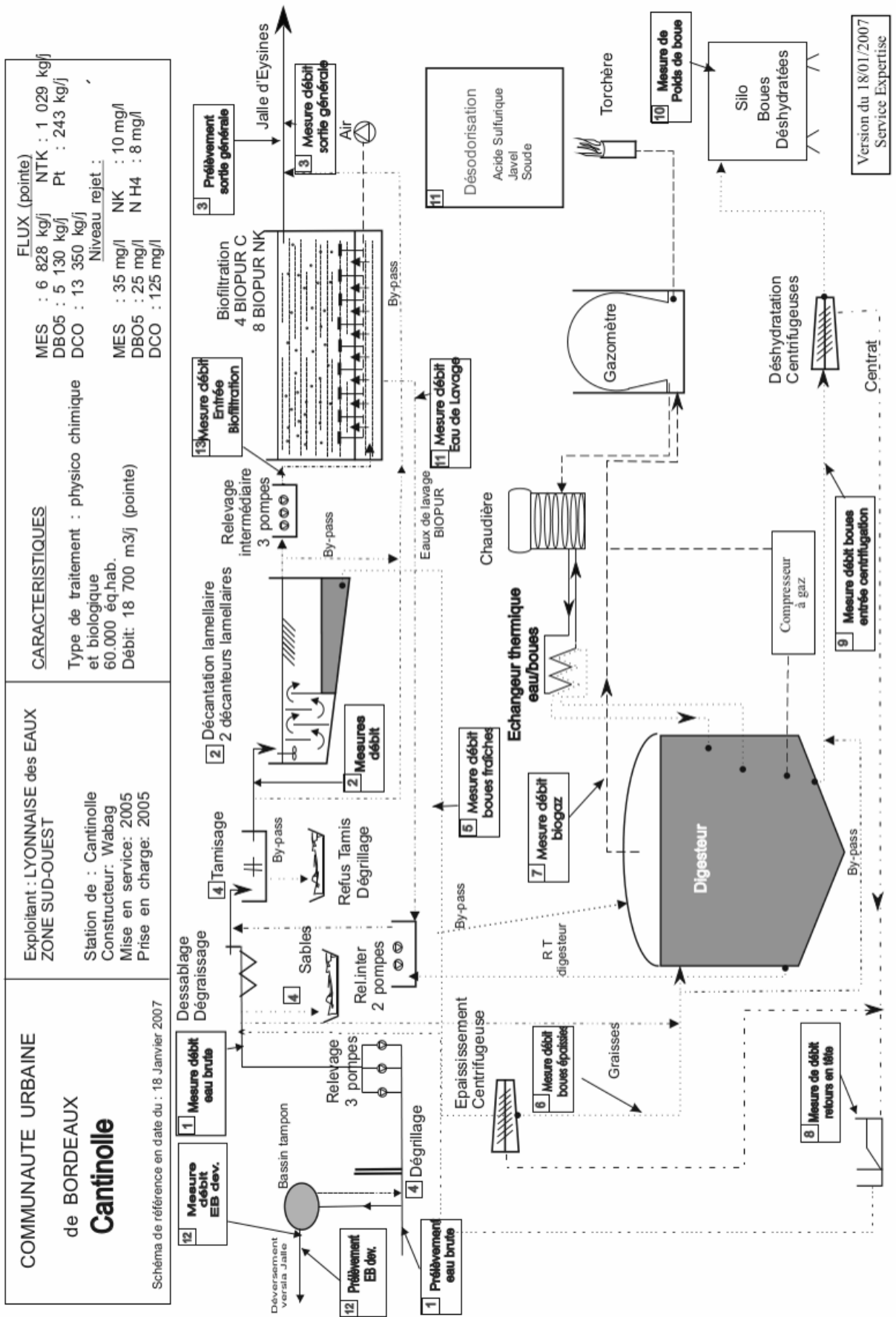
**Annexe 1. Paramètres chromatographiques et de spectrométrie de masse pour l'analyse des médicaments par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem**

	Methode 1	Methode 2
<b>Chaîne HPLC</b>	<b>HPLC 1200 - Agilent Technologies</b>	
<b>Phase mobile voie A</b>	Eau ultrapure + 0,1% acide formique	Eau ultrapure
<b>Phase mobile voie B</b>	ACN + 0,1% ACN	ACN
<b>Colonne</b>	Zorbax SB-C18 1,8 µm, 50 mm, diam 2,1 - Agilent	
<b>Température de colonne</b>	30°C	
<b>Débit</b>	0,6 mL.min <sup>-1</sup>	
<b>Volume injecté</b>	5 µL	
<b>Gradient</b>	 <p style="text-align: center;"><b>Méthode 1</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>Méthode 2</b></p>
<b>Spectromètre de masse</b>	<b>6410 Triple quadripole - Agilent Technologies</b>	
<b>Mode d'ionisation</b>	Electrospray - positif	Electrospray - négatif
<b>Température du gaz de désolvatation</b>	300°C	
<b>Débit du gaz séchant</b>	11 mL.min <sup>-1</sup>	
<b>Pression du nébulisateur</b>	30 psi	
<b>Tension de capillaire</b>	3000 V	
<b>Acquisition</b>	dynMRM	

**Annexe 2. Transitions et paramètres associés pour l'analyse des médicaments par LC-MS/MS (Frag.: fragmenteur, EC: énergie de collision, TQ : transition de quantification, TC : transition de confirmation, LQ: limite de quantification, Ki : facteur de réponse du natif par rapport à l'étalon interne, n° : numéro de la méthode)**

-	Etalon interne	n°	Frag (V)	TQ	EC (TQ)	TC	EC (TC)	TQ/TC	Ki	Recouvrement (%)	LQ (pg inj.)
abacavir	abacavir-d4	1	150	287,2 -> 191,0	18	287,2 -> 149,9	32	4,9 ± 0,3	1,3 ± 0,1	95 ± 4	1 ± 0,5
abacavir-d4	abacavir-d4	1	126	291,2 -> 195,0	16	-	-	-	-	-	-
acébutolol	propranolol-d7	1	136	337,2 -> 116,0	20	337,2 -> 56,0	36	2 ± 0,2	0,3 ± 0,1	103 ± 13	1,4 ± 1,5
alprazolam	diazépam-d5	1	120	309,1 -> 205,0	26	309,1 -> 281,0	42	1,2 ± 0,6	1,1 ± 0,1	108 ± 15	4 ± 4,3
amitriptyline	amitriptyline-d6	1	130	278,2 -> 91,0	20	278,2 -> 233,0	24	99,8 ± 36,1	0,7 ± 0,1	112 ± 20	1,4 ± 0,9
amitriptyline-d6	amitriptyline-d6	1	120	284,2 -> 91,0	20	-	-	-	-	-	-
aténolol	aténolol-d7	1	130	267,2 -> 56,0	28	267,2 -> 144,9	22	1,3 ± 0,1	0,8 ± 0,1	108 ± 20	4,5 ± 3,9
aténolol-d7	aténolol-d7	1	130	274,2 -> 144,9	30	-	-	-	-	-	-
bézafrate	bézafrate-d6	1	87	362,1 -> 138,9	8	362,1 -> 316,0	24	1,6 ± 0,5	1,1 ± 0,1	122 ± 19	1,9 ± 1,2
bézafrate-d6	bézafrate-d6	1	98	368,2 -> 138,9	24	-	-	-	-	-	-
bisoprolol	propranolol-d7	1	150	326,2 -> 116,0	16	326,2 -> 74,0	24	2,8 ± 0,3	0,2 ± 0,1	91 ± 11	0,8 ± 0,8
bromazépam	bromazépam-d4	1	130	316,1 -> 182,0	28	316,1 -> 209,0	34	1,5 ± 0,2	0,9 ± 0,1	133 ± 20	4 ± 3,3
bromazépam-d4	bromazépam-d4	1	136	320,0 -> 185,9	36	-	-	-	-	-	-
caféine	cafeine-d9	1	130	195,0 -> 138,0	18	195,0 -> 41,7	30	12,5 ± 4,1	1,7 ± 0,1	104 ± 9	9,2 ± 9,2
cafeine-d9	cafeine-d9	1	130	204,1 -> 144,1	16	-	-	-	-	-	-
carbamazépine	carbamazépine-d10	1	130	237,1 -> 194,0	20	237,1 -> 192,0	20	3,9 ± 0,4	1 ± 0,1	96 ± 12	1,8 ± 1,5
carbamazépine-d10	carbamazépine-d10	1	119	247,1 -> 204,1	16	-	-	-	-	-	-
cétirizine	cétirizine-d8	1	98	389,2 -> 200,9	16	289,2 -> 165,6	48	1,8 ± 0,5	0,2 ± 0,1	118 ± 35	0,6 ± 0,3
cétirizine-d8	cétirizine-d8	1	116	391,2 -> 201,0	16	-	-	-	-	-	-
clenbutérol	diazépam-d5	1	110	277,0 -> 203,0	12	277,0 -> 259,0	16	3,9 ± 0,7	0,5 ± 0,1	98 ± 9	1,3 ± 1
clonazépam	diazépam-d5	1	141	316,1 -> 269,9	20	316,1 -> 213,9	40	2,5 ± 0,6	1,6 ± 0,1	135 ± 30	1,7 ± 0,9
clopidogrel	diazépam-d5	1	98	322,1 -> 211,9	12	322,1 -> 183,9	20	1,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	124 ± 18	1,8 ± 2,1
diazépam	diazépam-d5	1	120	285,0 -> 154,0	22	285,0 -> 256,7	28	4 ± 1,3	1,2 ± 0,1	123 ± 28	4,1 ± 2,8
diazépam-d5	diazépam-d5	1	120	290,0 -> 198,0	30	-	-	-	-	-	-
disopyramide	diazépam-d5	1	117	340,2 -> 239,0	12	340,2 -> 194	48	1,4 ± 0,2	0,2 ± 0,1	130 ± 24	0,8 ± 1,2
doxépine	amitriptyline-d6	1	120	280,0 -> 107,0	24	280 -> 84,1	24	3,6 ± 0,3	0,5 ± 0,1	100 ± 11	2,7 ± 1,3
fluoxétine	fluoxétine-d5	1	110	310,1 -> 43,8	8	310,1 -> 148,0	22	16,7 ± 5,6	2,1 ± 0,1	95 ± 6	1,9 ± 1,9
fluoxétine-d5	fluoxétine-d5	1	98	315,2 -> 44,0	8	-	-	-	-	-	-
imipramine	amitriptyline-d6	1	120	281,2 -> 86,0	20	281,2 -> 58,1	30	30,5 ± 8,4	0,2 ± 0,1	101 ± 9	1,4 ± 1,1
indinavir	abacavir-d4	1	70	614,4 -> 421,1	10	6414,1 -> 97	34	2,2 ± 0,5	1,3 ± 0,2	95 ± 6	2,4 ± 1,5
lorazépam	diazépam-d5	1	117	321,0 -> 274,9	8	321,0 -> 302,0	16	2,4 ± 0,2	1,6 ± 0,1	112 ± 25	3 ± 2,2
losartan	diazépam-d5	1	136	423,2 -> 206,9	4	423,2 -> 405,0	20	4,2 ± 8,2	0,6 ± 0,2	129 ± 18	2,6 ± 3,4
méprobamate	meprobamate-d3	1	74	219,1 -> 158,0	0	219,1 -> 55,0	24	1,2 ± 0,3	0,8 ± 0,1	97 ± 8	3,3 ± 2,3
meprobamate-d3	meprobamate-d3	1	60	222,2 -> 161,1	4	-	-	-	-	-	-
métoprolol	propranolol-d7	1	140	268,2 -> 74,0	18	268,2 -> 56,0	22	1 ± 0,1	1 ± 0,1	103 ± 17	2,8 ± 1,6
néfinavir	névirapine-d3	1	150	568,3 -> 134,9	30	568,3 -> 330,0	34	6,3 ± 13,9	0,9 ± 0,1	81 ± 17	2,7 ± 2,5
névirapine	névirapine-d3	1	150	267,1 -> 225,9	28	267,1 -> 53,0	42	1,7 ± 0,9	1 ± 0,1	104 ± 9	1,7 ± 1,3
névirapine-d3	névirapine-d3	1	136	270,2 -> 229,0	24	-	-	-	-	-	-
nordiazépam	nordiazépam-d5	1	130	271 -> 140,0	30	271,0 -> 164,9	27	2,7 ± 0,4	0,7 ± 0,1	106 ± 16	2,8 ± 2,6
nordiazépam-d5	nordiazépam-d5	1	120	276,0 -> 140,0	30	-	-	-	-	-	-
oxazépam	oxazépam-d5	1	132	278,1 -> 240,9	8	287,1 -> 268,9	20	2 ± 0,1	0,9 ± 0,2	96 ± 5	1,8 ± 1,9
oxazépam-d5	oxazépam-d5	1	121	292,1 -> 246,0	20	-	-	-	-	-	-
paracétamol	paracétamol-d4	1	100	152,0 -> 110,0	16	152,0 -> 93,0	26	4 ± 0,4	0,9 ± 0,1	99 ± 4	7,6 ± 8,4
paracétamol-d4	paracétamol-d4	1	100	156,0 -> 114,0	18	-	-	-	-	-	-
primidone	primidone-d5	1	91	219,1 -> 91,0	8	219,1 -> 161,9	28	1,1 ± 0,3	0,8 ± 0,1	102 ± 13	3,9 ± 2,1
primidone-d5	primidone-d5	1	73	224,1 -> 167,1	4	-	-	-	-	-	-
propranolol	propranolol-d7	1	120	260,2 -> 56,0	16	260,2 -> 116,0	32	1,4 ± 0,2	0,7 ± 0,1	94 ± 13	1,7 ± 0,8
propranolol-d7	propranolol-d7	1	110	267,2 -> 55,9	36	-	-	-	-	-	-
ranitidine	diazépam-d5	1	98	315,2 -> 175,9	12	315,2 -> 130,0	24	1,4 ± 0,2	1,2 ± 0,1	138 ± 34	4,8 ± 5,2
ritonavir	névirapine-d3	1	130	721,3 -> 139,9	18	721,3 -> 296,0	32	1,3 ± 0,2	3,3 ± 0,1	97 ± 14	1,9 ± 0,7
salbutamol	salbutamol-d3	1	110	240,0 -> 148,0	15	240,0 -> 222,0	18	6,6 ± 0,8	0,3 ± 0,2	113 ± 18	2,4 ± 3
salbutamol-d3	salbutamol-d3	1	100	143 -> 151	18	-	-	-	-	-	-
saquinavir	névirapine-d3	1	110	671,4 -> 570,2	10	671,4 -> 127,9	46	1,1 ± 0,4	1,8 ± 0,1	113 ± 41	2,8 ± 3,4
sildénafil	sildénafil-d3	1	210	475,2 -> 58,0	46	475,2 -> 283,0	20	2 ± 2,1	0,8 ± 0,2	112 ± 17	4 ± 4,1
sildénafil-d3	sildénafil-d3	1	210	478,2 -> 61,0	54	-	-	-	-	-	-
sotalol	sotalol-d7	1	110	255 -> 212,9	10	255,0 -> 133,0	30	1,5 ± 0,2	0,6 ± 0,1	87 ± 9	6 ± 5
sotalol-d7	sotalol-d7	1	103	280,2 -> 262,1	4	-	-	-	-	-	-
terbutaline	diazépam-d5	1	100	226,0 -> 152,0	14	226,0 -> 107,0	24	3,3 ± 0,2	0,5 ± 0,1	105 ± 16	1,6 ± 0,9
théophylline	caféine-d9	1	110	181,0 -> 124,0	18	181,0 -> 96,0	26	3,7 ± 0,4	1,9 ± 0,2	97 ± 13	5,5 ± 5,2
timolol	propranolol-d7	1	130	317,2 -> 74,0	14	317,2 -> 261,0	22	1 ± 0,1	0,3 ± 0,1	98 ± 8	1,5 ± 1,3
acide fénofibrique	acide fénofibrique-d6	2	88	317,1 -> 231,0	4	317,1 -> 92,0	60	33,7 ± 5,2	0,5 ± 0	120 ± 18	1,8 ± 1,2
acide fénofibrique-d6	acide fénofibrique-d6	2	82	323,1 -> 231	8	-	-	-	-	-	-
atorvastatine	atorvastatine-d5	2	159	557,2 -> 397,2	28	557,2 -> 278,1	48	1,1 ± 0,1	0,9 ± 0,1	106 ± 23	2,5 ± 1,6
atorvastatine d5	atorvastatine d5	2	149	562,3 -> 283,1	48	-	-	-	-	-	-
diclofénac	diclofénac-d4	2	90	297,1 -> 269,9	6	294,2 -> 214,0	18	16,1 ± 2,7	1 ± 0,1	125 ± 16	5,7 ± 2,4
diclofénac-d4	diclofénac-d4	2	90	298,1 -> 253,9	6	-	-	-	-	-	-
gemfibrozile	gemfibrozil-d6	2	70	249,2 -> 120,8	4	249,2 -> 126,8	12	18,9 ± 3,1	0,9 ± 0,1	122 ± 10	2,3 ± 1,4
gemfibrozile d6	gemfibrozile d6	2	90	255,4 -> 120,8	12	-	-	-	-	-	-
ibuprofène	ibuprofène d3	2	80	205,2 -> 160,9	1	-	-	-	1,4 ± 0,1	105 ± 22	22 ± 7,5
ibuprofène d3	ibuprofène d3	2	80	205,2 -> 160,9	1	-	-	-	-	-	-
kétoprofène	ketoprofène-d3	2	60	253,2 -> 209,0	1	-	-	-	0,9 ± 0	145 ± 21	7,4 ± 3,2
ketoprofène-d3	ketoprofène-d3	2	60	256,2 -> 212,0	1	-	-	-	-	-	-
naproxène	naproxène-d3	2	70	229,1 -> 169,9	1	229,1 -> 184,9	10	2,6 ± 4,3	1 ± 0	100 ± 14	4,1 ± 4,9
naproxène-d3	naproxène-d3	2	60	232,1 -> 172,9	12	-	-	-	-	-	-
pravastatine-COOH	atorvastatine-d5	2	151	423,2 -> 321,1	8	423,2 -> 101,1	32	1,5 ± 0,4	1,5 ± 0,3	81 ± 18	6,2 ± 3,9
zidovudine	zidovudine-d3	2	90	266,0 -> 223,0	2	266,0 -> 193,0	6	33,2 ± 10	1,6 ± 0,4	76 ± 2	13,7 ± 8,7
zidovudine d3	zidovudine d3	2	78	269,1 -> 225,8	4	-	-	-	-	-	-

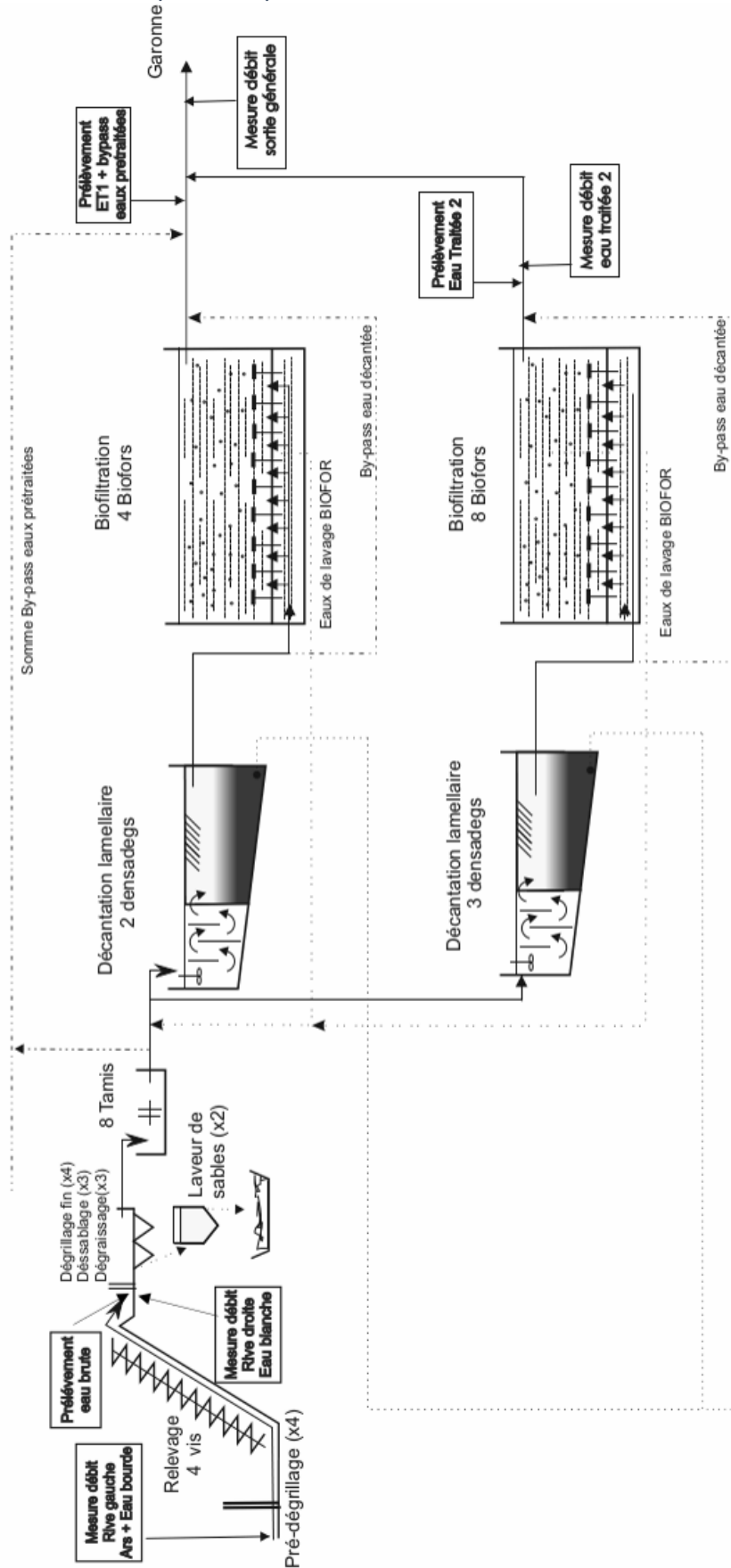
Annexe 3. Synoptique de la STEU de Cantinolle (Filière eaux)



Annexe 4. Synoptique de la STEU de Clos de Hilde (Filière eaux)

<p><b>COMMUNAUTÉ URBAINE</b> de BORDEAUX <b>Clos de Hilde</b></p>	<p>Exploitant : LYONNAISE des EAUX ZONE SUD-OUEST Station de : Clos de Hilde Constructeur: Degremont Mise en service: 1994 Prise en charge: 1994 Extension : 2007</p>	<p><b>CARACTERISTIQUES</b> Type de traitement : physico chimique et biologique 408 300 eq.hab. Débit: 100 000 m3/j</p>	<p>Flux : MES : 33 000 kg/j DBO5 : 24 500 kg/j DCO : 50 000 kg/j Niveau rejet : Arrêté Préfectoral 30 Décembre 2005</p>
---	---	--	---

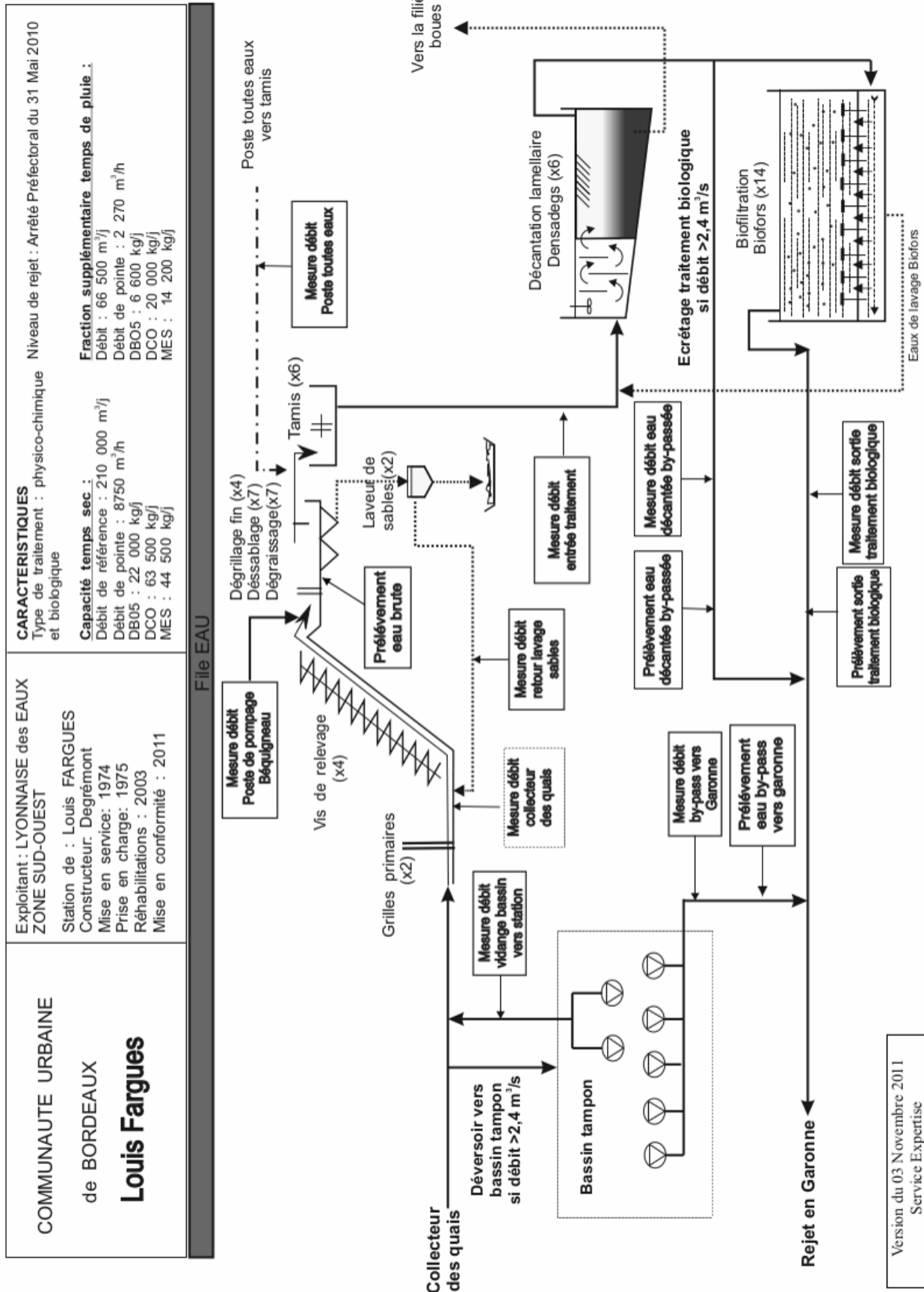
File EAU



Version du 07 Novembre 2011  
Service Expertise



Annexe 5. Synoptique de la STEU de Louis Fargue (Filière eaux)



**Annexe 6. Concentrations dissoutes en pesticides dans la Jalle de Blanquefort de 2013 à 2016 sur les différents sites suivis estimés (LQ : valeur inférieure à la limite de quantification ; i : présence d'interférent ne permettant pas d'estimer une concentration)**

Sites	Date	124 DCPU	134 DCPU	acétochlore ESA	alachlore	atrazine	DFA	DIA	azoxystrobine	carbendazime	chlorotoluron	DCPMU	dichlorvos	diffufencan	diméthachlore	diuron	DMSA	DMST	fipronil	fipronil désulfinyli	fipronil sulfide	fipronil sulfone	fiazasulfuron	hexazinone	hydroxyektrazine	hydroxysimazine	imidaclopride	isoproturon	linuron	métochlorore	métochlorore ESA	métochlorore OA	ométhoate	propiconazole	simazine	siproxamine	terbutryne	terbutryne	terbutylazine déséthyle	terbutylazine	trifloxystrobine	glyphosate	AMPA		
R1-THIL	19/07/13	LQ	LQ	12,0	LQ	1,0	3,0	1,2	3,3	1,0	LQ	LQ	LQ	0,4	0,8	4,3	10,2	0,2	LQ	LQ	0,1	LQ	LQ	1,9	19,1	4,1	3,7	0,1	0,6	16,8	113,9	154,8	LQ	2,3	1,1	LQ	0,8	0,7	0,4	LQ	LQ	225,4	278,5		
	20/09/13	LQ	LQ	2,0	LQ	1,4	3,4	2,0	0,1	3,5	LQ	LQ	LQ	1,5	2,3	7,5	10,2	0,4	LQ	LQ	0,1	LQ	LQ	1,1	16,5	6,7	6,4	0,3	LQ	6,4	90,6	99,2	LQ	2,0	1,3	LQ	2,6	0,7	LQ	LQ	176,5	191,0			
	15/04/14	LQ	LQ	9,4	LQ	0,5	1,1	0,9	0,2	2,0	i	1,5	LQ	0,2	LQ	5,1	5,4	0,1	LQ	LQ	LQ	LQ	0,9	LQ	31,7	5,0	3,9	0,2	i	7,8	117,3	148,1	LQ	2,9	0,5	LQ	0,6	0,2	LQ	LQ	LQ	LQ	280,6		
	29/10/14	LQ	LQ	LQ	LQ	0,9	3,6	LQ	LQ	1,5	LQ	LQ	LQ	0,5	LQ	3,3	13,4	0,4	1,4	LQ	LQ	LQ	LQ	0,8	21,6	7,9	5,4	0,1	LQ	0,5	20,7	19,0	LQ	1,9	1,0	LQ	0,7	LQ	LQ	LQ	LQ	34,2	145,0		
	20/05/15	LQ	LQ	7,6	LQ	0,8	2,8	LQ	1,0	3,1	LQ	LQ	LQ	0,2	LQ	2,5	10,0	0,3	0,9	LQ	LQ	LQ	1,7	1,4	18,2	1,2	3,0	0,2	LQ	107,2	127,3	141,5	LQ	2,0	0,9	LQ	0,6	LQ	0,4	LQ	LQ	51,0	88,7		
	24/06/15	LQ	LQ	3,3	LQ	0,7	2,0	1,4	0,4	0,6	0,1	0,6	LQ	0,3	LQ	2,7	11,0	0,4	1,3	LQ	LQ	LQ	LQ	1,0	11,9	4,5	3,4	0,1	LQ	3,9	52,3	50,6	LQ	1,9	0,9	0,1	0,8	LQ	LQ	0,1	40,6	357,3			
	20/08/15	LQ	LQ	LQ	LQ	1,2	4,1	2,0	0,1	1,1	0,1	0,8	LQ	1,0	LQ	3,3	13,8	0,2	1,3	LQ	0,2	0,5	LQ	0,8	19,7	5,9	4,1	0,1	LQ	1,2	59,7	64,3	LQ	1,5	1,2	0,1	0,7	0,2	0,4	LQ	LQ	20,2	92,1		
	05/02/16	LQ	LQ	18,1	LQ	LQ	LQ	LQ	0,6	LQ	0,7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	3,9	4,0	0,1	0,5	LQ	LQ	LQ	LQ	3,2	15,9	LQ	LQ	2,0	LQ	20,6	174,2	353,0	LQ	3,3	LQ	LQ	0,5	LQ	LQ	LQ	LQ	11,4	41,5	
	07/02/16	LQ	LQ	30,2	LQ	LQ	LQ	LQ	0,4	LQ	0,4	LQ	LQ	LQ	0,4	LQ	3,3	4,8	0,1	0,5	LQ	LQ	LQ	LQ	3,0	15,9	7,0	LQ	1,2	LQ	15,5	220,5	431,4	LQ	2,5	LQ	LQ	0,6	LQ	LQ	LQ	LQ	8,9	45,3	
	07/02/16	LQ	LQ	18,3	LQ	LQ	LQ	LQ	0,4	LQ	0,6	LQ	LQ	LQ	1,1	LQ	4,2	5,1	0,2	0,7	LQ	LQ	LQ	LQ	2,8	15,0	LQ	LQ	2,8	LQ	14,0	187,5	344,8	LQ	3,3	LQ	LQ	1,0	LQ	LQ	LQ	LQ	48,6	86,9	
	06/09/16	LQ	LQ	LQ	LQ	0,7	1,6	LQ	0,1	0,4	LQ	LQ	LQ	LQ	0,1	LQ	1,8	8,7	0,3	1,7	LQ	0,2	0,4	LQ	0,6	9,7	3,6	4,0	0,1	LQ	0,6	53,0	50,6	LQ	1,5	1,0	LQ	1,3	0,2	LQ	LQ	-	-		
11/10/16	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1,7	LQ	LQ	LQ	0,1	LQ	LQ	LQ	0,2	LQ	2,9	15,1	0,2	1,7	LQ	LQ	LQ	LQ	0,8	8,6	0,8	2,7	0,1	LQ	LQ	31,0	25,2	LQ	1,6	LQ	LQ	1,4	LQ	LQ	LQ	LQ	-	-		
12/10/16	LQ	LQ	LQ	LQ	1,3	2,6	LQ	LQ	LQ	0,2	LQ	LQ	LQ	0,3	LQ	3,0	13,9	0,2	1,7	LQ	LQ	LQ	LQ	0,7	10,0	1,1	3,7	0,2	LQ	LQ	32,9	34,5	LQ	1,7	1,8	LQ	1,8	LQ	LQ	LQ	LQ	-	-		
05/11/16	LQ	LQ	LQ	LQ	0,6	1,9	LQ	0,1	0,5	0,5	LQ	LQ	LQ	0,7	LQ	2,9	16,6	0,3	1,9	0,1	0,2	0,4	LQ	0,7	7,8	4,0	6,3	0,3	LQ	0,3	17,4	15,7	LQ	1,3	0,7	LQ	1,2	0,1	LQ	LQ	LQ	LQ	-	-	
R2-HAILLAN	15/04/14	3,3	3,2	1,1	LQ	0,6	LQ	LQ	0,1	4,7	i	8,9	LQ	13,9	LQ	48,7	0,3	0,6	LQ	LQ	LQ	LQ	1,7	LQ	15,4	6,2	66,4	0,1	i	0,6	LQ	LQ	LQ	LQ	16,8	LQ	LQ	3,9	0,1	LQ	LQ	LQ	LQ	378,5	420,8
	29/10/14	LQ	5,9	LQ	LQ	2,9	LQ	LQ	LQ	12,6	LQ	34,7	LQ	13,8	LQ	48,7	0,4	0,5	0,3	LQ	0,4	LQ	LQ	0,3	32,2	44,8	9,5	0,1	LQ	0,8	LQ	LQ	LQ	14,7	1,2	0,1	4,3	4,0	0,5	LQ	LQ	LQ	90,7	467,0	
	20/05/15	LQ	LQ	LQ	LQ	5,1	LQ	LQ	0,3	22,5	0,2	7,8	LQ	6,9	LQ	17,1	0,8	0,6	LQ	LQ	LQ	LQ	17,8	0,2	12,6	2,2	LQ	0,2	LQ	18,5	LQ	LQ	LQ	26,4	LQ	0,2	6,8	LQ	1,3	0,1	LQ	LQ	436,4	1400,0	
	24/06/15	LQ	LQ	0,5	LQ	1,3	0,6	0,7	0,1	1,9	0,1	11,8	LQ	4,8	LQ	28,6	0,5	0,2	0,7	LQ	LQ	LQ	LQ	2,1	0,2	12,5	9,4	2,5	0,1	LQ	0,6	LQ	1,6	LQ	10,1	0,6	0,1	2,4	0,8	0,5	0,1	31,0	1445,6		
	05/02/16	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	18,3	2,0	0,1	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	8,1	20,4	LQ	0,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	24,8	LQ	LQ	4,2	LQ	LQ	LQ	LQ	43,2	980,5	
	07/02/16	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	0,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	18,3	2,0	0,2	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	0,3	8,4	21,6	LQ	1,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	23,6	LQ	LQ	4,2	LQ	LQ	LQ	LQ	43,1	1688,2	
	07/02/16	LQ	10,5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1,8	2,1	16,0	LQ	4,7	LQ	55,8	3,4	2,1	0,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	3,1	LQ	LQ	12,3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	37,3	LQ	LQ	4,0	0,4	LQ	LQ	LQ	LQ	706,9	1617,1
	12/10/16	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	30,7	LQ	0,4	7,1	1,8	8,0	LQ	3,7	LQ	34,4	1,7	1,0	1,3	LQ	LQ	LQ	LQ	10,9	LQ	3,6	1,2	LQ	0,7	LQ	0,8	LQ	LQ	LQ	23,7	LQ	LQ	3,9	1,3	LQ	0,1	-	-		
05/11/16	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	6,0	3,3	15,5	LQ	8,5	LQ	70,4	1,8	0,6	0,7	0,3	0,1	0,3	1,3	LQ	2,1	2,5	5,7	1,1	LQ	0,6	LQ	LQ	LQ	14,6	LQ	LQ	6,5	2,2	LQ	LQ	LQ	LQ	-	-		

Annexes

Sites	Date	124 DCPU	134 DCPU	acétochlore ESA	alachlore	atrazine	DEA	DIA	azoxystrobine	carbendazime	chlorotoluron	DCPMU	dichlorvos	diffufénican	dinétachlore	diuron	DMISA	DMST	fipronil	fipronil désulfanyl	fipronil sulfide	fipronil sulfone	flazasulfuron	hexazinone	hydroxyatrazine	hydroxysimazine	imdaclopride	isoproturon	linuron	metolachlore	metolachlore ESA	metolachlore OA	ométhoate	propiconazole	simazine	siproxamine	terbutylne	terbutylazine	terbutylazine déséthyle	terbutylazine	trifloxystrobine	glyphosate	AMPA
R3-TAILLAN	15/04/14	LQ	LQ	7,0	LQ	0,7	1,4	1,7	0,1	2,0	i	1,7	LQ	0,5	LQ	40,5	4,4	0,2	LQ	LQ	LQ	LQ	1,3	LQ	28,3	4,6	3,1	0,2	i	6,8	81,4	119,6	LQ	3,2	0,9	LQ	1,0	0,2	LQ	LQ	LQ	39,0	159,0
	29/10/14	LQ	LQ	LQ	LQ	1,6	4,4	2,2	LQ	2,1	LQ	LQ	LQ	1,0	LQ	4,2	12,6	0,5	0,7	LQ	LQ	LQ	LQ	1,1	25,9	9,9	5,7	0,2	LQ	0,6	24,5	23,3	LQ	1,7	1,4	0,1	0,9	LQ	0,8	LQ	45,7	113,3	
	20/05/15	LQ	LQ	5,3	LQ	1,0	2,3	LQ	0,5	3,1	0,1	1,9	LQ	1,5	LQ	17,5	5,9	1,2	1,3	LQ	LQ	LQ	1,5	1,0	13,5	0,8	2,2	0,2	LQ	92,5	101,4	112,3	LQ	3,6	0,6	0,1	2,4	LQ	0,3	0,0	90,8	113,2	
	24/06/15	LQ	LQ	2,7	LQ	0,9	2,7	1,7	0,2	0,6	0,1	1,7	LQ	0,9	LQ	21,1	8,3	0,3	1,2	LQ	LQ	LQ	LQ	0,9	10,0	4,1	2,6	0,1	LQ	3,1	50,3	44,8	LQ	1,8	0,9	LQ	1,1	0,1	0,8	0,1	85,3	297,9	
	20/08/15	LQ	LQ	LQ	LQ	0,9	2,5	1,0	0,1	0,7	LQ	1,4	LQ	1,1	LQ	4,3	6,2	0,2	0,8	LQ	LQ	0,4	LQ	0,5	11,2	3,4	1,6	0,1	LQ	0,7	42,1	38,6	LQ	1,2	0,9	0,1	0,9	0,1	0,3	LQ	36,1	141,9	
	05/02/16	LQ	LQ	19,2	LQ	LQ	LQ	LQ	0,6	LQ	1,0	LQ	LQ	0,3	LQ	4,4	3,8	0,1	0,6	LQ	LQ	LQ	LQ	3,0	15,4	LQ	LQ	2,2	LQ	19,4	189,6	369,2	LQ	2,5	LQ	LQ	0,5	LQ	LQ	LQ	12,0	44,4	
	07/02/16	LQ	LQ	13,1	LQ	LQ	LQ	LQ	0,3	LQ	LQ	LQ	LQ	0,6	LQ	17,2		0,1	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	2,0	13,8	7,6	LQ	0,9	LQ	9,5	171,8	389,9	LQ	3,4	LQ	LQ	1,5	LQ	LQ	LQ	13,7	64,2	
	07/02/16	LQ	10,9	12,3	LQ	LQ	LQ	LQ	0,4	LQ	1,0	12,4	LQ	3,6	LQ	44,5	4,3	0,4	0,5	LQ	LQ	LQ	LQ	1,5	8,8	LQ	LQ	5,1	LQ	7,2	140,3	340,6	LQ	16,6	LQ	0,1	3,1	LQ	LQ	LQ	188,4	225,7	
	06/09/16	LQ	LQ	LQ	LQ	0,8	1,8	LQ	0,1	0,3	LQ	LQ	LQ	0,2	LQ	1,8	8,0	0,2	0,7	LQ	0,2	0,4	LQ	0,5	8,0	2,8	2,1	0,1	LQ	0,4	46,9	37,6	LQ	0,7	0,9	LQ	1,0	0,2	LQ	LQ	-	-	
	11/10/16	LQ	LQ	LQ	LQ	1,3	2,5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	0,4	LQ	3,9	14,5	0,3	1,2	LQ	LQ	LQ	LQ	0,7	9,6	0,8	4,3	0,1	LQ	LQ	30,7	27,3	LQ	1,3	LQ	LQ	1,5	LQ	LQ	LQ	-	-	
	12/10/16	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	2,2	LQ	LQ	3,0	0,3	3,2	LQ	0,9	LQ	15,4	12,3	0,3	1,5	LQ	LQ	LQ	LQ	0,5	8,2	0,9	5,3	0,2	LQ	LQ	24,5	28,2	LQ	5,1	LQ	LQ	2,2	LQ	LQ	LQ	-	-	
05/11/16	LQ	LQ	LQ	LQ	0,9	1,6	LQ	0,2	2,0	2,1	2,1	LQ	2,5	LQ	5,0	7,2	0,4	2,4	0,2	0,3	0,7	LQ	0,3	4,7	1,9	5,6	0,9	LQ	0,6	10,6	12,3	LQ	4,3	1,2	0,1	3,4	0,1	LQ	LQ	-	-		
R4-CANT	19/07/13	LQ	LQ	8,4	LQ	0,9	2,0	2,4	2,4	2,9	LQ	LQ	LQ	1,8	0,6	13,1	9,1	1,0	1,7	LQ	0,2	1,0	LQ	1,8	17,5	4,4	21,2	LQ	2,0	15,5	83,7	129,3	LQ	4,8	1,5	LQ	6,4	0,8	LQ	LQ	273,5	2266,7	
	20/09/13	LQ	LQ	1,4	LQ	1,9	2,8	2,8	0,2	5,2	LQ	7,8	LQ	2,6	1,8	24,4	10,4	0,8	LQ	LQ	LQ	LQ	1,2	12,5	6,7	15,6	0,3	LQ	4,9	74,9	80,4	LQ	4,6	1,5	LQ	2,9	0,8	LQ	LQ	414,2	810,3		
	15/04/14	LQ	LQ	7,0	LQ	1,3	1,1	LQ	0,3	5,4	i	1,6	LQ	1,3	LQ	12,0	4,5	0,8	1,2	LQ	LQ	LQ	1,1	LQ	23,3	4,4	17,4	0,1	i	6,8	65,7	116,6	LQ	9,3	0,5	LQ	2,9	0,4	LQ	LQ	79,6	100,2	
	29/10/14	LQ	LQ	LQ	LQ	2,0	2,7	LQ	LQ	5,1	LQ	LQ	LQ	0,7	LQ	21,4	12,4	1,5	7,0	LQ	0,5	LQ	LQ	0,8	19,3	8,1	26,6	0,2	LQ	0,5	17,7	13,6	LQ	5,2	LQ	0,1	5,0	LQ	LQ	LQ	149,2	466,6	
	20/05/15	LQ	LQ	5,9	LQ	1,3	2,4	LQ	0,8	5,6	LQ	1,7	LQ	1,2	LQ	9,0	8,0	0,6	4,6	LQ	0,4	LQ	2,2	1,1	15,1	0,9	10,1	2,0	LQ	103,6	85,1	110,8	LQ	6,0	0,7	0,1	5,7	LQ	0,3	LQ	117,0	379,1	
	24/06/15	LQ	LQ	2,9	LQ	0,6	1,8	LQ	0,5	2,0	LQ	LQ	LQ	0,8	LQ	6,4	9,0	0,8	4,8	LQ	0,6	0,7	LQ	0,7	9,3	3,7	18,0	0,1	LQ	3,0	42,2	50,6	LQ	1,9	0,5	0,1	5,3	0,2	LQ	0,1	91,9	687,1	
	20/08/15	LQ	LQ	LQ	LQ	1,0	3,4	3,0	0,3	2,7	LQ	2,0	LQ	1,4	LQ	6,6	11,2	1,5	3,9	LQ	0,5	0,5	LQ	0,8	14,8	9,3	18,0	0,1	LQ	1,1	40,9	49,2	LQ	5,6	1,8	0,6	9,4	0,4	0,4	0,4	62,1	257,3	
	05/02/16	LQ	LQ	17,8	LQ	LQ	LQ	LQ	0,6	LQ	0,8	LQ	LQ	0,4	LQ	5,7	3,4	0,2	1,2	LQ	LQ	LQ	LQ	2,9	14,3	LQ	LQ	1,9	LQ	18,1	148,9	501,7	LQ	6,0	LQ	LQ	3,8	0,4	LQ	LQ	21,2	151,2	
	07/02/16	LQ	LQ	31,0	LQ	LQ	LQ	LQ	0,4	LQ	0,3	LQ	LQ	0,5	LQ	5,4	3,5	0,2	2,5	LQ	LQ	LQ	LQ	2,7	14,7	8,2	7,7	1,3	LQ	14,1	148,8	601,8	LQ	6,0	LQ	LQ	2,0	0,4	LQ	LQ	26,6	158,3	
	07/02/16	LQ	LQ	17,3	LQ	LQ	LQ	LQ	0,5	LQ	1,0	LQ	LQ	1,6	LQ	16,5	5,6	0,7	1,6	LQ	LQ	LQ	LQ	2,4	12,5	LQ	4,7	5,7	LQ	11,4	176,6	510,0	LQ	14,2	LQ	LQ	6,3	0,4	LQ	LQ	156,0	326,9	
	06/09/16	LQ	LQ	LQ	LQ	0,7	1,3	LQ	0,3	2,2	LQ	LQ	LQ	0,3	LQ	4,5	8,4	1,0	6,4	0,2	1,3	1,1	LQ	0,6	6,3	2,5	15,9	0,1	LQ	0,4	32,8	30,9	LQ	2,9	LQ	LQ	4,8	0,1	LQ	LQ	-	-	
11/10/16	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	2,4	LQ	0,7	1,8	LQ	LQ	LQ	0,5	LQ	5,0	13,3	1,0	6,8	0,3	1,7	1,4	LQ	0,8	7,5	0,7	18,4	0,1	LQ	LQ	20,0	18,2	LQ	5,1	LQ	LQ	7,4	LQ	LQ	LQ	-	-		
12/10/16	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1,6	LQ	0,7	2,2	0,3	LQ	LQ	0,9	LQ	6,5	11,3	0,8	5,5	0,2	1,6	1,0	LQ	0,7	7,5	0,9	16,9	0,2	LQ	LQ	13,1	19,9	LQ	6,4	LQ	0,1	6,3	0,4	LQ	LQ	-	-		



Annexes

Sites	Date	124 DCPU	134 DCPU	acétochlorure ESA	alachlore	atrazine	DEA	DIA	azoxystrobine	carbendazime	chlorotoluron	DCPMU	dichlorvos	diffu fénican	diméthachlore	diuron	DMSA	DMST	fipronil	fipronil désulfanyl	fipronil sulfide	fipronil sulfone	flazasulfuron	hexazinone	hydroxyatrazine	hydroxysimazine	imdaclopride	Isoproturon	linuron	métolachlore	métolachlore ESA	métolachlore OA	ométhoate	propiconazole	simazine	siproxamine	terbutryne	terbutryazine	terbutryazine déséthyle	trifloxystrobine	glyphosate	AMPA
	24/06/15	LQ	LQ	2,3	LQ	0,8	1,2	1,1	0,4	2,2	0,1	LQ	LQ	1,6	LQ	5,0	7,1	0,9	3,9	0,5	0,4	0,5	LQ	0,7	6,9	3,0	14,1	0,1	LQ	2,6	30,5	41,8	LQ	9,0	1,1	0,1	3,6	0,2	LQ	0,1	75,8	572,6
	20/08/15	LQ	LQ	LQ	LQ	1,2	3,3	2,5	0,3	3,9	0,1	3,5	LQ	2,9	LQ	10,9	12,4	2,0	5,9	0,3	0,7	1,1	LQ	0,8	17,2	5,7	20,9	0,1	LQ	1,0	41,9	57,2	LQ	9,4	1,5	0,1	7,0	0,3	0,4	0,0	110,5	660,2
	05/02/16	LQ	LQ	18,6	LQ	LQ	LQ	LQ	0,7	LQ	0,9	LQ	LQ	0,4	LQ	6,1	4,4	0,2	1,2	LQ	LQ	LQ	LQ	2,6	13,6	7,0	3,6	2,2	LQ	16,8	134,3	469,9	LQ	10,0	LQ	LQ	3,9	LQ	LQ	LQ	34,2	173,9
	07/02/16	LQ	LQ	27,3	LQ	LQ	LQ	LQ	0,4	LQ	0,5	LQ	LQ	0,7	LQ	5,5	4,4	0,3	2,3	LQ	LQ	LQ	LQ	2,5	14,7	9,9	7,2	1,5	LQ	13,4	170,1	581,6	LQ	8,2	LQ	LQ	2,0	LQ	LQ	LQ	36,8	190,2
	07/02/16	LQ	LQ	18,6	LQ	LQ	LQ	LQ	0,5	LQ	1,2	LQ	LQ	0,4	LQ	6,9	6,5	0,2	1,1	LQ	LQ	LQ	LQ	2,2	12,8	9,3	5,2	8,1	LQ	10,8	183,3	587,5	LQ	52,7	LQ	LQ	3,1	0,6	LQ	LQ	74,1	186,4
	08/02/16	LQ	LQ	16,9	LQ	LQ	LQ	LQ	0,6	5,8	0,6	1,5	LQ	0,5	LQ	7,6	3,1	0,4	1,2	LQ	LQ	LQ	LQ	2,2	32,5	6,4	5,5	1,6	LQ	10,5	286,6	403,3	LQ	21,2	LQ	LQ	2,7	LQ	LQ	LQ	77,2	230,3
	06/09/16	LQ	LQ	LQ	LQ	0,6	2,0	LQ	0,3	2,3	LQ	2,2	LQ	0,5	LQ	6,7	10,7	1,2	6,5	0,8	1,4	1,3	LQ	0,7	8,9	4,2	22,2	0,1	LQ	0,5	37,3	44,1	LQ	11,9	LQ	LQ	4,9	0,1	LQ	LQ	-	-
	11/10/16	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	2,1	LQ	0,6	1,8	LQ	2,3	LQ	0,5	LQ	6,3	12,6	1,0	6,0	0,3	1,3	1,2	LQ	0,8	9,0	1,0	16,4	0,1	LQ	LQ	19,0	21,1	LQ	6,8	1,2	LQ	7,1	LQ	LQ	LQ	-	-
	12/10/16	LQ	LQ	LQ	LQ	1,2	LQ	LQ	0,4	2,2	0,2	2,1	LQ	0,6	LQ	6,4	8,9	0,8	6,4	0,3	1,2	1,0	LQ	0,7	6,9	0,9	29,5	0,2	LQ	LQ	14,6	21,6	LQ	33,2	LQ	LQ	8,2	0,7	0,4	LQ	-	-
	05/11/16	LQ	LQ	LQ	LQ	0,8	1,4	LQ	0,3	1,2	LQ	0,9	LQ	0,3	LQ	4,1	8,6	1,0	5,1	0,3	0,9	0,8	LQ	0,5	5,2	2,5	13,1	0,1	LQ	0,2	9,0	14,9	LQ	10,7	0,7	LQ	4,6	0,1	LQ	LQ	-	-

**Annexe 7. Concentrations dissoutes en pesticides dans les exutoires pluviaux de Bordeaux Métropole de 2013 à 2016 (LQ : valeur inférieure à la limite de quantification ; i : présence d'interfèrent ne permettant pas d'estimer une concentration)**

SITES	DATES	124 DCPU	134 DCPU	acétochlore ESA	alachlore	atrazine	hydroxatrazine	DEA	DIA	azoxystrobine	carbendazime	chlorotoluron	1343 DCPMU	dichlorvos	diffufénican	diméthachlore	diuron	DM5A	DMST	fipronil	fipronil désulfinyl	fipronil sulfide	fipronil sulfone	flazasulfuron	hexazinone	hydroxymazine	imidaclopride	isoproturon	linuron	métolachlore	métolachlore ESA	métolachlore OA	ométhoate	propiconazole	spirixamine	simazine	terbutryne	terbutryazine	terbutryazine déséthyle	trifloxystrobine	glyphosate	AMPA								
EP-01	25/07/13	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	5,8	LQ	8,5	5,4	228,3	5,4	75,8	LQ	31,0	LQ	138,1	15,5	2,6	LQ	LQ	LQ	LQ	18,6	LQ	13,1	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	192,3	212					
	25/03/14	LQ	LQ	LQ	LQ	2,7	5,6	LQ	LQ	LQ	20,8	-	8,9	LQ	16,0	LQ	48,6	LQ	0,4	LQ	LQ	LQ	LQ	2,1	0,4	11,2	LQ	1,0	-	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	386,5	166,5			
	18/09/14	LQ	65,1	LQ	LQ	LQ	24,8	LQ	LQ	0,9	7,4	LQ	118,2	LQ	7,2	LQ	224,9,1	3,1	1,0	0,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	28,4	LQ	1,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	177,4	259			
	28/10/15	109,0	859,2,0	LQ	LQ	LQ	7,9	LQ	LQ	LQ	228,5	178,04,0	21,7	643,4	LQ	2,4	LQ	850,99,7	5,2	1,1	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	20,0	22,8	21,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	217	380			
	04/08/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	7,4	LQ	LQ	LQ	1,4	39,9	LQ	23,1	LQ	4,7	LQ	70,3	2,2	0,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	0,4	LQ	4,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	788	359			
EP-02	07/08/13	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	9,3	LQ	LQ	3,3	75,6	LQ	56,2	LQ	25,7	LQ	273,3	10,7	5,2	1,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	168,6	223,1			
	25/03/14	LQ	LQ	LQ	LQ	3,4	2,1	3,9	LQ	1,6	28,2	-	35,5	LQ	18,0	LQ	787,6	2,3	1,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1,5	-	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	115,4	506,5			
	18/09/14	LQ	LQ	LQ	LQ	5,3	10,5	25,2	LQ	LQ	8,8	LQ	LQ	LQ	12,6	LQ	137,7	2,4	1,6	3,6	0,8	0,9	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	185,2	870			
	16/04/15	LQ	LQ	LQ	i	118,6	32,2	17,1	13,8	4,8	62,4	LQ	38,1	LQ	18,7	LQ	125,5	5,4	LQ	3,6	0,3	0,3	0,9	LQ	LQ	LQ	89,1	17,2	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	543,5	129,0		
	22/07/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	9,2	LQ	LQ	2,2	45,4	LQ	LQ	LQ	12,3	LQ	38,2	18,9	4,4	3,0	1,1	0,4	1,5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	450,8	176,9			
EP-03	17/09/13	11,8	LQ	LQ	LQ	LQ	3,0	LQ	LQ	1,1	133,1	LQ	14,2	LQ	1,6	LQ	138,7	3,1	1,7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	172,0	288,3		
	25/03/14	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	3,5	LQ	LQ	LQ	61,6	-	9,6	LQ	2,7	LQ	67,1	LQ	0,5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	-	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	609	171,3		
	18/09/14	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	4,3	LQ	LQ	LQ	15,2	LQ	LQ	LQ	6,7	LQ	21,2	6,3	1,0	1,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	154,8	613			
	16/04/15	LQ	LQ	LQ	i	LQ	13,9	LQ	LQ	3,7	59,1	LQ	LQ	LQ	1,6	LQ	112,1	3,0	LQ	3,1	0,1	0,1	0,8	9,9	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	127	186,4		
	28/10/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	9,2	10,7	LQ	LQ	LQ	LQ	21,1	4,8	LQ	2,2	0,2	0,2	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	498	598		
EP-04	25/07/13	LQ	LQ	LQ	LQ	10,0	11,6	LQ	LQ	16,0	69,0	3,7	117,3	LQ	23,3	LQ	497,8	40,0	14,0	4,7	LQ	0,4	1,1	i	LQ	LQ	55,8	3,3	LQ	4,7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	124,19	919,3
	25/03/14	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	3,4	LQ	3,4	LQ	19,4	-	12,6	LQ	80,6	LQ	323,1	LQ	0,6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	0,4	-	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	199,0	908,6	
	18/09/14	LQ	186,5	LQ	LQ	LQ	22,4	LQ	LQ	LQ	28,6	LQ	187,4	LQ	16,5	LQ	277,7,8	2,3	1,4	1,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	30,3	3,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	363,5	106,8		
	28/10/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	44,2	10,3	LQ	LQ	3,6	LQ	57,2	4,6	2,1	2,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	33,1	10,2	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	185,48	458,5		
	04/08/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	3,6	LQ	LQ	1,3	234,7	LQ	33,9	LQ	12,4	LQ	62,4	4,6	2,6	0,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	201,0	152,3				
EP-05	07/08/13	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	10,9	LQ	LQ	1,4	18,5	LQ	39,8	LQ	5,0	LQ	81,6	4,6	1,6	17,4	1,2	1,6	10,3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	229,86	541,4	
	25/03/14	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	6,9	LQ	LQ	LQ	54,4	-	4,3	LQ	3,0	LQ	15,2	LQ	0,6	3,1	0,6	3,5	10,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	471	863		
	18/09/14	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	129,6	75,8	LQ	LQ	i	LQ	LQ	LQ	LQ	i	LQ	60,0	i	i	5,9	1,4	0,6	LQ	i	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	197,0	101,8			
	16/04/15	LQ	LQ	LQ	i	LQ	48,8	LQ	LQ	3,2	122,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	17,8	10,3	LQ	0,9	0,2	0,9	1,3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	141,79	101,7			
	04/08/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	11,0	LQ	LQ	1,4	21,1	LQ	LQ	LQ	LQ	6,7	LQ	12,0	10,3	1,7	1,2	0,3	0,5	1,7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	429	769		



**Annexe 8. Evolution des concentrations (ng.L<sup>-1</sup>) des pesticides en fonction du temps de prélèvement dans le cadre du pollutogramme réalisé sur Bois Gramond (LQ : valeur inférieure à la limite de quantification)**

Temps (min) →	0	5	9	15	22	30	35	48	61	70	89	111	140	178	236
124 DCPU	171,3	90,3	250,8	113,5	122,1	79,0	86,1	66,9	34,2	46,3	25,7	20,7	37,0	25,7	20,3
134 DCPU	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
1343 DCPMU	12,8	14,1	17,0	16,0	10,0	9,6	11,0	7,0	6,8	7,2	8,0	7,6	7,8	LQ	6,9
acétochlore ESA	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
alachlore	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
AMPA	934	821	668	728	681	517	641	643	605	520	661	500	418	508	543
atrazine	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
azoxystrobine	9,2	4,7	6,7	4,2	2,0	1,4	1,5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
carbendazime	12,0	11,5	13,1	10,5	6,5	9,6	7,1	9,3	7,9	8,2	9,6	7,4	6,6	6,0	6,2
chlorotoluron	LQ	LQ	0,7	LQ	LQ	0,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
DEA	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
DIA	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
dichlorvos	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
diflufenican	10,2	39,3	42,1	43,6	18,4	19,8	10,9	5,2	3,5	4,3	4,4	4,6	3,4	2,4	1,6
dimétachlore	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
diuron	35,0	47,0	36,0	24,8	20,1	16,5	15,0	13,2	13,8	15,1	13,7	18,0	15,6	14,5	27,6
DMSA	4,9	11,8	15,8	11,7	4,6	5,1	3,8	2,1	2,3	1,4	1,6	1,5	1,2	LQ	1,4
DMST	6,8	LQ	5,5	3,4	3,7	1,6	1,4	0,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
fipronil	1,0	1,1	1,2	0,5	0,8	0,8	LQ	LQ	LQ	LQ	0,6	LQ	LQ	0,7	0,7
fipronil désulfinyl	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	0,2	0,2
fipronil sulfide	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	LQ	LQ	0,1	LQ	LQ	0,1	0,2
fipronil sulfone	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
flazasulfuron	LQ	LQ	48,3	19,6	42,0	73,3	43,1	18,1	7,2	7,9	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
glyphosate	2747	4682	4261	3857	4601	3809	4112	2807	3165	2940	2879	2312	2109	1734	1534
hexazinone	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
hydroxyatrazine	3,9	2,6	2,2	1,7	1,4	1,9	1,5	1,4	1,4	1,5	1,6	1,7	1,6	2,1	2,9
hydroxysimazine	5,8	45,8	34,9	18,1	17,4	10,2	5,8	3,1	LQ	LQ	LQ	3,1	LQ	LQ	LQ
imidaclopride	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
isoproturon	0,3	0,3	0,2	0,5	0,2	0,5	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
linuron	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
métolachlore	1,8	1,8	1,9	1,8	LQ	2,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
métolachlore ESA	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
métolachlore OA	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
ométhoate	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
propiconazole	250	336	300	1288	482	8333	1633	3214	2180	2475	2975	1355	928	616	609
simazine	15,5	155,7	52,3	46,5	123,2	71,1	34,9	7,6	11,4	12,8	24,0	45,0	24,2	9,7	9,8
spiroxamine	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
terbutryne	4,3	2,8	2,6	3,1	4,4	2,4	3,5	3,2	2,7	2,7	2,5	2,3	2,5	2,2	2,5
terbutylazine	LQ	24,5	8,0	6,6	17,8	10,1	7,1	1,8	1,8	2,5	4,0	7,6	3,8	1,4	1,9
terbutylazine déséthyle	2,0	11,7	5,6	4,5	6,0	3,0	2,3	LQ	1,5	1,5	1,6	2,4	1,3	LQ	1,4
trifloxystrobine	1,2	2,9	4,3	3,5	1,6	1,7	1,0	0,8	LQ	LQ	LQ	0,9	LQ	LQ	LQ



Annexe 9. Concentrations en pesticides (ng.L<sup>-1</sup>) dans les effluents d'entrée (E) et de sortie (S) des STEU étudiées (LQ : valeur inférieure à la limite de quantification, - : non recherché)

SITES	DATES	EFFLUENT	1,2,4 DCPU	1,3,4 DCPMU	1,3,4,5 DCPMU	acétochlorure ESA	aléchlorure	AMPA	atrazine	azoxystrobin	carbendazime	chlorobuturon	DEA	DIA	dichlorvos	diflufenican	diméthachlore	diuron	DMSA	DMST	fipronil	fipronil désulfuryl	fipronil sulfide	fipronil sulfone	fipronil sulfone	flazasulfuron	glyphosate	hexazinone	hydroxyatrazine	hydroxytertrazine	imédaclorure	isoprothuron	linuron	métochlorure	métochlorure ESA	métochlorure OA	ométhoate	propiconazole	sinnazine	spiroxamine	terbutryne	terbutryazine	terbutryazine déséthyle	trifloxystrobin														
																																													E	S												
STEU CANTINOLE	08/07/14	LQ	LQ	19,6	LQ	LQ	1554,9	LQ	3,9	64,1	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1,1	LQ	116,6	21,3	12,9	42,6	0,6	0,9	6,7	LQ	1408,6	LQ	LQ	LQ	142,4	0,2	LQ	LQ	LQ	LQ	81,1	LQ	0,7	111,4	LQ	LQ	LQ	LQ															
		LQ	LQ	7,4	LQ	LQ	1226,5	LQ	LQ	65,4	0,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1,3	LQ	135,4	12,0	5,4	42,1	1,0	2,1	5,0	LQ	332,8	0,6	6,1	LQ	152,1	0,2	LQ	LQ	LQ	LQ	34,9	LQ	LQ	65,4	LQ	LQ	LQ	LQ														
	09/07/14	LQ	LQ	31,1	46,8	LQ	LQ	1184,6	LQ	3,1	50,6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1,3	LQ	408,5	16,9	10,5	47,4	0,6	0,9	5,8	LQ	645,1	LQ	LQ	LQ	161,4	0,1	LQ	2,8	LQ	LQ	LQ	LQ	16,3	LQ	LQ	80,0	LQ	LQ	LQ	LQ												
		LQ	LQ	18,1	19,8	LQ	LQ	1336,9	LQ	LQ	62,1	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1,2	LQ	300,9	8,4	4,5	40,5	0,8	1,6	4,0	LQ	250,7	LQ	6,1	LQ	135,7	0,2	LQ	2,5	LQ	LQ	LQ	LQ	24,7	LQ	LQ	56,0	LQ	LQ	LQ	LQ												
	10/07/14	LQ	LQ	24,6	LQ	LQ	915,5	LQ	3,2	41,3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1,2	LQ	247,5	18,1	9,2	42,5	0,6	0,7	4,6	LQ	1019,7	LQ	LQ	LQ	142,4	0,2	LQ	1,5	LQ	LQ	LQ	LQ	22,1	LQ	1,2	109,0	LQ	LQ	LQ	LQ												
		LQ	LQ	12,7	15,0	LQ	LQ	1443,9	LQ	LQ	63,7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1,3	LQ	288,0	10,3	4,8	39,2	0,6	1,8	4,0	LQ	384,3	LQ	7,4	LQ	141,0	0,1	LQ	0,9	LQ	LQ	LQ	LQ	19,2	LQ	LQ	59,5	LQ	LQ	LQ	LQ												
	09/09/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1619,1	LQ	6,1	13,1	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	50,0	24,6	12,3	64,8	1,6	1,9	6,2	LQ	12192,0	LQ	LQ	LQ	110,0	0,5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	18,0	LQ	LQ	32,7	LQ	LQ	LQ	LQ												
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	2113,6	LQ	2,6	11,9	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	72,7	17,4	8,6	31,0	0,9	4,1	2,5	LQ	1568,7	LQ	2,5	LQ	130,9	0,5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	25,8	LQ	0,5	40,9	LQ	LQ	LQ	LQ												
	10/09/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1564,1	LQ	9,4	11,5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	225,2	LQ	4,2	90,1	1,7	2,2	LQ	LQ	2739,8	LQ	LQ	LQ	183,2	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	31,9	LQ	LQ	LQ	LQ											
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1401,2	LQ	7,1	8,3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	71,0	LQ	3,0	47,8	1,1	1,5	LQ	LQ	743,1	LQ	LQ	LQ	159,3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	909,8	39,4	LQ	LQ	LQ	LQ											
	11/09/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	3664,6	LQ	4,7	7,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	154,7	LQ	2,5	59,7	1,5	8,6	LQ	LQ	1139,1	LQ	LQ	LQ	168,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	23,2	LQ	108,4	37,7	LQ	LQ	LQ	LQ									
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	3292,4	LQ	3,1	6,6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	92,4	LQ	1,8	45,9	1,0	7,7	LQ	LQ	837,7	LQ	LQ	LQ	136,9	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	17,2	LQ	176,0	32,1	1,1	LQ	LQ	LQ									
	05/12/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	969,1	LQ	6,1	29,2	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	23,8	19,5	8,6	76,1	LQ	1,5	11,9	LQ	243,5	LQ	LQ	LQ	142,6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	11,0	LQ	LQ	LQ	LQ								
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	2212,7	LQ	LQ	26,5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	27,1	6,5	2,7	49,4	LQ	5,0	5,6	LQ	477,7	LQ	LQ	LQ	106,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	10,0	LQ	LQ	20,0	LQ	LQ	LQ	LQ							
	06/12/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	690,6	LQ	LQ	35,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	20,5	15,1	8,4	51,7	LQ	LQ	7,0	LQ	450,0	LQ	LQ	LQ	124,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	23,2	LQ	LQ	LQ	LQ						
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1581,7	LQ	LQ	21,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	27,0	10,0	4,0	34,0	LQ	2,6	LQ	LQ	346,0	LQ	LQ	LQ	136,7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	11,4	LQ	LQ	24,3	LQ	LQ	LQ	LQ					
	07/12/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	934,6	LQ	LQ	22,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	21,1	14,8	6,7	64,2	LQ	1,1	5,0	LQ	384,5	LQ	LQ	LQ	109,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	27,8	LQ	LQ	LQ	LQ				
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1781,0	LQ	LQ	25,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	26,3	5,7	2,1	31,7	LQ	3,1	LQ	LQ	345,7	LQ	LQ	LQ	120,3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	43,8	LQ	LQ	LQ	LQ				
	08/12/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1123,6	LQ	12,1	6,6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	14,7	LQ	5,6	36,2	LQ	LQ	LQ	LQ	853,5	LQ	LQ	LQ	169,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	75,1	62,5	LQ	LQ	LQ	LQ		
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	2559,3	LQ	4,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	17,5	LQ	2,2	20,5	LQ	1,8	LQ	LQ	452,8	LQ	LQ	LQ	166,9	1,6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	46,5	43,1	LQ	LQ	LQ	LQ		
	03/03/16	LQ	LQ	9,4	LQ	LQ	703,1	LQ	2,9	15,3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	106,4	9,4	3,1	18,5	LQ	0,3	2,1	LQ	437,1	1,2	5,3	LQ	55,2	0,1	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	10,1	LQ	0,3	10,3	LQ	LQ	LQ	LQ	
		LQ	LQ	6,1	LQ	LQ	930,9	LQ	0,8	12,6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	77,0	3,8	1,6	16,1	LQ	0,9	1,7	LQ	116,1	LQ	4,4	2,1	28,2	0,2	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	8,5	LQ	0,1	7,8	LQ	LQ	LQ

Annexes

SITES	DATES	EFFLUENT	124 DCPU	134 DCPU	1343 DCPMU	acétochlorure ESA	alachlore	AMPA	atrazine	azoxystrobine	carbendazime	chlorotoluron	DEA	DIA	dichlorvos	diflufenican	diméthachlore	diuron	DMSA	DMST	fipronil	fipronil désulfanyl	fipronil sulfide	fipronil sulfone	flazasulfuron	glyphosate	hexazinone	hydroxyoxetrazine	hydroxyméthazine	indatopride	isoproturon	imazuron	métochlorure	métochlorure ESA	métochlorure OA	ométhozate	propiconazole	simazine	spiroxamine	terbutryne	terbutylazine	terbutylazine déséthyle	trifloxystrobine					
																																												E	S			
STEU COS DE HILDE	04/03/16	LQ	LQ	LQ	39,2	LQ	LQ	701,9	LQ	2,6	12,6	1,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	620,2	10,2	3,4	10,6	LQ	LQ	0,9	LQ	441,9	3,4	5,9	LQ	54,8	0,2	LQ	LQ	LQ	LQ	9,0	LQ	0,3	9,9	LQ	LQ	LQ	LQ					
		LQ	LQ	LQ	22,7	LQ	LQ	883,2	LQ	1,4	11,7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1384,4	5,3	1,5	13,0	LQ	0,8	1,5	LQ	218,2	92,0	7,6	3,6	47,8	0,6	LQ	LQ	LQ	LQ	13,3	LQ	0,2	9,4	LQ	LQ	LQ	LQ					
	05/03/16	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	614,7	LQ	2,7	7,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	251,0	7,8	3,4	25,7	LQ	0,5	3,6	LQ	557,2	6,4	3,4	LQ	40,6	0,1	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	0,1	8,3	LQ	LQ	LQ	LQ					
		LQ	LQ	LQ	13,3	LQ	LQ	1011,6	LQ	1,2	5,5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	671,6	3,5	1,0	14,7	LQ	0,7	1,7	LQ	342,9	11,5	3,1	2,0	28,7	0,1	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	6,0	LQ	0,1	7,4	0,4	LQ	LQ				
	16/11/16	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	-	LQ	7,1	19,7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	9,9	30,5	11,2	31,6	LQ	1,1	9,0	LQ	-	LQ	4,6	LQ	90,2	3,6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	17,0	LQ	LQ	21,9	LQ	LQ	LQ	LQ			
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	-	LQ	1,5	19,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	11,5	13,6	5,2	33,7	0,8	3,9	3,7	LQ	-	LQ	3,5	LQ	83,8	2,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	12,3	LQ	LQ	15,5	LQ	LQ	LQ	LQ			
	19/07/16	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1168,9	LQ	2,5	14,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	15,1	19,4	7,1	26,4	0,4	0,6	3,2	LQ	671,4	LQ	4,8	LQ	82,8	0,6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	12,7	LQ	0,7	19,3	LQ	LQ	LQ	LQ			
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1972,8	LQ	1,1	LQ	23,5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	20,0	15,9	7,7	31,9	0,7	5,0	4,1	LQ	319,3	LQ	5,7	3,9	134,7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	10,0	LQ	0,3	21,4	2,3	LQ	LQ	LQ			
	14/10/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1687,5	LQ	17,3	8,4	7,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	13,9	LQ	3,0	17,5	LQ	0,9	3,6	LQ	400,7	LQ	12,6	11,9	66,6	76,2	0,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	101,7	37,3	2,6	LQ	LQ			
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1578,8	LQ	30,6	6,5	8,3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	20,4	LQ	2,2	38,5	LQ	1,1	4,2	LQ	355,5	LQ	10,1	12,9	67,7	161,9	0,6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	63,1	LQ	67,1	20,5	2,8	LQ	LQ			
	15/10/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1540,3	LQ	21,4	10,4	6,3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	13,7	LQ	2,6	30,5	LQ	1,1	6,9	LQ	370,4	LQ	9,3	9,4	55,0	106,5	2,1	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	78,1	38,4	4,9	LQ	LQ			
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1648,8	LQ	15,9	5,8	8,3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	13,2	LQ	1,3	22,1	LQ	1,0	2,5	LQ	243,5	LQ	7,4	10,9	53,8	92,9	2,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	31,2	LQ	48,9	20,8	2,8	LQ	LQ			
	16/10/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1544,2	LQ	18,3	7,9	6,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	12,5	LQ	2,0	30,8	LQ	1,0	5,4	LQ	365,0	LQ	10,8	11,6	88,1	102,4	2,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	108,3	37,0	3,7	LQ	LQ			
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1547,8	LQ	27,7	6,6	8,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	19,5	LQ	1,5	24,0	LQ	1,1	3,6	LQ	252,6	LQ	9,2	10,7	73,0	102,6	0,6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	23,5	LQ	64,2	25,3	2,7	LQ	LQ		
	06/12/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1317,6	LQ	320,4	LQ	10,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	48,4	LQ	12,1	3,4	37,2	LQ	1,4	6,9	LQ	626,1	LQ	2,4	8,1	LQ	57,1	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	9,6	LQ	LQ	23,2	LQ	LQ	LQ	
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	576,7	LQ	669,9,6	LQ	13,0	6,1	22,4	LQ	LQ	LQ	LQ	108,8	LQ	10,3	3,7	27,8	LQ	LQ	LQ	235,1	LQ	1,5	136,1	LQ	80,3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	26,5	LQ	71,4	LQ	LQ	8,9	LQ	LQ	LQ	
	07/12/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	583,5	LQ	139,7,0	LQ	14,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	109,9	LQ	14,8	5,7	30,7	LQ	LQ	LQ	274,8	LQ	1,9	20,2	LQ	64,7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	9,5	LQ	LQ	16,1	LQ	LQ	LQ	LQ
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1003,8	LQ	388,4,1	LQ	20,1	3,9	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	117,7	LQ	9,3	3,5	22,6	LQ	LQ	LQ	231,8	LQ	1,8	105,4	LQ	70,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	23,7	LQ	43,8	LQ	9,4	LQ	LQ	LQ	
	08/12/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	727,5	LQ	129,2,6	LQ	7,0	14,9	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	570,2	LQ	14,6	6,3	31,6	LQ	LQ	LQ	1229,2	LQ	3,1	14,8	8,1	70,3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	23,4	LQ	LQ	LQ	LQ
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	748,4	LQ	125,2,3	LQ	14,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	550,7	LQ	7,3	2,5	24,0	LQ	LQ	LQ	649,1	LQ	1,9	27,3	LQ	66,9	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	18,1	LQ	LQ	20,9	LQ	LQ	LQ	LQ	

Annexes

SITES	DATES	EFFLUENT	124 DCPU	134 DCPU	1343 DCPMU	acétochlore ESA	alachlore	AMPA	atrazine	azoxystrobine	carbendazine	chlorotoluron	DEA	DIA	dichlorvos	diflufenican	diméthachlore	diuron	DMSA	DMST	fipronil	fipronil désulfanyl	fipronil sulfide	fipronil sulfone	flazasulfuron	glyphosate	hexazinone	hydroxyatrazine	hydroxytertrazine	imidaclpride	isoproturon	linuron	métochlorure	métochlorure ESA	métochlorure OA	ométhoate	propiconazole	spiroxamine	simazine	terbutryne	terbutylazine	terbutylazine déséthyle	trifloxystrobine			
																																												E	S	
STEU LOUIS FARGUE	02/09/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1558,9	LQ	3,8	13,9	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	53,9	13,2	6,2	11,3	LQ	LQ	1,1	LQ	733,3	2,8	8,7	16,6	67,2	5,9	LQ	LQ	LQ	LQ	10,1	LQ	LQ	28,1	LQ	LQ	LQ	LQ			
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1447,0	LQ	2,6	17,3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	55,5	12,5	5,7	18,9	LQ	0,9	2,7	LQ	1166,6	2,4	11,6	14,3	75,8	6,8	LQ	LQ	LQ	LQ	38,2	LQ	0,4	22,4	LQ	LQ	LQ	LQ		
	03/09/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1577,4	LQ	3,7	8,6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	90,3	14,8	6,2	12,3	LQ	LQ	1,4	LQ	705,6	2,3	7,0	9,9	66,8	0,9	LQ	LQ	LQ	LQ	10,9	LQ	LQ	38,6	LQ	LQ	LQ	LQ		
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1542,5	LQ	2,7	16,3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	98,2	13,1	5,8	19,9	LQ	0,8	2,6	LQ	709,4	2,4	10,5	13,4	73,4	1,5	LQ	LQ	LQ	LQ	24,6	LQ	0,3	29,6	LQ	LQ	LQ	LQ		
	04/09/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1476,7	LQ	5,8	9,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	92,2	LQ	2,3	27,8	LQ	1,1	LQ	LQ	1197,3	16,2	9,6	107,3	85,7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	202,5	40,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ		
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	2031,1	LQ	4,8	9,1	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	86,2	LQ	1,6	34,2	LQ	1,9	LQ	LQ	816,6	12,4	9,7	89,5	87,4	0,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	18,3	LQ	76,0	27,7	LQ	LQ	LQ	LQ	
	06/12/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	743,8	LQ	LQ	15,6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	20,5	11,9	4,8	36,4	LQ	1,3	8,6	LQ	264,6	3,1	10,5	LQ	76,7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	15,3	LQ	LQ	LQ	LQ	
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1229,1	LQ	LQ	17,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	22,3	7,9	3,5	23,5	LQ	LQ	3,9	LQ	311,3	2,5	9,9	LQ	70,7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	80,3	LQ	LQ	13,2	LQ	LQ	LQ	LQ	
	07/12/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1063,4	LQ	LQ	17,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	21,6	8,6	4,5	32,9	LQ	LQ	6,2	LQ	218,0	2,7	12,2	11,1	63,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	10,8	LQ	LQ	22,7	LQ	LQ	LQ	LQ	
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1492,4	LQ	LQ	22,1	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	25,0	6,4	2,8	20,9	LQ	LQ	LQ	LQ	318,8	2,2	13,4	12,1	74,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	64,3	LQ	LQ	19,5	LQ	LQ	LQ	LQ	
	08/12/15	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1014,5	LQ	LQ	22,5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	58,7	11,3	5,4	25,6	LQ	LQ	4,7	LQ	207,4	2,9	11,7	14,5	82,3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	12,2	LQ	LQ	34,5	LQ	LQ	LQ	LQ	
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1065,4	LQ	LQ	29,7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	43,9	7,3	3,8	21,3	LQ	LQ	LQ	LQ	235,1	2,3	10,9	11,8	70,7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	49,9	LQ	LQ	30,3	LQ	LQ	LQ	LQ	
	03/03/16	LQ	LQ	22,6	LQ	LQ	LQ	435,3	LQ	0,7	23,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	7,3	LQ	126,4	4,7	3,2	6,3	LQ	0,3	1,5	LQ	200,5	1,5	8,1	8,0	13,8	0,5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	64,0	LQ	0,1	14,0	LQ	LQ	LQ	LQ
		LQ	LQ	10,8	LQ	LQ	LQ	381,6	LQ	LQ	14,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	8,7	LQ	75,2	3,4	1,5	5,9	LQ	0,3	1,4	LQ	221,9	LQ	4,3	5,7	9,5	0,2	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	29,9	LQ	0,1	9,5	0,5	LQ	LQ	LQ
	04/03/16	LQ	LQ	7,4	LQ	LQ	LQ	564,6	LQ	1,4	23,7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	5,0	LQ	65,7	4,4	2,4	8,9	LQ	0,5	1,7	4,2	20019,1	2,2	10,5	9,6	25,0	0,2	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	30,2	LQ	0,1	13,2	LQ	LQ	LQ	LQ
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	614,6	LQ	0,7	19,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	5,6	LQ	48,0	2,8	1,0	10,1	LQ	0,9	3,2	LQ	8872,6	1,6	8,7	8,4	13,6	0,2	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	26,2	LQ	0,1	8,8	0,7	LQ	LQ	LQ
	05/03/16	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	407,1	LQ	1,4	10,9	5,4	LQ	LQ	LQ	LQ	2,6	LQ	56,5	5,6	2,2	8,4	LQ	0,3	1,6	LQ	582,8	2,2	13,3	10,7	23,6	1,3	LQ	1,2	LQ	LQ	LQ	LQ	14,0	LQ	0,2	17,2	LQ	LQ	LQ	LQ
		LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	645,8	LQ	0,7	8,1	3,0	LQ	LQ	LQ	LQ	3,5	LQ	45,7	3,2	1,3	8,8	LQ	0,6	2,5	2,0	1662,2	1,4	9,0	8,0	14,7	0,7	LQ	0,9	LQ	LQ	LQ	LQ	15,9	LQ	0,1	11,3	1,2	LQ	LQ	LQ

**Annexe 10. Concentrations dissoutes en pesticides (ng.L<sup>-1</sup>) dans les effluents du réseau d'assainissement de Bordeaux Métropole (EU-01 à EU-14), et dates de prélèvement (LQ : valeur inférieure à la limite de quantification ; i : présence d'interférent ne permettant pas d'estimer une concentration ; - : non recherché)**

Date	Site	124 DCPU	134 DCPU	acétochlorure ESA	alachlore	atrazine	hydroxyatrazine	DEA	DIA	azoxystrobine	carbendazime	chlorotoluron	DCPMU	dichlorvos	diflufenican	diméthachlore	diuron	DMSA	DMST	fipronil	fipronil désulfinyli	fipronil sulfide	fipronil sulfone	fiazulfuron	hexazinone	hydroxysimazine	imidaclopride	isoproturon	linuron	métolachlore	métolachlore ESA	métolachlore OA	ométhoate	propiconazole	simazine	spiroxamine	terbutryne	terbutylazine d'éscéthyle	terbutylazine	trifloxystrobine	glyphosate	AMPA								
juil.-13	EU-01	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	12,6	LQ	LQ	LQ	48,8	LQ	LQ	LQ	4,5	LQ	16,6	8,5	2,2	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	12,3	LQ	LQ	LQ	10,7	LQ	LQ	LQ	-	-							
	EU-02	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	21,1	LQ	LQ	4,3	53,2	LQ	28,8	LQ	LQ	LQ	32,6	12,1	5,6	7,7	LQ	0,2	2,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	17,8	LQ	LQ	LQ	-	-								
	EU-03	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	66,2	LQ	LQ	3,4	16,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	23,8	19,6	6,6	LQ	LQ	0,8	2,2	LQ	96,0	LQ	144,7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	37,2	LQ	LQ	LQ	3,9	-	-						
	EU-04	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	20,2	LQ	LQ	2,2	21,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	25,3	10,1	5,4	4,5	LQ	0,4	1,7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	62,6	LQ	LQ	LQ	-	-						
	EU-05	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	23,7	LQ	LQ	2,6	14,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	16,3	6,0	4,4	8,3	LQ	0,6	2,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	36,4	LQ	LQ	LQ	-	-						
sept.-13	EU-01	113,6,7	935,1	LQ	LQ	LQ	12,1	LQ	LQ	3,0	214,4	LQ	22,8	LQ	LQ	LQ	118,6	22,0	2,9	13,7	0,3	0,3	1,9	LQ	LQ	LQ	52,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	-	-			
	EU-02	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	28,3	LQ	LQ	2,0	61,0	LQ	48,2	LQ	31,8	LQ	45,5	8,6	5,3	26,7	0,5	0,5	5,9	LQ	LQ	LQ	114,6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	-	-		
	EU-03	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	22,2	LQ	LQ	3,3	17,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	13,9	15,1	9,5	7,0	LQ	0,2	2,4	LQ	LQ	LQ	LQ	170,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	-	-		
	EU-04	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	2,4	LQ	LQ	12,4	LQ	LQ	LQ	37,0	4,8	2,0	5,0	LQ	0,7	3,2	LQ	LQ	LQ	LQ	19,2	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	-	-		
	EU-05	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	22,0	LQ	LQ	2,5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	12,2	19,7	3,1	2,4	LQ	0,2	1,4	LQ	LQ	LQ	LQ	64,0	11,6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	-	-	
jun.-14	EU-06	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1,3	LQ	i	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	3,9	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	i	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	-	-		
	EU-07	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	2,2	LQ	i	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	2,0	1,6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	i	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	-	-			
	EU-08	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1,9	LQ	i	LQ	LQ	LQ	LQ	52,0	4,8	6,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	i	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	-	-			
	EU-09	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1,6	LQ	i	LQ	LQ	LQ	LQ	17,0	4,3	2,3	3,2	LQ	0,3	0,2	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	i	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	-	-			
	EU-10	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1,6	LQ	i	LQ	LQ	LQ	LQ	541,6	4,1	LQ	0,7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	i	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	-	-		
oct.-14	EU-06	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	5,3	4,2	LQ	1,6	LQ	0,2	0,9	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	-	-		
	EU-07	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	57,5	6,9	28,0	3,9	LQ	7,6	3,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	-	-	
	EU-08	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	5,7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	2,8	2,3	4,6	LQ	0,1	0,6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	-	-		
	EU-09	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	75,3	6,7	2,3	21,9	LQ	0,7	4,4	LQ	LQ	LQ	LQ	98,3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	-	-
	EU-10	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	13,7	3,9	LQ	0,9	LQ	0,2	0,7	LQ	LQ	LQ	LQ	85,1	168,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	-	-
sept.-15	EU-11	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	6,6	14,6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	16,0	23,6	11,1	31,7	1,1	1,1	3,7	LQ	LQ	LQ	62,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	494,1	368,7		
	EU-12	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	26,4	6,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	5,8	60,5	5,0	11,2	4,0	0,5	3,1	LQ	LQ	LQ	11,5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	198,4	299,5		
	EU-13	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	2,4	43,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	4,8	2,8	LQ	1,5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	8,2	0,6	LQ	1,6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	172,4	LQ	
	EU-14	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1,6	7,1	0,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	55,8	LQ		
oct.-15	EU-11	LQ	LQ	LQ	LQ	75,7	LQ	LQ	LQ	4,6	11,5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	76,3	59,0	6,7	56,0	1,3	1,6	5,4	LQ	LQ	LQ	57,9	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	978,2	374,5	
	EU-12	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	4,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	17,9	1,4	25,8	LQ	0,9	1,8	LQ	LQ	LQ	LQ	30,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	85,7	LQ	
	EU-13	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	16,1	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	2,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ		
	EU-14	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	3,6	1,1	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	127,4	LQ		

Annexe 11. Concentrations dissoutes en pesticides dans les eaux usées domestique de Bordeaux Métropole (ng.L<sup>-1</sup>) et dates de prélèvement (LQ : valeur inférieure à la limite de quantification ; i : présence d'interférent ne permettant pas d'estimer une concentration ; - : non recherché)

Date	site	124 DCPU	134 DCPU	acétochlore ESA	alachlore	atrazine	hydroxyatrazine	DEA	DJA	azoxystrobine	carbendazime	chlorotoluron	DCPMU	dichlorvos	diffufénican	diméthachlore	diuron	DMSA	DMST	fipronil	fipronil désulfinyli	fipronil sulfide	fipronil sulfone	fiazasulfuron	hexazinone	hydroxysimazine	imidaclopride	isoproturon	linuron	métolachlore	métolachlore ESA	métolachlore OA	oméhoate	propiconazole	simazine	spiroxamine	terbutyrene	terbutylazine déséthyle	terbutylazine	trifloxystrobine	glyphosate	AMPA																		
Juin 2015	DOM-4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	6,4	16,1	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	11,9	LQ	6,6	1,1	0,4	9,5	LQ	LQ	LQ	21,9	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	31,0	LQ	LQ	LQ	51,6	124,9																		
	DOM-01	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	23,1	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	2,8	32,9	31,5	108,3	1,3	3,0	12,0	LQ	LQ	LQ	18,5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	334,1	726,0																
	DOM-5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	5,2	14,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	7,1	LQ	18,3	LQ	0,5	1,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	136,1	1717,1															
	DOM-8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	10,6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	6,0	LQ	19,8	LQ	0,4	4,4	LQ	LQ	LQ	587,7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	192,2	3563,0													
	DOM-6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	19,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	10,4	333,8	29,8	0,6	0,9	9,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	106,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	504,9	1513,6														
	DOM-2	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	3,5	46,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	4,7	87,5	244,1	139,9	6,0	3,4	24,6	LQ	LQ	LQ	87,9	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	14,3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1591,2	3210,9														
	DOM-3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	20,6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	5,7	40,5	39,8	45,6	1,2	2,1	9,3	LQ	LQ	LQ	333,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	453,1	799,7													
DOM-7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	6,6	11,2	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	33,5	8,9	34,5	1,1	0,7	6,0	LQ	LQ	LQ	33,9	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	100,6	1059,6														
déc-15	DOM-4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	10,5	16,2	LQ	18,9	LQ	LQ	LQ	LQ	57,5	14,4	8,9	14,3	LQ	LQ	2,2	LQ	LQ	LQ	10,7	0,2	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	66,3	510,4												
	DOM-01	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	25,4	LQ	LQ	LQ	3,0	LQ	11,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	39,8	2,9	LQ	30,0	LQ	0,6	3,4	LQ	LQ	14,5	LQ	0,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	2,4	LQ	LQ	LQ	85,6	357,2							
	DOM-5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	12,6	45,7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	3,7	209,0	43,0	9,6	LQ	LQ	4,3	LQ	LQ	LQ	105,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	2,2	LQ	LQ	LQ	80,7	351,9				
	DOM-8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	2,9	8,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	3,4	11,4	LQ	24,6	LQ	LQ	2,5	LQ	LQ	LQ	14,8	0,3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	6,7	LQ	LQ	LQ	105,0	307,2				
	DOM-6	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1,6	14,1	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	3,9	17,7	14,2	2,4	LQ	LQ	4,4	LQ	LQ	LQ	12,3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	5,2	LQ	LQ	LQ	69,3	322,7			
	DOM-2	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	22,8	LQ	LQ	LQ	2,0	LQ	8,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	36,5	4,1	LQ	118,8	1,4	1,1	15,2	LQ	LQ	13,1	LQ	0,4	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	2,0	LQ	LQ	LQ	346,7	968,3
	DOM-3	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	2,3	10,2	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	12,0	11,1	40,7	0,9	0,8	4,1	LQ	LQ	LQ	26,6	0,2	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	156,8	1120,8	
DOM-7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	17,6	3,8	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1,5	4,3	11,4	38,9	0,4	LQ	2,5	LQ	LQ	LQ	3,0	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	85,0	152,5	

Annexe 12. Concentrations dissoutes dans le cadre de la calibration *in-situ* sur la Jalle de Blanquefort (ng.L<sup>-1</sup>)

	21/01/2015	22/01/2015	23/01/2015	24/01/2015	25/01/2015	26/01/2015	27/01/2015	28/01/2015	29/01/2015	30/01/2015	31/01/2015	01/02/2015	02/02/2015	03/02/2015	04/02/2015
124 DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
134 DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	12,3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1343 DCPMU	2,3	2,0	1,2	1,5	1,9	2,0	2,0	2,6	19,7	9,4	5,0	3,5	2,6	1,8	2,4
acétochlore ESA	56,9	60,5	53,5	52,8	56,1	51,9	50,0	40,3	22,8	27,3	41,2	34,7	50,7	50,0	49,0
alachlore	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
atrazine	0,9	0,5	0,9	0,9	0,7	0,8	0,7	0,9	0,9	1,4	4,1	1,8	0,9	1,1	1,5
azoxystrobine	1,7	1,9	1,5	1,5	1,3	1,2	1,4	1,2	0,9	1,3	1,4	1,2	1,4	1,3	1,3
carbendazime	7,3	6,6	7,9	6,7	8,5	7,7	6,9	6,9	19,0	12,2	9,8	6,9	7,6	6,2	6,2
chlorotoluron	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,5	0,5	0,4	0,3	0,3
DEA	1,1	1,5	1,5	1,2	1,7	1,6	1,6	1,3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
DIA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
dichlorvos	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
diflufénican	0,6	1,4	0,6	0,8	0,5	0,5	0,6	0,6	2,1	2,1	1,3	0,9	0,7	0,6	0,5
dimétachlore	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
diuron	10,2	9,0	9,2	8,5	10,1	9,3	11,2	11,0	69,1	41,3	24,8	16,9	11,1	9,1	10,7
DMSA	4,6	4,5	4,7	5,0	5,1	5,4	5,8	5,0	3,7	2,6	3,2	2,3	2,4	2,5	3,5
DMST	0,4	0,5	1,0	0,4	0,5	0,6	1,8	1,2	0,8	0,8	3,5	0,8	0,3	0,6	1,4
fipronil	1,5	1,5	1,7	1,9	1,9	2,5	2,4	1,8	1,8	0,9	1,0	0,8	1,6	1,2	1,1
fipronil désulfinyl	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,1	< LQ	0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
fipronil sulfide	0,20	0,18	0,18	0,19	0,16	0,22	0,21	0,18	0,16	0,15	0,18	0,13	0,12	0,15	0,15
fipronil sulfone	0,43	0,20	0,30	0,23	0,28	0,40	0,34	0,34	0,39	0,31	0,25	0,27	0,18	0,25	0,26
flazasulfuron	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
hexazinone	3,2	3,3	3,7	3,1	3,2	3,0	3,8	3,2	1,6	2,5	3,5	3,1	3,6	3,8	4,5
hydroxyatrazine	76,3	74,7	76,7	68,2	71,2	69,8	60,6	58,1	31,1	66,2	87,2	74,5	105,8	100,2	100,4
hydroxysimazine	13,3	12,9	13,4	14,0	16,5	15,0	12,7	15,2	11,0	17,4	17,7	14,2	15,6	15,3	15,6
imidaclopride	4,9	4,7	6,2	7,7	9,0	8,2	7,1	8,1	3,9	3,0	3,5	3,6	3,8	3,5	4,7
isoproturon	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,7	0,5	0,7	0,5	0,5	0,5	0,4
linuron	< LQ	< LQ	< LQ	0,3	0,2	0,5	1,5	0,6	1,1	0,3	0,3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
métolachlore	24,2	23,5	22,9	21,7	21,7	20,6	20,9	17,6	9,7	15,6	21,1	20,9	25,2	24,1	27,8
métolachlore ESA	431,6	430,7	371,0	373,0	362,7	374,7	346,7	285,9	179,2	195,3	294,6	338,9	392,1	355,6	359,8
métolachlore OA	355,9	343,9	330,9	325,0	310,2	287,5	284,3	244,0	148,3	330,7	316,0	296,9	376,0	338,8	348,5
ométhoate	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
propiconazole	5,6	4,6	4,8	4,6	5,0	6,6	7,6	12,1	77,9	5,2	25,6	14,0	8,1	6,6	6,4
simazine	0,9	< LQ	0,8	0,7	< LQ	0,6	< LQ	0,9	< LQ	0,8	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
spiroxamine	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
terbutryne	2,9	2,6	3,0	2,7	2,2	2,2	2,5	2,8	6,2	4,1	3,8	2,4	1,8	1,7	1,8
terbutylazine	0,7	0,8	0,8	0,7	0,7	0,9	1,1	1,0	0,9	1,1	7,2	2,4	1,1	1,4	2,3
terbutylazine déséthyle	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
trifloxystrobine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,3

	21/01/2015	22/01/2015	23/01/2015	24/01/2015	25/01/2015	26/01/2015	27/01/2015	28/01/2015	29/01/2015	30/01/2015	31/01/2015	01/02/2015	02/02/2015	03/02/2015	04/02/2015
abacavir	12,1	13,3	15,7	12,6	14,9	13,0	12,7	12,9	11,7	11,6	7,3	6,3	8,6	7,8	10,5
acébutolol	32,6	51,6	36,7	45,2	49,0	58,8	68,9	57,0	38,8	37,0	26,2	20,9	24,8	22,8	24,4
acide clofibrigue	6,5	6,3	6,4	7,1	6,9	7,2	6,8	7,1	3,6	2,9	2,8	3,0	3,1	3,7	3,3
acide fénofibrique	213,2	206,2	255,6	240,1	218,6	209,1	198,4	254,2	130,6	127,1	114,5	111,7	103,0	121,2	129,8
amitriptyline	1,1	< LQ	1,3	2,0	1,2	1,3	1,4	1,5	1,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,8	< LQ
aténolol	63,1	70,9	87,2	71,6	100,8	98,3	77,6	83,4	52,1	47,7	42,9	41,8	50,1	54,2	42,1
atorvastatine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
bézafigurate	43,6	42,4	47,1	40,6	44,4	47,0	53,6	53,7	25,1	22,3	19,2	22,7	21,1	20,6	23,9
bisoprolol	23,6	34,5	29,6	37,7	36,6	44,1	49,7	43,3	17,9	19,5	16,4	12,1	16,4	15,0	13,4
caféine	208,6	204,7	211,8	158,5	173,2	165,5	140,4	218,3	641,4	265,0	257,9	208,9	200,3	143,8	207,3
carbamazépine	47,4	45,9	52,2	53,5	57,4	55,9	52,9	58,0	30,4	21,8	19,6	20,5	22,4	25,5	25,1
cétirizine	45,3	46,1	38,8	45,3	47,1	46,5	41,3	45,7	25,0	15,7	16,3	16,2	17,5	18,4	22,0
clopidogrel	1,1	0,9	1,5	1,1	1,7	1,3	1,4	1,2	1,2	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8
diclofénaç	88,2	85,2	83,5	93,3	85,8	90,6	87,3	81,2	41,0	39,9	43,2	59,3	53,5	50,9	53,0
disopyramide	12,7	15,4	17,7	19,6	18,7	20,2	17,0	16,2	7,1	6,8	6,4	6,8	7,2	7,8	7,3
fluoxétine	1,0	< LQ	0,6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
gabapentine	843,3	762,4	787,2	783,0	887,0	907,0	689,8	733,6	372,8	349,6	286,3	307,4	331,0	364,2	312,2
gemfibrozile	15,2	15,5	18,0	13,3	15,1	11,7	14,0	14,0	8,2	7,7	5,9	7,2	8,5	7,9	7,1
hydroxy ibuprofène	336,1	348,2	320,7	254,2	343,9	206,9	223,1	269,7	317,6	247,4	226,0	283,0	204,0	167,6	269,4
ibuprofène	45,3	38,4	40,2	30,5	34,3	26,9	21,5	30,7	101,1	45,1	40,3	48,0	32,0	26,1	38,2
kétoprofène	52,3	45,5	48,1	45,9	48,2	41,2	34,7	50,2	41,1	32,5	29,3	27,1	22,8	22,5	26,7
lamivudine	6,8	8,2	8,0	6,4	8,7	6,7	6,5	6,8	5,5	4,3	4,1	4,5	4,0	4,3	4,1
levetiracetam	5,8	5,5	5,9	5,2	7,3	5,7	5,6	5,6	5,6	4,2	4,2	3,8	3,6	2,9	3,4
lorazépam	7,5	9,0	7,6	5,9	10,0	11,0	13,7	11,4	5,3	3,6	4,0	2,4	2,6	2,7	3,7
losartan	3,5	4,1	6,1	2,8	4,3	5,3	4,8	5,2	2,5	0,9	0,9	2,2	1,6	3,2	3,2
méprobamate	31,6	30,9	31,8	30,2	29,3	34,5	32,1	32,3	14,8	9,8	12,0	14,6	15,5	16,2	16,2
métoprolol	9,2	11,0	9,3	11,5	12,9	14,6	16,2	14,4	5,9	6,2	5,2	4,6	6,2	5,5	4,5
naproxène	89,3	80,3	88,0	63,5	73,2	55,1	47,8	68,4	68,2	46,7	42,1	45,7	38,5	36,4	46,5
névirapine	2,3	2,5	2,8	2,5	3,5	2,8	3,7	3,4	2,0	1,9	1,1	2,1	0,9	2,1	1,3
nordiazépam	0,9	1,2	1,3	1,4	1,3	1,5	1,0	1,3	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,8	0,5
oxazépam	70,4	74,7	84,4	84,2	93,9	102,0	90,1	104,1	56,1	41,1	36,2	39,4	41,8	46,9	48,7
paracétamol	74,6	43,2	40,2	39,7	34,1	67,3	51,3	67,7	1742,7	382,4	151,9	173,9	118,0	85,7	75,9
pravastatine	46,8	54,7	< LQ	31,4	41,3	39,0	36,2	20,6	43,8	23,9	20,7	25,2	42,0	21,5	24,0
primidone	9,4	9,0	12,7	24,9	7,4	10,3	9,5	7,6	5,1	4,5	6,7	3,8	3,7	6,5	4,5
propranolol	27,7	24,8	30,4	33,6	41,3	35,7	32,7	38,3	23,1	15,8	17,5	13,9	17,3	17,4	15,8
ranitidine	< LQ	< LQ	0,5	0,5	< LQ	0,9	< LQ	0,4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
ritonavir	1,1	0,7	2,8	1,4	2,5	0,9	0,3	1,0	1,2	0,6	0,6	0,5	1,0	1,2	0,9
sotalol	180,0	186,4	220,5	201,8	237,2	247,6	217,1	222,1	102,6	87,1	81,0	92,7	110,8	108,8	88,5
théophylline	179,4	210,2	194,9	169,6	184,8	131,6	122,1	134,0	385,1	195,4	172,3	196,1	187,4	111,6	164,7
zidovudine	< LQ	< LQ	27,4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

Annexe 13. Concentration accumulées dans les POCIS dans le cadre de la calibration *in-situ* sur la Jalle de Blanquefort (ng.g<sup>-1</sup>)

	T0-1	T0-2	T0-3	T1-1	T1-2	T1-3	T3-1	T3-2	T3-3	T5-1	T5-2	T5-3	T7-1	T7-2	T7-3	T15-1	T15-2	T15-3
124 DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
134 DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,0	< LQ	< LQ	1,9	14,7	17,8	11,1	13,3	11,9	10,2
1343 DCPMU	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,6	1,5	1,0	2,9	2,7	2,1	16,4	14,1	11,1	17,7	18,9	9,6
acétochlore ESA	< LQ	< LQ	< LQ	68,3	54,8	45,7	26,4	64,8	66,0	105,1	107,1	119,5	130,5	125,4	91,4	199,0	82,1	162,6
alachlore	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
atrazine	< LQ	< LQ	< LQ	0,8	0,3	0,4	1,5	1,7	2,0	2,7	2,7	2,4	8,3	9,0	6,9	7,2	8,2	5,5
azoxystrobine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,3	0,2	0,1	0,6	0,4	0,5	4,2	3,7	2,4
carbendazime	< LQ	< LQ	< LQ	2,5	1,2	1,6	2,4	5,0	5,6	10,8	9,7	4,6	18,0	13,1	8,8	27,0	12,9	17,0
chlorotoluron	< LQ	< LQ	< LQ	0,1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	1,4	1,5	1,3	1,3	1,3	0,9
DEA	< LQ	< LQ	< LQ	1,6	0,8	1,0	1,9	2,7	1,9	3,6	4,3	2,3	2,6	2,6	1,6	6,4	7,5	3,3
DIA	< LQ	< LQ	< LQ	2,2	< LQ	< LQ	< LQ	0,8	1,3	2,1	2,5	1,9	2,6	1,0	< LQ	2,7	4,4	5,7
dichlorvos	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
diflufenican	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,3	0,2	0,1
dimétachlore	< LQ	< LQ	< LQ	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,5	0,6	0,4
diuron	< LQ	< LQ	< LQ	1,3	0,7	0,9	8,0	10,7	9,5	15,9	15,6	12,8	75,2	73,6	49,9	87,1	91,7	53,6
DMSA	0,4	0,2	0,2	6,4	3,5	5,7	13,4	17,0	14,3	21,4	24,0	10,5	15,5	11,8	10,3	38,1	39,7	29,1
DMST	< LQ	< LQ	< LQ	0,5	0,3	0,3	2,9	3,8	3,3	2,2	2,4	2,2	6,8	7,2	6,3	8,3	9,5	5,7
fipronil	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,9	3,2	3,1	5,1	5,2	4,6	6,6	6,0	4,7	17,7	23,4	14,5
fipronil désulfanyl	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,3	0,3	0,1
fipronil sulfide	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	1,2	1,4	1,0
fipronil sulfone	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1,1	1,0	0,8
flazasulfuron	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
hexazinone	< LQ	< LQ	< LQ	4,8	4,2	4,0	6,2	8,5	8,2	11,4	12,6	12,8	16,3	16,7	12,6	23,8	26,9	17,6
hydroxyatrazine	< LQ	< LQ	< LQ	36,8	21,0	16,6	3,6	42,6	64,8	143,7	82,7	57,7	167,4	100,8	63,7	320,9	30,9	209,1
hydroxysimazine	< LQ	< LQ	< LQ	3,9	3,6	1,9	< LQ	5,0	10,0	15,9	8,2	9,5	23,3	12,9	7,8	34,4	2,9	24,5
imidaclorpride	< LQ	< LQ	< LQ	5,4	4,4	5,1	14,7	19,9	20,4	24,3	27,4	21,8	20,2	21,4	16,6	45,9	53,5	33,3
isoproturon	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,2	0,3	0,5	0,4	0,8	0,8	0,7	2,9	3,1	2,2	2,9	3,0	1,8
linuron	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
métolachlore	< LQ	< LQ	< LQ	20,2	15,9	16,8	37,8	49,2	46,9	83,0	88,4	88,6	103,6	109,5	83,2	172,1	196,8	129,1
métolachlore ESA	< LQ	< LQ	< LQ	960,3	845,7	704,6	264,8	844,3	835,5	1057	1108	1192	1177	1283	1123	1350	586	1213
métolachlore OA	< LQ	< LQ	< LQ	549,0	464,9	344,6	38,7	432,0	567,6	818,1	706,6	687,3	1007	836,5	663,2	1243	304,6	1010
ométhoate	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
propiconazole	< LQ	< LQ	< LQ	0,2	0,2	0,3	4,6	7,0	7,4	10,6	10,3	8,8	100,5	97,1	60,9	122,5	122,2	85,5
simazine	< LQ	< LQ	< LQ	0,7	0,6	0,8	1,5	1,6	1,6	2,2	2,5	2,1	2,9	2,4	1,8	3,6	5,0	3,3
spiroxamine	< LQ	< LQ	< LQ	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,7	0,7	0,6	0,8	0,8	0,6
terbutryne	< LQ	< LQ	< LQ	0,4	0,3	0,4	2,7	3,4	3,2	6,2	6,9	6,2	13,1	13,6	9,5	19,1	21,9	14,4
terbutylazine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,2	0,0	0,3	0,5	0,6	0,4	0,2	0,3	8,9	9,0	7,2	5,1	5,8	3,9
terbutylazine déséthyle	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,6	< LQ	0,5	0,6	1,3	1,3	1,9	0,7	1,8	1,9	1,1
trifloxystrobine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
abacavir	0,6	1,9	1,0	12,6	14,0	13,1	17,5	23,7	28,4	42,2	27,7	52,2	40,2	36,0	22,6	65,0	50,5	57,7
acébutolol	2,4	0,4	1,1	48,5	34,7	32,9	53,0	88,2	96,5	115,0	116,5	114,3	133,1	90,6	88,8	280,1	122,6	211,9
acide clofibrique	< LQ	< LQ	< LQ	4,9	4,7	4,1	0,9	5,6	9,0	10,5	6,1	11,2	8,8	10,9	7,8	16,5	2,3	10,7
acide fénofibrique	< LQ	< LQ	< LQ	448,6	435,5	408,1	102,9	785,0	1070	1501	884	1772	1260	1704	1174	2755	401	1822
amitriptyline	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3,0	4,0	3,9	4,2	4,3	4,8	3,8	4,9	3,0	9,6	9,6	8,3
aténolol	< LQ	< LQ	< LQ	51,0	x	37,0	33,8	84,2	100,4	118,4	58,8	146,7	120,5	108,2	73,5	214,1	47,6	159,1
atorvastatine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
béazafibrate	< LQ	< LQ	< LQ	27,4	29,8	17,4	1,6	51,9	78,1	83,0	40,1	88,0	75,3	52,5	49,1	180,4	13,2	125,4
bisoprolol	< LQ	< LQ	< LQ	26,4	23,3	22,8	35,1	66,7	68,5	104,4	82,9	82,0	78,6	53,4	42,5	224,8	134,6	176,9
caféine	< LQ	22,4	45,0	78,4	88,3	96,5	95,0	103,9	122,0	142,2	169,8	183,0	372,3	318,9	290,6	438,5	430,5	267,8
carbamazépine	< LQ	< LQ	< LQ	51,5	48,8	47,0	110,1	132,2	127,5	178,1	183,5	230,5	135,5	126,6	85,5	270,1	293,9	252,5
cétirizine	< LQ	< LQ	< LQ	12,5	14,4	9,8	1,1	30,3	43,0	51,7	25,2	53,2	44,0	27,2	29,6	118,5	10,0	71,1
clopidogrel	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,1	1,4	2,7	1,4
diclofénac	< LQ	< LQ	< LQ	60,3	62,5	54,2	21,0	148,0	185,2	224,2	139,8	223,8	187,2	194,0	154,9	354,4	106,4	254,5
disopyramide	0,4	< LQ	< LQ	11,5	8,1	11,4	14,4	29,2	28,0	34,5	36,9	30,2	29,8	23,0	19,4	73,0	56,0	61,4
fluoxétine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,8	0,8	1,4	2,4	< LQ	1,4	2,4	1,6	< LQ	4,5	2,0	6,6
gabapentine	< LQ	< LQ	< LQ	2,6	3,3	2,6	2,6	4,4	4,4	4,6	1,3	6,2	3,5	2,2	4,2	6,8	2,6	3,4
gemfibrozile	< LQ	< LQ	< LQ	9,1	8,9	7,1	2,4	17,4	19,7	31,1	30,5	29,0	21,4	24,9	16,9	50,8	41,3	35,4



	T0-1	T0-2	T0-3	T1-1	T1-2	T1-3	T3-1	T3-2	T3-3	T5-1	T5-2	T5-3	T7-1	T7-2	T7-3	T15-1	T15-2	T15-3
hydroxy ibuprofène	32,7	10,5	10,7	161,5	192,8	130,4	21,4	153,5	224,7	320,7	221,9	334,0	396,5	427,7	332,2	503,0	227,6	304,6
ibuprofène	7,6	3,1	< LQ	31,9	36,2	24,8	6,4	38,8	52,7	85,3	70,6	90,2	209,9	226,6	154,3	186,0	111,8	135,8
kétoprofène	< LQ	< LQ	< LQ	46,8	44,7	36,9	7,7	51,6	72,4	110,5	71,3	127,1	115,9	139,3	100,5	199,3	70,2	136,2
lamivudine	< LQ	< LQ	< LQ	1,3	1,3	1,3	0,8	1,9	2,8	3,6	1,6	4,0	2,7	1,8	2,3	3,3	0,6	1,7
levetiracetam	< LQ	< LQ	< LQ	13,9	14,4	15,0	24,0	25,4	29,5	30,1	30,2	36,6	24,3	21,7	23,1	22,6	18,7	15,8
lorazépam	< LQ	< LQ	< LQ	4,6	3,9	3,2	< LQ	8,2	10,6	13,5	11,7	13,9	11,7	6,2	4,8	17,9	10,2	20,7
losartan	< LQ	< LQ	< LQ	1,5	1,9	0,8	4,4	10,6	22,5	31,8	3,1	11,2	16,8	6,9	4,6	21,0	11,4	54,1
méprobamate	< LQ	< LQ	< LQ	27,7	29,0	31,8	44,1	61,5	65,6	78,9	91,7	121,3	51,5	57,7	33,9	130,1	143,4	96,8
métoprolol	< LQ	< LQ	< LQ	11,9	9,3	8,4	15,6	22,9	25,5	31,6	28,4	34,3	22,1	16,7	14,3	57,5	37,6	48,4
naproxène	< LQ	< LQ	< LQ	71,0	72,4	53,6	7,5	63,6	94,0	169,1	120,4	194,7	162,0	202,2	134,4	306,0	111,5	200,8
névrapine	< LQ	< LQ	< LQ	1,9	2,0	1,7	3,1	4,7	4,9	6,6	8,1	9,6	5,1	4,8	4,2	13,6	13,3	8,4
nordiazépam	< LQ	< LQ	< LQ	0,4	0,5	0,3	1,4	2,3	2,4	2,7	3,2	3,5	2,9	2,1	1,7	6,0	5,5	4,9
oxazépam	< LQ	< LQ	< LQ	48,4	54,1	37,6	26,6	154,4	198,6	200,2	228,7	244,5	176,4	157,6	124,4	406,8	321,8	292,3
paracétamol	< LQ	< LQ	< LQ	31,0	45,6	39,2	60,0	99,1	85,4	56,7	61,9	68,7	401,2	362,9	300,1	338,0	297,4	162,7
pravastatine	< LQ	< LQ	< LQ	16,4	19,8	14,7	2,9	21,8	29,5	50,6	25,9	49,3	54,3	76,3	75,7	131,3	< LQ	93,3
primidone	< LQ	< LQ	< LQ	20,2	20,0	22,5	21,1	33,6	37,5	60,8	56,0	78,3	37,1	49,0	30,2	84,4	106,2	71,3
propranolol	< LQ	< LQ	< LQ	32,1	28,4	29,1	58,8	95,9	88,1	122,6	97,9	136,1	100,1	90,1	60,4	224,4	149,8	160,6
rانيتidine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,4	0,5	1,9	2,1	< LQ	< LQ	1,2	< LQ	< LQ	1,0	< LQ	2,5
ritonavir	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
sotalol	< LQ	< LQ	< LQ	143,0	95,6	126,3	203,3	236,4	307,3	378,8	280,0	491,5	270,6	291,2	191,5	564,9	373,8	511,4
théophylline	< LQ	< LQ	< LQ	84,6	89,4	98,0	64,4	97,7	122,8	175,0	181,8	216,8	300,9	267,1	275,0	397,5	263,0	214,0
zidovudine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<b>caféine-13C</b>	<b>6749</b>	<b>7807</b>	<b>7475</b>	<b>7142</b>	<b>6669</b>	<b>7028</b>	<b>5055</b>	<b>5971</b>	<b>6255</b>	<b>5219</b>	<b>4611</b>	<b>5685</b>	<b>6461</b>	<b>5744</b>	<b>5251</b>	<b>5219</b>	<b>4450</b>	<b>2313</b>
<b>DIA-d5</b>	<b>6670</b>	<b>8720</b>	<b>9572</b>	<b>8087</b>	<b>7095</b>	<b>7557</b>	<b>5349</b>	<b>6208</b>	<b>7251</b>	<b>5715</b>	<b>5135</b>	<b>4817</b>	<b>6555</b>	<b>5568</b>	<b>4860</b>	<b>6238</b>	<b>4553</b>	<b>2547</b>
<b>isoproturon-d6</b>	<b>863</b>	<b>936</b>	<b>932</b>	<b>869</b>	<b>864</b>	<b>882</b>	<b>682</b>	<b>842</b>	<b>802</b>	<b>740</b>	<b>630</b>	<b>948</b>	<b>1077</b>	<b>1010</b>	<b>838</b>	<b>924</b>	<b>891</b>	<b>449</b>
<b>salbutamol-d3</b>	<b>4749</b>	<b>3911</b>	<b>4200</b>	<b>3187</b>	<b>3050</b>	<b>2217</b>	<b>643</b>	<b>1954</b>	<b>2396</b>	<b>1791</b>	<b>993</b>	<b>2895</b>	<b>2497</b>	<b>3625</b>	<b>3518</b>	<b>2626</b>	<b>573</b>	<b>872</b>

Annexe 14. Paramètres estimés dans le cadre de la calibration dans la Jalle de Blanquefort, comprenant les  $r^2$ ,  $R_s$  ( $L \cdot j^{-1}$ ),  $K_{sw}$  ( $L \cdot g^{-1}$ ) et  $t_{1/2}$  (jours) lorsque disponibles. Les  $r^2$  et  $R_s$  des cinétiques présentant un lag effect sont générés à partir d'une régression linéaire passant par l'origine, alors les  $r^2_{\Delta}$  et  $R_{s\Delta}$  sont générés à partir d'une régression linéaire sans forcer l'origine et pour la partie linéaire uniquement ; en gras les  $r^2 < 0,9$

SUBSTANCE	CINETIQUE	$r^2$	$R_s$	$r^2_{\Delta}$	$R_{s\Delta}$	Retard	$K_{sw}$	$t_{1/2}$
124 DCPU					ND			
134 DCPU					ND			
1343 DCPMU	CURVILINEAIRE	0,877	0,053 ± 3,663	-	-	-	66,7 ± 913,2	176
abacavir	CURVILINEAIRE	0,933	0,164 ± 0,048	-	-	-	5,7 ± 0,6	5
acébutolol	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,824</b>	<b>0,129 ± 0,119</b>	-	-	-	<b>6,8 ± 2</b>	<b>7</b>
acétochlore ESA	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,780</b>	<b>0,115 ± 0,082</b>	-	-	-	<b>3,4 ± 0,6</b>	<b>4</b>
acide 4-chlorobenzoïque					ND			
acide clofibrique	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,533</b>	<b>0,088 ± 0,125</b>	-	-	-	<b>2 ± 0,5</b>	<b>3</b>
acide fénofibrique	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,587</b>	<b>0,316 ± 0,147</b>	-	-	-	<b>10,7 ± 3,4</b>	<b>5</b>
alachlore					ND			
amitriptyline	LINEAIRE	0,951	0,1 ± 0,005	-	-	-	-	-
aténolol	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,616</b>	<b>0,083 ± 0,121</b>	-	-	-	<b>2,3 ± 0,6</b>	<b>4</b>
atorvastatine					ND			
atrazine	CURVILINEAIRE	0,952	0,171 ± 0,047	-	-	-	6,8 ± 0,7	6
azoxystrobine	LAG	0,850	0,031 ± 0,004	0,901	0,048 ± 0,008	5	-	-
bézafibrate	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,538</b>	<b>0,079 ± 0,222</b>	-	-	-	<b>3,9 ± 2,1</b>	<b>7</b>
bisoprolol	LINEAIRE	0,913	0,09 ± 0,005	-	-	-	-	-
caféine	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,902</b>	<b>0,05 ± 0,063</b>	-	-	-	<b>1,9 ± 0,3</b>	<b>5</b>
carbamazépine	LINEAIRE	0,933	0,101 ± 0,006	-	-	-	-	-
carbendazime	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,824</b>	<b>0,052 ± 0,147</b>	-	-	-	<b>3,2 ± 1,2</b>	<b>9</b>
cétirizine	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,547</b>	<b>0,046 ± 0,306</b>	-	-	-	<b>3 ± 2,5</b>	<b>9</b>
chlorotoluron	LINEAIRE	0,915	0,072 ± 0,005	-	-	-	-	-
clopidogrel	LAG	0,810	0,021 ± 0,003	0,790	0,031 ± 0,008	5	-	-
DEA	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,809</b>	<b>0,138 ± 0,08</b>	-	-	-	<b>4,4 ± 0,7</b>	<b>4</b>
DIA					ND			
dichlorvos					ND			
diclofénac	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,703</b>	<b>0,128 ± 0,104</b>	-	-	-	<b>3,7 ± 0,8</b>	<b>4</b>
diflufénican					ND			
dimétachlore					ND			
disopyramide	LINEAIRE	0,959	0,07 ± 0,003	-	-	-	-	-
diuron	LINEAIRE	0,928	0,059 ± 0,003	-	-	-	-	-
DMSA	LINEAIRE	0,924	0,124 ± 0,007	-	-	-	-	-
DMST	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,932</b>	<b>0,205 ± 0,069</b>	-	-	-	<b>10,4 ± 1,8</b>	<b>7</b>
fipronil	LINEAIRE	0,930	0,151 ± 0,01	-	-	-	-	-
fipronil désulfinyl					ND			
fipronil sulfide	LAG	0,844	0,087 ± 0,008	0,964	0,124 ± 0,012	5	-	-
fipronil sulfone					ND			
flazasulfuron					ND			
fluoxétine	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,696</b>	<b>0,08 ± 0,29</b>	-	-	-	<b>5,4 ± 4,1</b>	<b>9</b>
gabapentine	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,578</b>	<b>0,001 ± 0,106</b>	-	-	-	<b>0 ± 0</b>	<b>2</b>
gemfibrozile	CURVILINEAIRE	0,923	0,091 ± 0,082	-	-	-	5,1 ± 1,1	8
hexazinone	LINEAIRE	0,900	0,101 ± 0,007	-	-	-	-	-
hydroxyatrazine	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,564</b>	<b>0,057 ± 0,289</b>	-	-	-	<b>3,7 ± 2,8</b>	<b>9</b>
hydroxybuprofène	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,693</b>	<b>0,064 ± 0,086</b>	-	-	-	<b>1,3 ± 0,2</b>	<b>3</b>
hydroxysimazine	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,572</b>	<b>0,044 ± 0,176</b>	-	-	-	<b>1,6 ± 0,6</b>	<b>5</b>
ibuprofène	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,862</b>	<b>0,115 ± 0,074</b>	-	-	-	<b>4,1 ± 0,7</b>	<b>5</b>
imidaclopride	LINEAIRE	0,920	0,114 ± 0,007	-	-	-	-	-
isoproturon	CURVILINEAIRE	0,926	0,178 ± 0,077	-	-	-	9,5 ± 1,8	7
kétoprofène	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,727</b>	<b>0,109 ± 0,117</b>	-	-	-	<b>4,2 ± 1,1</b>	<b>5</b>
lamivudine	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,540</b>	<b>0,051 ± 0,134</b>	-	-	-	<b>0,3 ± 0,1</b>	<b>1</b>
levetiracetam	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,881</b>	<b>0,831 ± 0,055</b>	-	-	-	<b>4,7 ± 0,3</b>	<b>1</b>
linuron					ND			
lorazépam	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,868</b>	<b>0,09 ± 0,068</b>	-	-	-	<b>2,6 ± 0,4</b>	<b>4</b>
losartan	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,540</b>	<b>0,168 ± 0,443</b>	-	-	-	<b>15,1 ± 19,2</b>	<b>12</b>
méprobamate	CURVILINEAIRE	0,930	0,164 ± 0,052	-	-	-	6,1 ± 0,7	5
métolachlore	LINEAIRE	0,929	0,111 ± 0,006	-	-	-	-	-

SUBSTANCE	CINETIQUE	r <sup>2</sup>	Rs	r <sup>2</sup> <sub>Δ</sub>	Rs <sub>Δ</sub>	Retard	K <sub>sw</sub>	t <sub>1/2</sub>
métolachlore ESA	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,696</b>	<b>0,481 ± 0,094</b>	-	-	-	<b>2,8 ± 0,3</b>	<b>1</b>
métolachlore OA	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,587</b>	<b>0,171 ± 0,103</b>	-	-	-	<b>2,7 ± 0,5</b>	<b>2</b>
métoprolol	CURVILINEAIRE	0,926	0,142 ± 0,064	-	-	-	6,5 ± 1	6
naproxène	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,738</b>	<b>0,101 ± 0,122</b>	-	-	-	<b>4,2 ± 1,2</b>	<b>6</b>
névirapine	CURVILINEAIRE	0,906	0,137 ± 0,075	-	-	-	6,3 ± 1,1	6
nordiazépam	LINEAIRE	0,961	0,081 ± 0,003	-	-	-	-	-
ométhoate	ND							
oxazépam	CURVILINEAIRE	0,923	0,124 ± 0,079	-	-	-	6,8 ± 1,3	8
paracétamol	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,844</b>	<b>0,176 ± 0,064</b>	-	-	-	<b>1,4 ± 0,1</b>	<b>1</b>
pravastatine	LINEAIRE	0,919	0,044 ± 0,003	-	-	-	-	-
primidone	LINEAIRE	0,902	0,149 ± 0,011	-	-	-	-	-
propiconazole	LAG	0,952	0,107 ± 0,006	0,949	0,129 ± 0,011	3	-	-
propranolol	CURVILINEAIRE	0,931	0,193 ± 0,06	-	-	-	8,5 ± 1,2	6
ranitidine	<b>CURVILINEAIRE</b>	<b>0,593</b>	<b>0,199 ± 0,163</b>	-	-	-	<b>3,4 ± 1</b>	<b>2</b>
ritonavir	ND							
simazine	CURVILINEAIRE	0,939	0,168 ± 0,045	-	-	-	5,7 ± 0,6	5
sotalol	CURVILINEAIRE	0,909	0,104 ± 0,054	-	-	-	3,4 ± 0,4	5
spiroxamine	LINEAIRE	0,951	0,213 ± 0,01	-	-	-	-	-
terbutryne	LINEAIRE	0,955	0,087 ± 0,004	-	-	-	-	-
terbutylazine	<b>LINEAIRE</b>	<b>0,918</b>	<b>0,04 ± 0,003</b>	-	-	-	-	-
terbutylazine déséthyle	ND							
théophylline	CURVILINEAIRE	0,841	0,07 ± 0,06	-	-	-	1,6 ± 0,2	3
trifloxistrobine	ND							
zidovudine	ND							

**Annexe 15. Concentrations dissoutes dans le cadre de la calibration *in-situ* sur dans les eaux brutes de la STEU de Louis Fargue (ng.L<sup>-1</sup>)**

	T1	T2	T3	T3 soir	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14	T15
124 DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
134 DCPU	14,8	< LQ	21,5	< LQ	6,1	25,0	< LQ	19,4	27,7	12,5	30,8	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1343 DCPMU	6,2	8,1	4,5	4,4	< LQ	< LQ	13,2	7,2	6,2	< LQ	4,5	< LQ	10,8	10,3	6,1	7,7
acétochlore ESA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
alachlore	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
atrazine	2,6	4,3	2,0	5,3	2,5	1,8	3,7	2,8	2,3	1,4	2,2	2,3	3,3	1,5	1,8	1,7
hydroxyatrazine	12,8	10,7	10,6	9,0	12,8	10,4	9,8	11,4	12,1	10,4	9,9	11,7	6,7	6,1	11,9	11,4
azoxystrobine	2,1	2,2	2,1	2,0	2,3	2,5	3,0	2,4	2,6	3,4	2,8	2,9	1,8	1,4	3,2	2,3
carbendazime	6,9	9,9	9,7	9,1	7,8	8,6	10,8	9,5	8,5	9,9	8,9	13,6	13,9	7,5	8,0	6,7
chlorotoluron	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
DEA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5,6
DIA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
dichlorvos	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
diflufénican	1,4	1,5	0,9	1,3	1,2	0,9	2,7	2,3	1,2	1,2	5,2	1,9	4,7	3,1	2,1	1,4
dimétachlore	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,8	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
diuron	106,5	57,4	53,4	50,0	39,2	36,8	58,7	41,7	108,6	191,0	94,2	72,6	142,7	56,6	55,0	60,0
DMSA	11,3	10,0	8,7	7,8	8,6	8,8	9,1	9,3	9,4	10,1	8,9	8,7	9,3	5,0	8,5	9,4
DMST	4,0	3,7	4,2	3,4	3,5	4,4	4,7	5,1	4,3	4,0	4,0	5,0	5,2	2,6	5,0	3,9
fipronil	15,8	13,4	17,8	13,3	22,5	18,0	40,9	21,9	37,4	26,5	30,2	34,7	28,4	18,8	31,0	14,1
fipronil désulfinyl	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,2	0,5	0,2	0,4	0,5	0,7	0,3	0,5	0,2
fipronil sulfide	1,1	0,6	0,5	0,6	0,5	0,7	0,8	1,0	1,0	0,6	1,0	0,9	0,8	0,6	0,8	0,5
fipronil sulfone	7,7	5,5	5,7	2,9	7,2	5,5	9,0	7,9	9,7	7,2	8,0	6,8	8,6	5,2	6,2	2,7
flazasulfuron	4,2	5,0	3,1	2,1	2,0	1,7	2,5	2,4	2,1	< LQ	1,6	< LQ	2,9	1,4	< LQ	< LQ
hexazinone	3,1	4,1	2,8	3,0	3,1	4,0	2,4	3,1	3,5	3,5	3,6	2,7	1,9	1,9	2,5	3,1
hydroxysimazine	3,4	2,7	3,0	2,7	2,7	3,3	2,3	2,3	2,5	2,6	2,4	2,7	1,9	1,4	3,1	2,8
imidaclopride	47,9	61,2	47,1	40,3	43,1	52,4	49,1	59,9	53,2	63,4	53,3	42,5	29,7	22,9	64,2	42,8
isoproturon	0,5	0,3	1,0	1,0	0,2	0,3	0,6	0,5	0,4	0,3	0,8	4,8	0,8	0,4	0,6	0,7
linuron	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
métolachlore	1,6	2,8	3,3	9,6	2,3	1,8	15,7	15,6	9,1	1,8	3,2	8,5	25,1	11,5	6,7	4,0
métolachlore ESA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
métolachlore OA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
ométhoate	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
propiconazole	18,1	11,0	17,1	24,9	13,9	10,2	26,5	14,6	99,3	127,4	41,6	30,4	41,7	19,4	13,8	17,5
simazine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	19,0	< LQ	< LQ	8,8	15,2	4,4	3,1	< LQ
spiroxamine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
terbutryne	22,6	29,7	28,4	29,4	25,3	22,5	18,6	17,5	25,0	30,9	27,2	32,8	20,1	12,6	14,4	13,2
terbutylazine	< LQ	0,8	0,3	1,5	< LQ	0,0	1,9	0,6	0,1	0,5	0,1	0,8	1,4	0,2	0,4	0,2
terbutylazine déséthyle	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4,8	3,7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,8	1,8	< LQ	< LQ
trifloxystrobine	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2

**Annexe 16. Concentration accumulées dans les POCIS dans le cadre de la calibration *in-situ* dans les eaux brutes de la STEU de Louis Fargue (ng.g<sup>-1</sup>)**

	T0-1	T0-2	T0-3	T0,5-1	T0,5-2	T0,5-3	T1-1	T1-2	T1-3	T2-1	T2-2	T2-3	T3-1	T3-2	T3-3	T5-1	T5-2	T5-3	T7-1	T7-2	T7-3	T15-1	T15-2	T15-3
124 DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	5,5	< LQ	0,9	11,7	7,5	4,3	19,3	9,4	20,1	9,0	21,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
134 DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	4,9	6,8	0,7	14,5	7,2	4,1	21,5	16,6	18,0	13,5	31,3	27,9	53,5	21,1	55,0	53,3	66,8	61,3	70,6	79,2	73,5
1343 DCPMU	< LQ	< LQ	< LQ	0,9	0,7	0,1	4,7	3,9	0,8	7,7	5,2	9,2	6,9	13,7	7,1	25,4	10,1	25,0	31,7	24,0	33,0	40,4	43,8	40,1
acétochlore ESA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
alachlore	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
atrazine	< LQ	< LQ	< LQ	0,7	0,9	0,1	1,7	1,1	0,6	5,3	3,8	4,7	3,6	5,3	4,2	7,6	3,5	9,0	7,7	7,8	3,3	9,6	14,3	9,4
hydroxyatrazine	< LQ	< LQ	< LQ	4,7	3,9	0,1	7,8	7,7	2,8	8,9	6,1	7,9	7,4	9,6	10,4	8,0	7,7	11,2	15,5	14,1	13,3	11,3	13,5	14,0
azoxystrobine	< LQ	< LQ	< LQ	0,2	0,2	0,0	0,8	0,8	0,1	2,0	1,2	2,1	1,6	2,8	1,8	4,1	1,1	4,9	6,0	5,6	1,8	6,0	6,3	5,6
carbendazime	< LQ	< LQ	< LQ	6,3	5,5	0,7	7,2	6,6	2,2	18,3	11,4	15,7	13,0	19,2	18,6	27,1	14,1	29,6	44,3	36,6	32,6	31,2	34,6	39,7
chlorotoluron	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
DEA	< LQ	< LQ	< LQ	1,7	1,3	0,2	2,1	2,5	1,0	5,1	3,3	3,9	3,3	5,9	3,7	6,1	2,1	4,7	7,2	6,6	3,3	9,2	10,3	9,3
DIA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
dichlorvos	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
diflufénican	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,8	0,9	0,8	1,9	1,3	3,1	2,7	3,4	4,4
dimétachlore	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
diuron	< LQ	< LQ	< LQ	18,6	16,3	2,2	95,3	88,4	11,5	109,4	77,4	116,2	118,8	200,5	154,5	214,7	95,9	231,8	447,8	417,4	298,2	395,1	419,9	427,0
DMSA	< LQ	< LQ	< LQ	4,2	3,9	0,1	8,6	8,6	2,1	16,9	11,1	16,0	13,1	22,8	18,8	22,9	10,7	25,5	34,4	27,0	19,3	43,2	41,9	43,2
DMST	< LQ	< LQ	< LQ	2,0	1,9	0,3	4,4	4,2	0,8	9,7	6,0	9,3	7,9	12,2	9,9	15,3	6,5	17,3	21,1	16,4	10,9	23,9	24,2	24,9
fipronil	< LQ	< LQ	< LQ	3,5	3,7	4,7	18,7	15,4	6,4	36,2	32,8	37,8	41,2	56,6	45,6	118,4	52,2	109,6	86,3	90,3	80,9	121,7	130,6	117,3
fipronil désulfinyl	< LQ	< LQ	< LQ	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2	0,5	0,3	0,5	0,5	0,5	0,6	0,7	0,7	0,7
fipronil sulfide	< LQ	< LQ	< LQ	0,1	0,1	0,0	0,6	0,3	0,3	0,7	1,0	0,9	1,2	2,1	1,1	3,1	1,7	2,2	2,1	2,4	2,7	3,5	4,0	4,1
fipronil sulfone	< LQ	< LQ	< LQ	0,2	0,1	0,1	0,6	0,5	0,0	1,9	1,7	1,7	1,9	3,0	2,1	4,5	2,7	5,0	4,5	4,9	5,7	8,8	9,5	10,3
flazasulfuron	< LQ	< LQ	< LQ	1,7	1,2	0,1	1,9	3,4	1,0	4,6	3,2	4,7	4,0	6,7	7,0	4,6	3,2	4,4	6,5	4,2	2,7	9,2	9,5	12,0
hexazinone	< LQ	< LQ	< LQ	1,2	1,0	0,1	2,2	2,1	0,7	4,1	2,8	3,8	3,2	4,4	4,4	5,0	2,5	6,1	6,7	5,7	3,7	7,9	7,7	8,6
hydroxysimazine	< LQ	< LQ	< LQ	1,5	1,4	0,2	3,1	2,8	1,1	3,4	3,2	3,3	3,8	4,4	4,6	4,3	2,8	4,9	7,7	5,2	4,8	6,6	6,9	7,3
imidaclopride	< LQ	< LQ	< LQ	19,3	18,4	2,3	41,1	40,4	9,9	86,9	60,0	73,6	62,2	87,2	77,2	99,2	47,4	108,0	141,9	119,2	59,0	142,1	154,1	161,6
isoproturon	< LQ	< LQ	< LQ	0,5	0,5	0,1	0,3	0,3	0,1	0,8	0,5	0,9	0,6	0,8	0,7	1,3	0,7	1,6	5,0	4,6	1,4	3,0	3,5	3,3
linuron	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
métolachlore	< LQ	< LQ	< LQ	6,4	6,1	0,7	1,6	1,4	0,8	5,9	3,6	5,4	3,5	6,2	3,8	31,7	27,7	36,2	31,3	28,4	51,2	33,7	35,5	43,6
métolachlore ESA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

Annexes

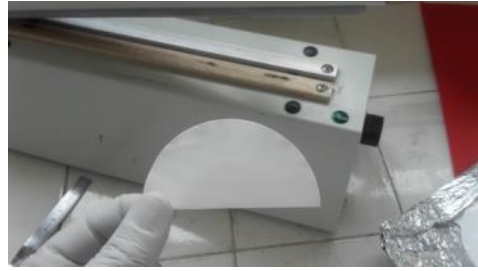
	T0-1	T0-2	T0-3	T0,5-1	T0,5-2	T0,5-3	T1-1	T1-2	T1-3	T2-1	T2-2	T2-3	T3-1	T3-2	T3-3	T5-1	T5-2	T5-3	T7-1	T7-2	T7-3	T15-1	T15-2	T15-3
métolachlore OA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
ométhoate	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
propiconazole	< LQ	< LQ	< LQ	6,1	5,8	0,7	5,8	5,4	4,0	6,9	6,6	6,5	6,1	7,0	7,1	12,5	14,5	11,9	34,6	37,1	26,0	12,7	19,6	19,1
simazine	< LQ	< LQ	< LQ	1,0	1,4	0,1	2,4	2,2	1,0	3,0	2,2	2,9	2,6	6,5	4,9	15,5	7,4	15,0	23,0	16,9	19,5	15,8	17,6	22,4
spiroxamine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
terbutryne	< LQ	< LQ	< LQ	14,1	13,5	1,8	26,0	25,8	7,1	67,2	50,5	64,3	55,5	79,7	62,8	92,6	61,3	101,4	118,2	107,3	67,3	131,2	151,5	167,7
terbutylazine	< LQ	< LQ	< LQ	-0,1	-0,1	0,0	-0,1	-0,5	-0,2	0,3	-0,3	-0,1	0,2	0,4	0,5	2,5	0,9	2,9	2,0	1,9	1,1	2,8	3,3	3,7
terbutylazine déséthyle	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
trifloxistrobine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<b>cafeineC13</b>	<b>5960</b>	<b>6782</b>	<b>6833</b>	<b>8409</b>	<b>8656</b>	<b>8072</b>	<b>7968</b>	<b>7045</b>	<b>7898</b>	<b>8779</b>	<b>7923</b>	<b>8313</b>	<b>8454</b>	<b>8482</b>	<b>7581</b>	<b>8567</b>	<b>11106</b>	<b>10021</b>	<b>7040</b>	<b>7808</b>	<b>6510</b>	<b>7290</b>	<b>6675</b>	<b>4350</b>
<b>DIA-d5</b>	<b>6225</b>	<b>6780</b>	<b>6632</b>	<b>6272</b>	<b>6520</b>	<b>5803</b>	<b>5184</b>	<b>4716</b>	<b>6626</b>	<b>4788</b>	<b>5319</b>	<b>4749</b>	<b>5203</b>	<b>5380</b>	<b>4835</b>	<b>4817</b>	<b>7878</b>	<b>5487</b>	<b>3478</b>	<b>4359</b>	<b>4165</b>	<b>3681</b>	<b>2987</b>	<b>1983</b>
<b>isoproturon-d6</b>	<b>1158</b>	<b>1280</b>	<b>1294</b>	<b>723</b>	<b>744</b>	<b>624</b>	<b>497</b>	<b>444</b>	<b>1064</b>	<b>339</b>	<b>457</b>	<b>288</b>	<b>457</b>	<b>297</b>	<b>374</b>	<b>216</b>	<b>1051</b>	<b>230</b>	<b>266</b>	<b>243</b>	<b>616</b>	<b>224</b>	<b>264</b>	<b>259</b>
<b>salbutamol-d3</b>	<b>3113</b>	<b>3548</b>	<b>3532</b>	<b>4049</b>	<b>4121</b>	<b>3753</b>	<b>3762</b>	<b>3435</b>	<b>3638</b>	<b>4629</b>	<b>4203</b>	<b>4536</b>	<b>4211</b>	<b>4735</b>	<b>4213</b>	<b>4546</b>	<b>5535</b>	<b>4719</b>	<b>3150</b>	<b>3794</b>	<b>2920</b>	<b>3442</b>	<b>3090</b>	<b>2325</b>

Annexe 17. Paramètres estimés dans le cadre de la calibration *in-situ* dans les eaux brutes de la STEU Louis Fargue ( $r^2$ ,  $R_s$  ( $L \cdot j^{-1}$ ),  $K_{sw}$  ( $L \cdot g^{-1}$ ) et  $t_{1/2}$  (jours) lorsque disponibles)

SUBSTANCE	CINETIQUE	$r^2$	$R_s$	$K_{sw}$	$t_{1/2}$
124 DCPU	-	-	-	-	-
134 DCPU	CURVILINEAIRE	0,902	0,113 ± 0,057	4,5 ± 0,6	5,496
1343 DCPMU	LINEAIRE	0,938	0,078 ± 0,004	-	-
acétochlore ESA	-	-	-	-	-
alachlore	-	-	-	-	-
atrazine	CURVILINEAIRE	<b>0,888</b>	<b>0,128 ± 0,061</b>	<b>5,1 ± 0,7</b>	<b>5,481</b>
azoxystrobine	CURVILINEAIRE	<b>0,884</b>	<b>0,076 ± 0,058</b>	<b>2,8 ± 0,4</b>	<b>5,144</b>
carbendazime	CURVILINEAIRE	0,904	0,182 ± 0,036	3,9 ± 0,3	2,937
chlorotoluron	-	-	-	-	-
DEA	-	-	-	-	-
DIA	-	-	-	-	-
dichlorvos	-	-	-	-	-
diflufénican	-	-	-	-	-
dimétachlore	-	-	-	-	-
diuron	CURVILINEAIRE	0,924	0,184 ± 0,042	6 ± 0,6	4,545
DMSA	CURVILINEAIRE	0,926	0,136 ± 0,049	5,7 ± 0,7	5,814
DMST	CURVILINEAIRE	0,910	0,196 ± 0,044	6,4 ± 0,6	4,506
fipronil	CURVILINEAIRE	0,911	0,259 ± 0,035	5,2 ± 0,4	2,770
fipronil désulfinyl	CURVILINEAIRE	0,914	0,079 ± 0,043	2,3 ± 0,2	4,053
fipronil sulfide	CURVILINEAIRE	0,942	0,154 ± 0,043	6,1 ± 0,6	5,478
fipronil sulfone	LINEAIRE	0,960	0,02 ± 0,001	-	-
flazasulfuron	LINEAIRE	0,902	0,058 ± 0,004	-	-
hexazinone	CURVILINEAIRE	0,905	0,1 ± 0,041	2,8 ± 0,3	3,911
hydroxyatrazine	CURVILINEAIRE	<b>0,804</b>	<b>0,107 ± 0,049</b>	<b>1,1 ± 0,1</b>	<b>1,418</b>
hydroxysimazine	CURVILINEAIRE	0,920	0,126 ± 0,032	2,6 ± 0,2	2,916
imidaclopride	CURVILINEAIRE	<b>0,883</b>	<b>0,128 ± 0,043</b>	<b>3,2 ± 0,3</b>	<b>3,514</b>
isoproturon	CURVILINEAIRE	<b>0,875</b>	<b>0,138 ± 0,057</b>	<b>4,6 ± 0,6</b>	<b>4,578</b>
linuron	-	-	-	-	-
métolachlore	CURVILINEAIRE	0,925	0,169 ± 0,042	5,6 ± 0,5	4,581
métolachlore ESA	-	-	-	-	-
métolachlore OXA	-	-	-	-	-
ométhoate	-	-	-	-	-
propiconazole	CURVILINEAIRE	<b>0,858</b>	<b>0,081 ± 0,042</b>	<b>0,5 ± 0</b>	<b>0,791</b>
simazine	-	-	-	-	-
spiroxamine	-	-	-	-	-
terbutryne	CURVILINEAIRE	0,953	0,216 ± 0,033	7,3 ± 0,5	4,685
terbutylazine	CURVILINEAIRE	<b>0,809</b>	<b>0,113 ± 0,186</b>	<b>7,8 ± 3,9</b>	<b>9,556</b>
terbutylazine déséthyle	-	-	-	-	-
trifloxistrobine	-	-	-	-	-

**Annexe 18. Protocole de montage des POCIS-T**

1 Plier la membrane en 2, face brillante à l'intérieur



2 Sceller à 3 cm du bord le plus long



3 Sceller 1 coté à la jointure avec le premier collage



4 Découper les bords scellés



5 Utiliser une pipette pasteur pour maintenir ouvert le sachet



6 Glisser le sachet dans un support pour le maintenir ouvert





- 7 Peser 0,2050 g de phase dans un bécher propre



- 8 Faire la tare du tampon + sachet vide



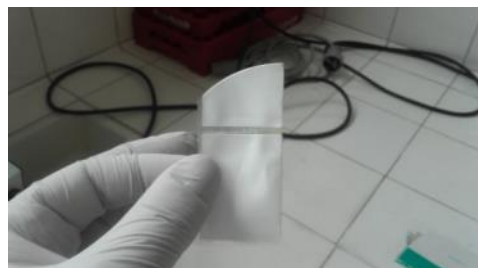
- 9 Glisser un entonnoir jusqu'au fond du sachet  
Verser la phase  
Retirer l'entonnoir sans toucher les bords



- 10 Vérifier la masse da phase



- 11 Sceller le dernier bord à 3 cm de l'extrémité  
(3x4 cm)



- 12 Découper le bord collé



Annexe 19. Concentrations dissoutes dans le cadre de la calibration en laboratoire des POCIS (ng.L<sup>-1</sup>)

	25/01/2017	26/01/2017	27/01/2017	28/01/2017	29/01/2017	30/01/2017	31/01/2017	01/02/2017	02/02/2017	03/02/2017	04/02/2017	05/02/2017	06/02/2017	07/02/2017	08/02/2017	09/02/2017	10/02/2017
124 DCPU	1355	1101	1040	1102	1171	1123	1107	1068	1153	1209	1193	1120	1379	1187	1212	1281	1066
134 DCPU	1021	753	749	727	757	742	775	813	751	844	841	704	905	860	851	893	877
1343 DCPMU	1220	944	855	823	926	790	777	913	887	964	946	988	1032	1014	920	902	938
acétochlore	711	601	523	525	588	480	517	544	539	548	552	542	554	546	530	444	546
acétochlore ESA	835	705	583	531	664	579	663	639	610	624	639	630	622	630	640	581	669
acrinathrine	387	82	111	79	82	87	97	98	91	112	125	< LQ	125	90	311	139	248
alachlore	1325	1131	1082	1290	1165	1094	1174	1290	1065	1286	1283	1295	1275	1307	1151	1186	1135
atrazine	1101	1002	899	931	990	944	936	1000	982	1013	974	1017	1069	1062	975	980	948
azoxystrobine	1388	1105	779	771	1027	644	767	860	835	772	896	894	897	965	908	804	882
bifenthrine	505	108	186	128	161	120	150	187	152	193	249	189	363	201	269	246	338
carbendazime	1251	1114	1092	1029	1094	1038	1053	1054	1098	1193	1054	1068	1077	1145	1050	1043	1034
chlorfenvinphos	1828	1448	1587	1116	1418	1717	1776	1594	1415	1534	1943	1885	1878	1729	1856	1843	1926
chlorotoluron	1484	1244	1176	1175	1264	1106	1120	1156	1271	1272	1297	1283	1287	1352	1283	1274	1247
chlorpyrifos éthyle	530	289	336	312	373	295	294	317	311	341	359	369	395	368	397	387	442
cyfluthrine A-D	549	82	126	67	105	137	113	112	108	122	168	54	169	128	344	194	358
cyperméthrine A-D	829	138	221	119	180	254	180	188	184	201	277	123	279	214	651	311	568
DEA	875	748	845	783	837	779	857	801	891	842	895	878	843	848	813	790	818
DIA	1016	1006	1045	953	987	1067	1040	1139	1079	1262	1130	1122	1109	998	1043	1093	1067
diazinon	722	501	521	598	665	465	429	476	508	503	506	598	604	585	581	589	724
dichlorvos	552	339	404	454	463	510	645	695	530	540	623	618	794	702	627	616	719
difénoconazole A-B	781	504	458	267	338	499	521	448	388	400	549	507	450	424	645	483	496
diflufénican	1558	734	1098	698	961	783	862	617	556	551	829	821	652	885	634	567	758
diméthachlore	1334	1295	1322	1327	1370	1323	1319	1390	1368	1413	1428	1469	1423	1472	1418	1358	1371
diuron	1738	1365	1217	1239	1266	1266	1190	1311	1313	1408	1400	1366	1417	1464	1400	1389	1352
DMSA	6449	5945	4218	4448	6223	4840	4549	5479	5193	4970	5232	5347	5267	5631	5365	4648	4879
DMST	9156	8117	6328	6122	8542	6527	6263	7677	7217	7137	7291	7470	7393	7977	7650	6516	6709
endosulfan I et II	132	35	27	47	141	52	54	60	156	160	108	73	103	113	174	262	437
époixiconazole	649	611	658	401	473	654	730	649	580	655	890	784	708	711	857	787	741
famoxadone	89	16	66	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
fenbuconazole	1328	948	897	531	710	838	864	739	676	733	1035	889	852	807	1199	852	839
fenvalérate / esfenvalérate	1510	266	420	217	286	356	323	327	306	346	498	268	490	376	1019	506	867
fipronil	1072	495	594	544	650	561	502	465	455	533	560	556	640	560	652	579	710
fipronil désulfinyl	40	26	27	29	32	27	26	28	28	31	29	36	31	29	31	28	35
fipronil sulfide	621	201	264	217	283	235	222	193	179	202	234	283	259	228	264	242	328
fipronil sulfone	973	169	291	205	309	231	218	166	161	179	237	188	264	205	283	240	385
flazasulfuron	927	926	629	696	902	755	686	794	844	824	837	795	884	942	978	945	950
fluquinconazole	208	63	62	74	233	80	108	105	311	353	275	227	215	268	368	534	805
flutriafol	496	663	645	526	627	890	944	858	849	916	1164	915	917	880	940	1136	998
hexazinone	955	887	862	874	878	845	823	872	871	879	913	894	913	927	891	868	858
hydroxyatrazine	778	746	703	709	727	733	732	725	718	746	737	747	771	784	746	758	702
hydroxysimazine	703	651	595	634	656	662	639	694	682	707	674	682	727	710	666	652	670
imidaclopride	1406	1275	1289	1208	1241	1204	1254	1283	1401	1381	1349	1317	1477	1455	1277	1261	1402
isoproturon	1117	929	938	913	936	880	870	929	942	972	969	969	967	1049	979	954	936
lambda cyhalothrine	837	107	211	112	144	184	189	187	157	191	280	64	285	194	417	278	535
linuron	1323	1021	914	877	1000	862	906	974	917	1008	965	1045	1018	982	1070	1000	1025
métolachlore	1445	1320	1308	1346	1410	1325	1305	1366	1383	1420	1457	1435	1477	1542	1414	1393	1435
métolachlore ESA	827	617	716	717	606	733	714	695	714	701	810	926	867	807	838	719	836
métolachlore OA	960	872	823	801	861	811	775	784	841	805	854	808	850	848	754	774	774
ométhoate	460	356	539	555	467	536	549	548	521	541	545	576	601	609	520	599	598
perméthrine A et B	410	83	162	93	150	126	112	115	103	126	173	164	186	143	203	170	282
propiconazole	1697	1527	1062	1094	1451	929	1031	1199	1167	1040	1194	1156	1165	1286	1231	1018	1135
simazine	807	710	728	624	663	732	642	764	686	722	826	806	783	719	746	667	736
spiroxamine	949	497	937	652	653	1008	952	528	542	563	720	685	594	814	526	593	844
tauflualunate A-B	391	90	101	81	94	103	100	108	126	134	175	10	138	110	329	188	344

	25/01/2017	26/01/2017	27/01/2017	28/01/2017	29/01/2017	30/01/2017	31/01/2017	01/02/2017	02/02/2017	03/02/2017	04/02/2017	05/02/2017	06/02/2017	07/02/2017	08/02/2017	09/02/2017	10/02/2017
tébuconazole	1021	692	645	423	539	734	722	717	741	684	851	773	799	767	884	879	958
terbutryne	793	624	645	575	692	654	629	667	709	736	718	755	769	835	804	843	836
terbutylazine	803	701	670	683	710	670	663	693	699	720	724	720	731	741	733	707	705
terbutylazine déséthyle	811	737	666	745	740	697	718	747	751	753	757	776	776	793	738	704	735
tétraconazole	1012	627	657	482	653	710	661	633	626	613	777	710	776	737	816	814	948
trifloxistrobine	422	127	397	256	207	287	333	165	168	191	304	281	234	303	181	221	302
trifluraline	180	78	91	81	120	98	86	90	87	88	108	99	124	94	114	143	169
abacavir	425	261	262	312	269	296	827	439	265	469	382	363	305	378	381	440	441
acébutolol	744	783	768	765	719	693	800	843	827	795	796	876	764	859	790	764	766
amitriptyline	546	425	393	452	400	373	423	475	541	475	490	521	529	519	480	490	527
aténolol	857	842	808	810	735	743	854	740	958	893	845	852	954	873	849	855	794
bézafrate	1299	1327	1332	1276	1329	1312	1183	1362	1322	1308	1332	1284	1390	1365	1323	1217	1304
bisoprolol	723	650	694	631	647	544	735	637	658	638	670	675	625	749	730	677	779
caféine	481	476	384	423	489	435	454	459	499	476	489	514	460	527	452	434	429
carbamazépine	893	800	796	735	715	771	760	828	888	808	761	885	862	848	822	754	874
cétirizine	594	602	526	606	511	530	570	583	579	550	573	522	560	583	587	559	578
clopidogrel	320	253	278	269	281	261	291	295	289	321	317	304	341	322	312	321	359
disopyramide	770	735	845	788	739	757	730	839	784	798	862	795	934	859	763	685	729
oxazépan	790	625	602	614	607	577	562	638	621	634	636	655	653	640	611	618	609
fluoxétine	507	285	326	280	303	230	368	250	260	258	232	317	298	292	272	330	345
gabapentine	886	982	998	1047	949	1066	1081	1042	1047	1007	1043	1101	1107	1084	1133	1087	991
lamivudine	73	84	72	77	85	19	464	100	107	95	99	102	65	110	258	189	214
lorazépan	1261	1111	1069	1111	1067	1034	1066	1187	1254	1102	1080	1067	1214	1270	1192	1148	1268
losartan	990	813	881	806	855	856	946	892	940	975	932	926	999	994	952	966	985
méprobamate	831	736	719	796	702	812	737	884	801	749	779	715	784	834	692	670	749
métoprolol	680	648	682	568	623	603	719	679	692	619	716	711	703	719	684	647	657
névirapine	916	866	886	825	857	871	834	900	862	927	842	883	931	959	903	828	865
nordiazépan	1145	896	881	898	978	765	842	951	1018	970	1031	1029	1107	1125	912	886	897
paracétamol	364	297	264	422	301	278	709	483	419	591	509	455	337	469	467	544	535
primidone	1108	1058	1022	922	929	914	865	1077	1046	896	762	944	855	1044	877	994	1020
propranolol	683	370	442	510	372	410	675	581	481	609	619	572	528	612	542	633	613
ranitidine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
ritonavir	1957	202	749	557	457	338	791	175	258	287	178	345	177	337	178	303	432
sotalol	682	650	673	735	552	716	786	792	687	769	725	739	772	846	775	709	765
théophylline	609	599	492	565	651	561	608	655	620	641	615	632	587	691	569	565	567

Annexe 20. Concentrations dissoutes dans le cadre de la calibration en laboratoire des mini-POCIS (ng.L<sup>-1</sup>)

	25/01/2017	26/01/2017	27/01/2017	28/01/2017	29/01/2017	30/01/2017	31/01/2017	01/02/2017	02/02/2017	03/02/2017	04/02/2017	05/02/2017	06/02/2017	07/02/2017	08/02/2017	09/02/2017	10/02/2017	11/02/2017
124 DCPU	1342	1425	1271	1257	1274	1440	1271	1339	1281	1584	1541	1568	1552	1530	1564	1420	1425	1379
134 DCPU	1098	887	999	986	958	1055	1090	1114	1127	1145	1209	1128	1127	1207	1094	1048	1051	1145
1343 DCPMU	1238	900	1007	1040	1083	1219	1198	1291	1249	1404	1308	1358	1375	1379	1502	1138	1235	1167
acétochlore	745	444	608	581	565	708	634	709	704	729	747	751	776	709	641	676	675	707
acétochlore ESA	760	720	687	779	673	759	637	705	760	747	702	703	822	784	663	772	709	740
acrinathrine	163	133	175	121	169	225	136	190	109	166	43	114	140	131	118	96	222	146
alachlore	1220	962	1026	1079	1159	1351	1359	1385	1402	1485	1667	1490	1440	1502	1417	1479	1363	1357
atrazine	1159	1042	1022	952	1126	1155	1119	1213	1185	1223	1241	1271	1243	1325	1193	1091	1045	1109
azoxystrobine	1643	453	519	813	801	1011	1046	1287	1077	1082	1240	1326	1229	1257	1152	1124	977	1135
bifenthrine	388	313	407	359	425	684	653	648	492	558	544	639	437	528	379	629	789	524
carbendazime	1152	1088	1087	1148	1155	1184	1160	1139	1187	1214	1237	1248	1302	1287	1188	1116	1140	1130
chlorfenvinphos	2442	1658	2002	1818	1651	1914	2161	2319	2337	2804	2666	2963	2588	2517	2520	1800	1874	1921
chlorotoluron	1462	1401	1387	1446	1467	1560	1525	1481	1577	1586	1643	1691	1664	1660	1605	1469	1489	1514
chlorypyriphos éthyle	554	419	392	396	419	456	497	507	510	589	530	582	534	549	521	523	536	539
cyfluthrine A-D	257	226	311	280	303	410	330	404	399	435	268	537	337	368	323	247	394	278
cyperméthrine A-D	455	426	518	442	487	687	484	614	598	675	459	868	498	594	522	428	648	499
DEA	913	925	905	877	869	967	897	898	918	909	1048	1068	984	1061	991	836	917	956
DIA	1141	1094	1137	1217	1302	1082	1338	1274	1380	1077	1298	1324	1413	1631	1138	1269	1086	1039
diazinon	848	673	691	653	769	710	778	842	814	897	860	1021	902	984	905	955	818	851
dichlorvos	396	566	657	480	458	529	616	507	550	602	614	590	780	646	584	559	605	678
difénoconazole A-B	698	423	448	368	309	415	448	468	540	563	600	626	595	547	558	356	398	393
diffufénican	1888	648	732	1024	926	1107	1087	1423	1287	1211	1438	1591	1437	1588	1511	1291	1186	1461
dimétachlore	1253	1376	1233	1299	1366	1539	1425	1470	1486	1522	1641	1659	1571	1607	1552	1439	1393	1436
diuron	1657	1468	1406	1487	1518	1766	1713	1729	1757	1871	1859	1897	1913	1888	1821	1572	1696	1661
DMSA	7231	5750	4865	5251	5176	6326	5995	6321	5690	5428	6326	6362	5864	6314	5771	5785	4981	5473
DMST	10537	7505	6661	7731	7378	9192	8897	9278	8561	7932	9528	9203	8946	9162	8455	8426	7297	8195
endosulfan I et II	30	40	141	61	284	68	74	249	90	206	121	230	113	193	170	157	190	232
époconazole	864	579	720	614	568	754	758	851	835	1060	1123	1126	976	919	938	559	735	740
famoxadone	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
fenbuconazole	1187	819	798	691	581	761	818	854	968	1159	1057	1147	1056	944	969	467	564	553
fenvalérate / esfenvalérate	837	605	893	725	581	954	678	763	772	846	682	1010	711	750	640	632	779	557
fipronil	1085	786	791	746	770	910	911	947	1015	1113	1102	1152	1071	1072	1003	991	953	998
fipronil désulfinyll	42	30	32	32	34	37	40	39	44	50	51	51	45	50	46	55	54	52
fipronil sulfide	620	396	412	385	337	356	405	413	478	464	483	586	485	491	485	468	482	469
fipronil sulfone	822	544	536	478	420	435	478	513	583	606	583	713	668	658	607	450	455	449
flazasulfuron	1096	817	574	761	636	956	901	987	870	941	1044	1117	970	1062	1058	956	875	1004
fluquinconazole	30	57	250	73	296	61	71	310	110	280	208	398	182	294	313	188	267	360
flutriafol	880	651	801	787	864	948	1009	1067	1027	1356	1141	1083	1069	948	969	758	942	887
hexazinone	959	921	912	936	944	1000	998	976	982	1018	1050	1066	1057	1045	1011	960	945	971
hydroxyatrazine	786	751	771	764	790	830	789	823	816	846	865	858	828	903	829	749	791	798
hydroxysimazine	679	704	681	668	695	743	712	724	721	766	757	822	815	794	734	681	685	680
imidaclopride	1463	1309	1465	1362	1431	1483	1525	1482	1636	1481	1576	1611	1507	1577	1545	1460	1368	1313
isoproturon	1072	1027	988	1025	1073	1133	1115	1122	1117	1152	1205	1230	1238	1257	1177	1078	1064	1079
lambda cyhalothrine	443	309	532	417	389	574	399	514	418	526	305	640	409	427	368	365	562	379
linuron	1292	1116	1008	1069	1248	1363	1315	1357	1343	1442	1423	1452	1472	1472	1579	1294	1406	1354
métolachlore	1489	1258	1322	1347	1472	1633	1598	1675	1691	1759	1806	1878	1884	1880	1776	1656	1659	1642
métolachlore ESA	889	967	719	637	780	1006	785	600	780	802	954	758	744	906	805	805	872	678
métolachlore OA	960	1190	932	842	819	859	822	845	846	847	877	936	909	977	877	838	789	824
ométhoate	366	516	586	556	522	562	557	570	557	606	602	644	663	666	645	605	644	641
perméthrine A et B	371	261	396	334	279	419	368	394	388	427	392	607	384	384	353	360	484	380
propiconazole	2008	627	764	1079	1117	1315	1411	1647	1363	1392	1599	1660	1524	1585	1461	1418	1232	1421
simazine	800	781	755	775	830	850	836	842	864	921	818	898	986	896	855	907	829	804
spiroxamine	916	636	797	782	746	882	773	1002	930	995	950	1047	1130	970	1030	977	1096	1161
tauflualunate A-B	98	92	176	121	171	180	104	188	133	181	40	158	159	156	127	92	196	148
tébuconazole	968	701	819	653	701	766	873	915	886	1102	959	1137	992	1025	998	572	584	620

	25/01/2017	26/01/2017	27/01/2017	28/01/2017	29/01/2017	30/01/2017	31/01/2017	01/02/2017	02/02/2017	03/02/2017	04/02/2017	05/02/2017	06/02/2017	07/02/2017	08/02/2017	09/02/2017	10/02/2017	11/02/2017
terbutryne	774	659	621	641	652	843	868	930	902	975	1018	1050	1023	1051	1052	967	974	988
terbutylazine	826	703	690	697	740	847	842	844	819	886	928	956	906	926	921	824	796	842
terbutylazine déséthyle	804	760	722	802	799	955	847	836	880	859	909	886	908	897	887	804	850	798
tétraconazole	1180	885	968	876	915	890	1068	1063	1108	1294	1154	1376	1250	1284	1199	927	910	964
trifloxistrobine	338	226	268	344	328	348	342	473	464	485	480	592	550	620	628	453	520	594
trifluraline	234	185	162	178	231	222	230	213	181	240	195	176	168	180	157	245	230	195
abacavir	585	262	219	281	315	393	396	468	562	641	572	376	379	414	542	339	318	336
acébutolol	873	850	724	881	932	885	951	974	964	996	906	932	914	984	1042	934	920	907
amitriptyline	573	414	352	413	468	459	510	523	603	609	609	684	712	682	634	623	606	702
aténolol	814	838	839	926	884	782	884	958	975	958	955	1119	1012	1020	989	926	973	1008
bézafigbraté	1451	1317	1416	1369	1360	1319	1388	1531	1472	1470	1568	1554	1581	1733	1592	1391	1387	1451
bisoprolol	756	666	606	717	735	716	808	839	831	824	857	814	822	845	873	736	743	769
caféine	447	459	523	445	534	498	450	507	545	536	564	567	558	552	576	505	459	534
carbamazépine	952	867	836	867	911	926	894	971	980	979	960	1037	1007	1041	1025	930	901	912
cétirizine	589	481	534	575	639	575	637	582	654	642	662	710	658	703	669	611	597	681
clopidogrel	392	277	245	251	282	349	337	409	456	431	443	431	452	462	489	434	449	430
disopyramide	923	958	896	999	972	1003	1023	1154	1133	1063	1011	997	1107	1145	1059	987	1022	925
oxazépan	632	647	629	614	692	686	680	693	730	717	701	729	723	789	806	716	717	717
fluoxétine	374	241	206	233	262	255	296	343	376	360	381	399	362	390	390	391	377	400
gabapentine	939	961	1014	957	1011	978	1077	1131	1140	1064	1160	1112	1219	1174	1218	994	1072	1109
lamivudine	150	66	66	117	143	93	154	142	203	131	216	129	194	191	267	191	63	209
lorazépan	1045	908	861	895	1075	1004	1014	1069	1191	1162	1166	1212	1282	1289	1353	1205	1151	1175
losartan	967	742	720	780	894	972	872	1014	1074	1076	1033	1006	1086	1243	1186	1023	984	945
méprobamate	767	755	772	778	788	848	812	846	797	879	924	930	906	864	906	854	831	900
métoprolol	766	754	647	743	785	726	784	841	799	798	761	783	794	848	875	734	801	767
névirapine	947	885	872	979	973	896	976	989	1079	1001	1018	1054	1124	1027	1040	981	992	925
nordiazépan	1027	883	856	988	1049	1040	1104	1142	1165	1127	1184	1244	1223	1219	1307	1087	1104	1100
paracétamol	581	268	261	320	394	373	411	493	651	720	547	437	449	513	560	401	406	490
primidone	1091	798	807	978	874	1026	1110	890	931	1056	935	1102	1106	1128	1068	1065	1121	1064
propranolol	661	382	289	364	539	524	629	717	755	762	775	622	611	752	864	562	618	538
ranitidine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
ritonavir	1194	965	891	805	856	962	908	1183	1325	1420	1164	1166	1387	1292	1089	1201	1100	1113
sotalol	667	699	653	710	695	741	768	850	926	836	841	813	799	927	922	790	819	804
théophylline	603	585	603	591	633	565	593	617	766	694	646	679	723	706	726	677	609	688

**Annexe 21. Concentrations dissoutes dans le cadre de la calibration en laboratoire des POCIS-T+ (ng.L<sup>-1</sup>)**

	25/01/2017	26/01/2017	27/01/2017	28/01/2017	29/01/2017	30/01/2017	31/01/2017	01/02/2017	02/02/2017	03/02/2017	04/02/2017	05/02/2017	06/02/2017	07/02/2017	08/02/2017	09/02/2017	10/02/2017	11/02/2017
124 DCPU	1285	1206	1239	1158	1215	1216	1122	1310	1387	1259	1281	1337	1274	1333	1349	1228	1235	1265
134 DCPU	1074	876	972	910	946	1017	623	933	943	847	943	986	919	1091	961	931	911	881
1343 DCPMU	1183	1087	1068	986	986	1007	970	1106	1166	1140	1106	1072	1089	1136	1121	1070	1050	1052
acétochlore	788	767	621	718	609	630	547	595	602	669	603	707	595	674	599	591	657	593
acétochlore ESA	821	747	704	784	659	637	667	587	664	724	651	721	646	637	600	651	584	657
acrinathrine	633	307	223	442	510	254	153	172	288	559	296	85	294	371	328	190	94	110
alachlore	1239	1199	1204	1135	1298	1233	1186	1242	1288	1341	1297	1385	1377	1323	1272	1132	1206	1259
atrazine	1132	1004	1011	987	1054	1035	957	1049	1020	1077	1091	1049	1046	1098	1029	978	997	1004
azoxystrobine	1432	1064	1000	1020	1061	805	860	1140	965	1191	1347	1189	1184	1274	1076	1054	998	1176
bifenthrine	1416	768	541	1127	1998	976	728	774	1691	2697	264	1108	2151	2344	1843	1679	763	681
carbendazime	1164	1045	1088	994	1053	1071	996	1036	1045	1153	1171	1086	1129	1208	1063	1014	1008	1078
chlorfenvinphos	1328	1494	1381	1225	1294	1896	1831	1900	1467	1378	1788	2061	2036	1852	1780	2574	1968	1684
chlorotoluron	1432	1340	1315	1334	1331	1283	1242	1348	1396	1404	1432	1437	1439	1516	1417	1341	1250	1407
chlorpyrifos éthyle	608	504	499	520	567	542	530	565	606	633	442	584	672	656	650	670	586	583
cyfluthrine A-D	740	397	329	577	723	331	250	284	484	951	236	291	764	772	786	470	201	224
cyperméthrine A-D	1203	676	545	946	1417	584	497	508	926	1662	353	561	1404	1368	1424	885	361	404
DEA	860	823	800	809	880	856	795	801	795	857	936	900	890	906	836	808	836	828
DIA	1167	1183	1030	1176	1034	1214	1106	1174	1253	1296	1192	1237	1007	1176	1111	1045	1042	976
diazinon	879	828	895	965	723	784	822	826	944	953	611	901	981	951	881	861	867	860
dichlorvos	603	535	505	584	656	672	549	558	506	558	527	623	710	555	696	566	650	604
difénoconazole A-B	306	346	297	242	226	411	368	366	289	266	595	430	419	387	319	565	348	330
diflufenican	1711	1188	1127	1289	1280	1042	958	1347	1146	1487	1723	1541	1532	1694	1450	1471	1341	1640
diméthachlore	1208	1212	1187	1243	1310	1301	1182	1325	1325	1322	1371	1446	1441	1477	1327	1302	1252	1306
diuron	1603	1505	1447	1441	1488	1502	1315	1531	1568	1519	1567	1672	1574	1663	1570	1496	1486	1570
DMSA	6378	5063	4362	4797	5491	4190	4948	5422	5067	5552	6267	5498	5613	5829	4930	4848	4549	5473
DMST	9183	6978	6462	7282	7917	6021	7146	7917	7507	8147	9091	8164	8019	8504	7154	7026	6559	7825
endosulfan I et II	119	35	93	165	4	69	5	3	6	44	175	< LQ	3	7	23	10	12	23
époconazole	505	549	502	434	513	627	603	708	510	488	972	685	714	642	596	823	600	553
famoxadone	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	175	< LQ	< LQ	< LQ	14	< LQ	< LQ	< LQ
fenbuconazole	444	481	446	343	379	541	514	537	404	362	1085	584	591	555	517	783	526	462
fenvalérate / esfenvalérate	1856	1172	799	1335	2205	858	1049	905	1545	2412	636	1317	2562	2471	2066	1397	610	617
fipronil	1030	962	945	967	940	962	945	996	1002	1016	841	1004	1113	1097	1023	1055	957	930
fipronil désulfinyl	59	52	53	60	58	54	57	55	60	61	42	59	58	59	55	52	51	48
fipronil sulfide	549	583	553	525	478	431	545	538	535	524	375	555	550	542	481	456	450	411
fipronil sulfone	539	539	516	449	423	358	481	465	468	509	511	530	539	518	479	438	422	399
flazasulfuron	926	691	618	761	816	681	759	959	949	1039	1196	996	1009	1064	969	886	865	969
fluquinconazole	83	26	84	118	4	56	5	4	5	27	239	3	5	4	15	6	8	15
flutriafol	561	594	523	503	756	857	741	903	610	652	1002	835	975	906	1041	1168	880	851
hexazinone	935	865	891	845	890	871	788	924	892	965	953	961	963	1006	920	884	863	872
hydroxyatrazine	751	696	684	700	723	719	647	737	711	748	764	791	799	787	740	725	708	710
hydroxysimazine	662	616	642	620	629	645	565	668	670	665	668	677	640	665	657	639	613	630
imidaclopride	1437	1329	1334	1149	1354	1324	1125	1394	1333	1361	1403	1450	1378	1491	1378	1327	1313	1305
isoproturon	1049	952	966	974	974	1009	899	1017	982	1012	1055	1046	1061	1083	1005	969	951	982
lambda cyhalothrine	1421	812	570	1031	1428	496	501	545	865	1574	367	496	1227	1259	1182	732	298	317
linuron	1314	1190	1129	1079	1163	1087	1033	1102	1153	1257	1204	1219	1214	1279	1149	1112	1117	1221
métolachlore	1466	1442	1473	1427	1545	1525	1386	1612	1559	1599	1642	1685	1648	1726	1594	1507	1498	1564
métolachlore ESA	682	792	506	602	772	603	756	655	664	769	820	896	1015	975	751	755	754	672
métolachlore OA	976	886	782	755	840	772	739	811	814	812	837	819	818	855	786	739	686	784
ométhoate	420	516	571	562	575	780	520	571	585	527	524	644	631	672	628	593	614	550
perméthrine A et B	758	479	408	674	1132	458	527	544	901	1323	242	719	1302	1253	1179	829	418	409
propiconazole	1640	1283	1214	1266	1339	1006	1136	1422	1231	1419	1672	1460	1465	1534	1339	1258	1205	1478
simazine	894	671	706	867	785	697	682	755	827	824	696	794	789	742	789	780	737	752
spiroxamine	1383	1140	1062	1095	920	1062	875	772	721	812	730	865	801	783	814	905	976	870
taufflualonate A-B	539	253	217	404	425	226	174	160	259	518	168	103	325	355	335	179	86	92
tébuconazole	515	597	547	466	413	640	581	574	542	517	718	603	682	602	600	753	595	549
terbutryne	772	690	683	733	806	853	775	869	853	926	941	933	954	971	934	907	888	952

	25/01/2017	26/01/2017	27/01/2017	28/01/2017	29/01/2017	30/01/2017	31/01/2017	01/02/2017	02/02/2017	03/02/2017	04/02/2017	05/02/2017	06/02/2017	07/02/2017	08/02/2017	09/02/2017	10/02/2017	11/02/2017
terbutylazine	812	732	723	717	744	752	674	757	746	768	800	822	814	837	790	749	728	752
terbutylazine déséthyle	763	791	838	755	731	751	648	776	773	721	780	779	792	801	761	748	711	720
tétraconazole	904	915	856	864	720	906	890	908	907	891	863	933	1033	964	975	1030	929	871
trifloxistrobine	421	420	498	473	440	648	364	485	439	480	475	567	562	628	567	544	570	511
trifluraline	374	237	215	327	368	406	276	257	338	355	139	255	343	310	345	409	259	215
abacavir	615	323	230	284	348	611	500	597	681	644	452	402	629	809	744	603	649	557
acébutolol	867	822	851	955	903	873	956	934	1048	1041	1124	1066	1122	1095	1003	977	903	964
amitriptyline	592	626	523	571	519	587	635	664	591	711	692	652	698	656	644	702	623	644
aténolol	802	731	859	918	864	898	936	1042	929	1055	1006	1003	985	1088	1056	942	866	978
bézafrate	1511	1306	1295	1321	1300	1289	1346	1361	1310	1416	1355	1411	1496	1433	1327	1401	1292	1304
bisoprolol	747	727	698	813	750	730	772	854	851	896	960	868	949	899	886	894	828	835
caféine	418	449	425	433	455	503	456	411	458	500	491	482	470	523	480	443	481	517
carbamazépine	882	874	802	803	766	876	857	876	879	897	924	916	965	956	909	869	831	826
cétirizine	626	543	672	590	549	610	593	561	570	604	655	699	622	652	651	564	612	585
clopidogrel	390	366	354	376	383	403	420	440	445	479	474	454	500	524	483	461	419	457
disopyramide	988	885	936	876	1058	1022	903	909	1032	997	1059	1078	1075	1138	1017	924	928	912
oxazépam	657	647	594	651	550	646	656	630	664	645	694	665	670	666	681	658	594	633
fluoxétine	454	395	359	349	341	360	364	352	414	397	381	288	371	344	325	319	276	338
gabapentine	850	859	982	955	986	1101	1109	1150	1127	1155	1235	1129	1222	1249	1137	1089	1050	1143
lamivudine	153	70	63	101	122	251	180	217	253	201	234	190	258	312	310	298	361	299
lorazépam	1277	1062	1000	1064	1052	1014	1036	1090	1030	1089	1172	1154	1157	1302	1153	995	992	998
losartan	910	783	848	883	813	966	882	997	978	973	955	1004	1095	1154	1043	900	908	958
méprobamate	745	729	763	748	781	818	724	855	761	787	793	899	835	792	784	737	790	758
métoprolol	703	680	669	781	727	726	773	766	872	820	858	827	853	885	780	771	715	748
névirapine	970	855	901	901	855	869	860	926	909	964	996	929	938	961	910	891	902	893
nordiazépam	1143	1081	1054	1023	970	1020	984	989	1119	1096	1064	1120	1099	1155	1099	1026	1018	1104
paracétamol	618	373	300	375	421	597	566	675	749	710	680	605	696	808	835	639	719	615
primidone	904	955	896	910	894	1010	1096	904	887	1172	1050	932	1023	1148	947	1033	975	869
propranolol	595	529	422	522	612	715	757	784	910	803	809	687	806	933	808	771	782	718
ranitidine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	12	95	26	45	54
ritonavir	1100	1320	1305	1029	1698	1091	1173	1419	1302	1739	1738	1470	1583	1765	1413	1464	1012	1455
sotalol	679	566	623	681	698	774	819	804	867	873	847	917	896	907	944	884	800	832
théophylline	566	549	584	591	584	710	595	650	648	646	728	720	651	779	686	636	583	642

Annexe 22. Concentrations dissoutes dans le cadre de la calibration en laboratoire des POCIS-T- (ng.L<sup>-1</sup>)

	25/01/2017	26/01/2017	27/01/2017	28/01/2017	29/01/2017	30/01/2017	31/01/2017	01/02/2017	02/02/2017	03/02/2017	04/02/2017	05/02/2017	06/02/2017	07/02/2017	08/02/2017	09/02/2017	10/02/2017	11/02/2017
124 DCPU	1574	1585	1582	1475	1369	1406	1545	1378	1540	1560	1387	1723	1506	1518	1629	1413	1419	1606
134 DCPU	1244	1163	1188	1045	1017	1074	1055	1134	1073	1180	1190	1112	1110	1132	1062	1151	1097	1088
1343 DCPMU	1470	1300	1345	1185	1137	1115	1226	1187	1376	1311	1231	1286	1318	1331	1394	1217	1308	1404
acétochlore	1024	853	764	759	726	734	737	789	777	792	729	769	821	832	800	690	822	691
acétochlore ESA	1050	975	837	852	782	962	744	794	736	815	766	832	852	895	832	756	844	810
acrinathrine	72	56	105	64	44	80	59	62	72	71	21	39	92	121	96	87	126	137
alachlore	1643	1539	1607	1538	1414	1632	1474	1536	1583	1550	1632	1538	1575	1604	1686	1397	1713	1596
atrazine	1374	1245	1192	1212	1086	1174	1168	1223	1206	1296	1306	1292	1296	1371	1284	1266	1238	1251
azoxystrobine	6437	3870	2535	3311	3201	3123	3108	4213	3767	3933	3895	3833	3907	3924	4049	2759	3687	4138
bifenthrine	599	369	435	345	316	414	298	603	647	755	785	635	564	637	521	660	633	574
carbendazime	1403	1265	1316	1222	1198	1254	1188	1254	1312	1345	1325	1333	1323	1314	1377	1220	1267	1304
chlorfenvinphos	2780	2874	2259	1868	1971	1792	1871	1753	2081	1817	1984	2101	2248	2162	1928	3307	2195	2375
chlorotoluron	1759	1703	1646	1551	1530	1549	1545	1633	1627	1708	1642	1661	1709	1781	1702	1661	1683	1722
chlorpyrifos éthyle	532	493	496	455	463	462	483	535	542	574	585	562	568	574	575	631	562	636
cyfluthrine A-D	188	138	200	136	112	170	133	215	297	248	127	177	314	336	272	257	272	383
cyperméthrine A-D	307	238	307	227	188	288	205	333	419	415	218	269	464	480	384	395	397	622
DEA	1094	1001	963	896	951	974	928	1021	1022	1104	1037	1041	1035	1099	1033	1070	1111	1083
DIA	1429	1332	1236	1429	1320	1072	1240	1309	1327	1101	1526	1389	1399	1607	1542	1718	1448	1400
diazinon	773	800	862	843	828	795	902	1069	851	977	1122	919	997	967	999	997	930	1098
dichlorvos	233	244	389	308	386	383	368	316	292	432	474	466	400	487	522	466	447	510
difénoconazole A-B	759	658	473	320	297	305	350	261	336	273	305	367	360	375	342	595	355	434
diflufénican	4519	3428	2442	3394	3513	3461	3288	4986	4423	4645	4309	4401	4546	4762	4755	3237	4429	5188
dimétachlore	1489	1448	1532	1489	1468	1480	1494	1568	1578	1599	1667	1654	1680	1716	1642	1617	1614	1613
diuron	1976	1893	1822	1634	1603	1741	1698	1724	1796	1797	1728	1911	1926	1920	1872	1866	1849	1893
DMSA	3172	1960	1270	1704	1583	1513	1481	1977	1832	1891	1871	1815	1828	1805	1887	1316	1697	1934
	6	4	2	7	9	2	0	8	2	9	2	8	4	8	3	6	8	8
DMST	4620	2771	1839	2556	2278	2193	2246	2964	2652	2845	2653	2691	2717	2801	2780	1949	2398	2797
	8	8	5	3	1	6	6	1	2	7	9	8	9	6	3	9	9	9
endosulfan I et II	15	4	19	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4	7	11	6	14	17	21	14	56	51
époiconazole	1022	1000	792	557	628	618	643	498	744	627	539	720	714	719	662	984	655	698
famoxadone	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
fenbuconazole	652	728	502	325	347	369	432	296	423	344	367	425	400	405	392	601	390	457
fenvalérate / esfenvalérate	485	487	463	380	280	351	302	434	482	432	468	391	578	655	514	560	507	764
fipronil	834	849	874	893	885	899	1003	1050	1126	1029	1006	1049	1099	1127	1012	1106	1013	1113
fipronil désulfinyl	45	42	45	48	47	46	49	49	50	49	58	54	54	58	53	59	55	57
fipronil sulfide	762	847	841	876	869	831	942	963	1012	935	1010	990	1088	1106	1016	1166	1003	1158
fipronil sulfone	252	344	369	367	373	396	486	479	508	473	433	460	515	544	497	501	450	552
flazasulfuron	5639	3204	1731	2421	1996	2041	2361	3091	3019	3294	3104	2878	2773	3093	3288	2354	2942	3313
fluquinconazole	14	< LQ	10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2	7	11	11	13	59	49
flutriafol	1406	1342	1089	950	980	916	1025	886	1284	1001	871	1026	1109	957	1035	1135	796	889
hexazinone	1194	1111	1124	1030	992	1040	1018	1075	1086	1127	1153	1116	1135	1202	1111	1097	1090	1081
hydroxyatrazine	931	896	873	855	834	840	815	915	911	917	912	925	951	963	914	884	935	909
hydroxysimazine	773	768	742	707	702	719	732	771	759	798	783	796	791	808	808	770	783	808
imidaclopride	1729	1572	1555	1495	1524	1532	1430	1727	1587	1672	1634	1708	1667	1752	1626	1675	1571	1794
isoproturon	1296	1197	1201	1143	1151	1148	1131	1194	1236	1220	1243	1250	1262	1305	1240	1205	1234	1220
lambda cyhalothrine	196	156	205	141	110	168	127	209	239	211	146	148	296	318	238	233	264	348
linuron	1621	1397	1430	1393	1281	1340	1382	1361	1401	1495	1403	1458	1510	1497	1420	1434	1406	1410
métolachlore	1651	1674	1667	1616	1642	1691	1672	1811	1905	1882	1878	1932	1902	1965	1921	1884	1883	1926
métolachlore ESA	993	848	820	898	856	752	948	822	1035	705	1075	924	1035	1002	983	910	767	953
métolachlore OA	1196	1071	1036	964	886	902	860	928	970	982	936	983	933	1002	960	921	948	976
ométhoate	363	451	524	443	432	450	451	469	433	450	507	528	554	550	524	588	601	547
perméthrine A et B	353	357	361	304	268	312	273	394	471	420	451	381	512	542	446	480	435	589
propiconazole	7857	4739	3257	4253	4068	3915	3721	5147	4734	4919	4848	4974	4768	4823	4810	3452	4371	4937
simazine	1042	923	896	939	852	921	879	886	988	973	894	931	920	1008	987	903	1029	1033
spiroxamine	673	881	932	758	863	962	1055	1280	1291	1309	1208	1316	1362	1412	1417	1256	1322	1268
tauflluvalunat A-B	48	28	67	37	22	44	33	41	48	50	-1	29	91	85	64	68	81	118
tébuconazole	765	818	699	608	550	592	688	690	642	674	706	579	728	666	643	721	560	661



terbutryne	1112	968	846	830	780	844	907	989	1030	1087	1035	1032	1044	1148	1096	1097	1118	1132
terbutylazine	936	896	889	854	833	836	844	907	922	942	926	935	962	972	922	917	923	915
terbutylazine déséthyle	947	899	920	884	789	911	878	839	928	927	981	894	970	982	939	926	900	882
tétraconazole	1131	1114	1091	1089	1070	1000	1108	1181	1144	1237	1287	1093	1291	1272	1144	1312	1065	1254
trifloxistrobine	282	377	441	422	365	438	415	483	467	447	458	506	539	553	557	573	594	539
trifluraline	249	190	218	201	189	188	182	237	229	225	269	225	195	194	201	220	178	177
abacavir	980	762	440	331	427	454	544	554	698	773	631	460	598	575	872	982	594	476
acébutolol	1132	994	920	879	847	944	884	990	1100	1205	1156	948	1303	1106	1168	1540	1177	1116
amitriptyline	751	628	644	608	673	655	659	724	746	761	705	750	730	627	622	832	583	619
aténolol	1155	1197	1035	944	995	806	1061	1164	1065	1087	1105	1197	1214	1288	1215	1524	1085	1237
bézafrabrate	1853	1719	1631	1694	1583	1482	1746	1670	1627	1614	1668	1822	1790	1853	1760	2070	1711	1811
bisoprolol	1017	859	911	830	732	792	796	865	924	957	1004	829	1089	1036	1034	1318	1042	984
caféine	688	749	689	649	666	624	623	630	621	692	608	655	604	641	653	868	608	624
carbamazépine	1189	1053	1040	1017	1044	1021	969	1090	1126	1128	1006	1091	1091	1061	1060	1423	1066	1029
cétirizine	753	730	716	668	709	707	724	687	697	693	680	706	743	758	682	995	804	780
clopidogrel	541	481	409	401	424	442	420	461	467	470	449	479	536	506	500	642	521	572
disopyramide	1309	1201	1119	1057	1109	1106	1145	1161	1142	972	1136	1179	1226	1108	985	1343	1130	1245
oxazépam	886	805	853	761	807	791	717	762	890	879	806	794	813	782	774	1097	779	796
fluoxétine	307	383	338	362	370	391	424	450	539	499	462	462	398	413	431	504	404	382
gabapentine	1226	1199	1165	1199	1124	1247	1188	1247	1268	1330	1300	1341	1344	1469	1337	1641	1305	1393
lamivudine	370	190	99	82	106	112	186	153	198	171	133	187	187	237	435	406	175	439
lorazépam	1570	1503	1424	1251	1185	1231	1443	1428	1346	1361	1509	1558	1590	1502	1385	1715	1415	1542
losartan	1399	1272	1094	1046	968	1090	1174	1231	1207	1248	1346	1226	1282	1316	1293	1525	1263	1311
méprobamate	1071	946	901	951	995	856	908	970	919	916	927	952	978	1099	1031	1267	992	1043
métoprolol	932	823	784	741	716	800	760	852	953	994	945	853	1056	898	938	1205	1026	916
névirapine	1254	1147	1119	1091	1007	1017	1067	1098	1147	1081	1206	1150	1109	1238	1144	1404	1143	1141
nordiazépam	1370	1228	1243	1227	1249	1220	1136	1320	1294	1403	1330	1263	1307	1268	1328	1664	1298	1326
paracétamol	816	781	528	364	404	461	574	671	714	820	620	519	748	729	859	1032	699	555
primidone	1321	1334	1398	1037	1102	1109	1102	1127	992	1277	1122	1056	1409	1145	1367	1499	1237	1254
propranolol	1064	906	663	503	599	618	722	850	948	1045	768	817	893	795	946	1224	891	806
ranitidine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
ritonavir	251	569	587	836	750	695	906	1004	1181	1106	1120	966	1082	1380	1031	1257	963	1472
sotalol	1066	922	823	720	711	816	783	884	979	916	898	874	1008	1009	1067	1195	1037	990
théophylline	831	796	734	766	727	708	717	757	741	816	789	811	774	849	790	1021	762	784

Annexe 23. Concentrations accumulées dans les POCIS dans le cadre de la calibration en laboratoire (ng.g<sup>-1</sup>)

	T0-1	T0-2	T0-3	T1-1	T1-2	T1-3	T2-1	T2-2	T2-3	T3-1	T3-2	T3-3	T5-1	T5-2	T5-3	T8-1	T8-2	T8-3	T15-1	T15-2	T15-3
124 DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	1257	1307	1461	3077	2520	2410	4171	4374	4699	7800	9131	7615	18614	14337	17808	28158	29960	26034
134 DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	515	514	575	1447	1120	1149	2044	2143	2404	4172	4822	4112	10381	7967	9893	16868	18677	16143
1343 DCPMU	< LQ	< LQ	< LQ	177	188	204	726	587	598	1155	1218	1293	2435	2807	2475	6261	5334	5750	10678	10997	9651
acétochlore	< LQ	< LQ	< LQ	459	478	531	1251	1035	1022	1649	1768	1817	1866	3521	2621	4671	2351	4704	8043	7578	6493
acétochlore ESA	< LQ	< LQ	< LQ	823	839	1030	1527	1311	1273	2019	2125	2218	3259	4002	3126	6765	5287	6337	9054	8695	8264
acrinathrine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
alachlore	< LQ	< LQ	< LQ	896	960	1039	2465	2048	1967	3331	3528	3753	4189	6977	5481	10089	5649	10095	16115	16301	13682
atrazine	< LQ	< LQ	< LQ	984	1035	1175	2282	1905	1765	2964	3116	3258	3668	5954	4605	8735	5216	8662	12743	12952	11074
azoxystrobine	< LQ	< LQ	< LQ	1	0	2	37	21	34	156	168	169	443	838	730	2317	1143	2182	5537	5512	4643
bifenthrine	< LQ	< LQ	< LQ	2	7	1	2	3	3	3	9	5	12	18	10	3	4	6	26	34	29
carbendazime	< LQ	< LQ	< LQ	1988	1916	2364	3663	2978	2882	3991	4321	4494	6047	7031	5673	10036	8186	9557	14172	13843	12122
chlorfenvinphos	< LQ	< LQ	< LQ	28	31	35	519	376	435	1567	1647	1732	3199	6788	5566	17365	8765	17411	35111	36860	31217
chlorotoluron	< LQ	< LQ	< LQ	729	755	850	1977	1596	1560	2545	2701	2899	3536	5298	4338	8288	5320	8076	12468	12135	10701
chlorpyrifos éthyle	< LQ	< LQ	< LQ	2	1	3	1	1	0	1	3	3	8	27	11	8	4	5	174	167	156
cyfluthrine A-D	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	42	31
cyperméthrine A-D	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	18	28	26
DEA	< LQ	< LQ	< LQ	705	704	914	1230	1060	1013	1690	1711	1740	2082	3024	2702	4324	3195	3780	5926	5042	4690
DIA	< LQ	< LQ	< LQ	1241	1338	1430	2438	2034	1953	2968	3127	3286	3855	4998	4443	6700	5185	7331	10470	10541	9122
diazinon	< LQ	< LQ	< LQ	9	11	9	249	142	192	607	631	691	1164	2127	1949	5353	2557	5030	12828	11383	10335
dichlorvos	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	214	< LQ	587	569	366	963	874	1171	1445	2478	1494	4711	2527	5307	8706	7521	6113
difénoconazole A-B	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	23	< LQ	182	97	194	5754	7122	5607
diflufenican	< LQ	< LQ	< LQ	0	0	2	0	0	< LQ	0	1	1	6	27	12	67	28	54	819	792	670
dimétachlore	< LQ	< LQ	< LQ	1554	1612	1765	3203	2742	2556	4147	4389	4701	5011	8186	6266	9919	6018	10092	15128	14733	12901
diuron	< LQ	< LQ	< LQ	352	378	412	1408	1091	1157	2168	2300	2446	3420	5107	4334	10088	6171	9686	17170	17340	14923
DMSA	< LQ	< LQ	< LQ	1701	1763	2154	3779	3105	2895	4741	5040	5242	6244	9131	7145	13313	8487	13321	19063	19037	16652
DMST	< LQ	< LQ	< LQ	1593	1676	1974	4093	3319	3211	5226	5640	5855	7001	10561	8263	15648	9847	15492	23314	23234	19949
endosulfan I et II	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	19	19	22	118	195	154	872	427	740	2616	2280	1991
époconazole	< LQ	< LQ	< LQ	24	34	33	533	402	456	1583	1614	1688	2927	6120	4758	14188	7462	14969	27897	28578	24794
famoxadone	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	25	27	84	50	43	102	125	99	171	309	211	533	437	567	1433	1383	1314
fenbuconazole	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	38	41	29	288	708	612	3963	2001	4354	17703	18162	15223
fenvalerate-esfenvalerate	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	13	10	18	27	18	< LQ	7	12	44	71	57
fipronil	< LQ	< LQ	< LQ	77	86	80	479	364	407	739	773	820	1372	1949	1610	3579	2365	3553	6032	6335	5273
fipronil désulfanyl	< LQ	< LQ	< LQ	2	2	1	31	21	27	60	63	65	152	179	165	424	286	362	688	605	519
fipronil sulfide	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	26	16	23	64	65	69	255	339	322	1167	725	1010	2869	2687	2276
fipronil sulfone	< LQ	< LQ	< LQ	8	11	7	43	36	32	50	50	49	186	216	205	755	525	725	2218	2214	1863
flazasulfuron	< LQ	< LQ	< LQ	1093	1152	1363	2196	1819	1685	2730	2887	2898	4018	5011	3895	7154	5913	6841	9671	9579	8035
fluquinconazole	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4	7	7	101	84	97	885	1451	868	5448	2591	5181	11660	10915	9609
flutriafol	< LQ	< LQ	< LQ	900	1150	1309	2854	2410	2206	5027	5217	5547	7273	14005	10511	23875	13629	26532	40549	44469	37805
hexazinone	< LQ	< LQ	< LQ	1066	1118	1277	2168	1832	1708	2709	2930	3142	3111	5316	3954	7054	3962	7079	10409	10256	8906
hydroxyatrazine	< LQ	< LQ	< LQ	682	703	814	1229	1059	997	1530	1596	1658	2296	2573	2211	3408	3277	3342	4563	4267	3859
hydroxysimazine	< LQ	< LQ	< LQ	521	547	648	870	754	732	1086	1109	1123	1581	1840	1777	2734	2516	2818	3630	3785	3312
imidaclopride	< LQ	< LQ	< LQ	1296	1373	1540	2882	2414	2300	3726	4049	4254	4507	7443	5922	10604	6206	10497	15635	15053	13162
isoproteruron	< LQ	< LQ	< LQ	836	873	997	2126	1756	1689	2862	3017	3205	3625	6020	4708	9336	5430	9272	14350	14428	12370
lambda cyhalothrine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	18	29	27
linuron	< LQ	< LQ	< LQ	25	33	32	282	191	236	611	651	691	1038	1896	1672	4447	2299	4180	9835	9766	8281
métolachlore	< LQ	< LQ	< LQ	1051	1114	1224	2747	2280	2201	3902	4164	4345	5006	8516	6554	13307	7304	13251	19383	19832	16956
métolachlore ESA	< LQ	< LQ	< LQ	669	778	926	1550	1225	1149	2062	2150	2398	3879	4910	3892	9431	7088	8595	13433	14336	12669
métolachlore OA	< LQ	< LQ	< LQ	765	776	973	1386	1202	1139	1798	1868	2020	2772	3434	3040	5894	4757	5865	8546	9396	8421
ométhoate	< LQ	< LQ	< LQ	308	303	367	432	387	402	477	458	450	318	496	485	453	297	472	426	456	473
perméthrine A et B	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	24	32	26
propiconazole	< LQ	< LQ	< LQ	90	102	109	758	547	604	1265	1365	1424	1573	3145	2380	4719	2585	4470	6833	6842	5823

Annexes

simazine	< LQ	< LQ	< LQ	850	853	986	1949	1625	1536	2700	2926	3113	3637	6370	4709	11193	5777	10802	17149	16475	14737
spiroxamine	< LQ	< LQ	< LQ	127	132	150	401	308	302	629	666	692	657	1368	982	2055	1022	2087	3696	3738	3166
tauflluvalunate A-B	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	14	21	18
tébuconazole	< LQ	< LQ	< LQ	109	159	117	1006	681	789	1937	2003	2059	2629	5617	4240	11107	5906	10979	19718	19948	18127
terbutryne	< LQ	< LQ	< LQ	249	270	289	1076	852	870	1663	1765	1875	2396	3894	3117	6999	4064	6892	10698	10920	9361
terbutylazine	< LQ	< LQ	< LQ	457	484	536	1264	1047	1013	1742	1867	1973	2249	3761	2942	5646	3247	5609	8924	9031	7693
terbutylazine déséthyle	< LQ	< LQ	< LQ	704	716	812	1378	1204	1116	1713	1784	1908	2265	3306	2511	4239	2724	4080	6028	5714	5030
tétraconazole	< LQ	< LQ	< LQ	13	21	7	414	243	298	788	861	867	1436	2754	2090	6354	3123	5715	13055	11591	10462
trifloxistrobine	< LQ	< LQ	< LQ	0,1	0,1	0,9	< LQ	0,2	< LQ	0,10	1	1	4	19	7	6	2	4	225	214	187
trifluraline	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2	10	23	21	125	56	114	939	1002	834
abacavir	< LQ	< LQ	< LQ	1393	1395	1599	2771	2383	2199	3555	3711	4080	5299	6261	5363	9573	6771	9329	13618	13528	11603
acébutolol	< LQ	< LQ	< LQ	883	941	1062	1908	1530	1350	2310	2376	2309	3599	4129	3517	6240	5325	5646	8452	8863	7659
amitriptyline	< LQ	< LQ	< LQ	83	100	93	450	334	349	768	860	863	1215	1716	1497	3737	2288	3593	6014	6007	5070
aténolol	< LQ	< LQ	< LQ	730	863	1024	1441	1281	1230	1942	1976	2042	2816	3005	2727	4274	3993	4227	5769	5278	4968
bézafigrate	< LQ	< LQ	< LQ	1095	1170	1273	2029	1810	1679	2866	2945	3002	4958	5184	4234	7942	7417	7689	10833	10625	9324
bisoprolol	< LQ	< LQ	< LQ	647	700	784	1534	1179	1085	1716	1822	1837	2601	3290	2666	4894	3922	4711	6997	8079	6450
caféine	< LQ	< LQ	< LQ	623	589	779	991	1007	848	1128	1227	1264	1142	1901	1798	2394	1450	2746	3650	3305	2952
carbamazépine	< LQ	< LQ	< LQ	1161	1121	1359	2443	2108	1940	3106	3228	3533	4074	5739	4832	8974	5420	8986	13264	13075	11473
cétirizine	< LQ	< LQ	< LQ	433	455	500	952	841	728	1326	1353	1418	2418	2623	2098	4049	3724	3947	5979	5959	5036
clopidogrel	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	12	6	8	54	60	61	210	355	344	1308	681	1233	3571	3472	2881
disopyramide	< LQ	< LQ	< LQ	937	955	1182	1999	1601	1648	2773	2925	2934	4183	5308	3968	8005	5490	7876	11512	11854	9634
oxazépam	< LQ	< LQ	< LQ	1238	1332	1432	2605	2403	2070	3431	3660	4100	5987	6586	5838	11658	9367	11428	16677	16683	14277
fluoxétine	< LQ	< LQ	< LQ	66	52	68	184	130	136	239	254	288	339	340	348	607	538	693	1188	1056	901
lamivudine	< LQ	< LQ	< LQ	438	446	476	540	526	506	641	581	604	671	635	729	663	699	639	580	639	673
lorazépam	< LQ	< LQ	< LQ	1221	1194	1186	2643	2064	1887	3408	3758	3562	5953	7206	6142	12086	9879	11055	18567	18476	15462
losartan	< LQ	< LQ	< LQ	317	353	327	1044	872	812	1558	1851	1735	3394	3385	3110	6256	5638	5834	9081	9552	7813
méprobamate	< LQ	< LQ	< LQ	1151	1236	1425	2281	1964	1900	3142	3172	3168	3863	4923	4307	7011	5246	7014	10236	9699	8254
métoprolol	< LQ	< LQ	< LQ	839	894	990	1807	1413	1361	2307	2296	2282	3204	4057	3303	5869	4821	5413	8416	8408	7545
névrapine	< LQ	< LQ	< LQ	1350	1429	1597	2834	2291	2191	3606	3813	3947	4408	6320	5322	9339	5862	9353	14951	14117	12494
nordiazépam	< LQ	< LQ	< LQ	771	815	944	2191	1809	1839	2957	3314	3540	4920	5979	5558	10614	7346	10454	15824	16478	14410
paracétamol	< LQ	< LQ	< LQ	505	666	679	745	707	788	942	918	895	1144	987	1201	1219	1162	1156	1098	1183	1118
primidone	< LQ	< LQ	< LQ	1449	1548	1712	2621	2326	2078	3355	3324	3612	4726	5411	4428	7557	6367	7248	9489	10174	8807
propranolol	< LQ	< LQ	< LQ	712	703	847	1706	1361	1309	2229	2335	2333	3524	3863	3327	6668	5371	6313	9998	9828	8555
ranitidine	< LQ	< LQ	< LQ	561	352	513	1258	876	896	1393	1384	1224	1076	1362	1034	2565	2062	2343	3772	3342	2495
ritonavir	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	134	126	117
sotalol	< LQ	< LQ	< LQ	818	857	1071	1562	1252	1297	1968	2095	2043	2691	3203	2795	4352	3842	4177	6548	5709	4898
théophylline	< LQ	< LQ	< LQ	941	968	1162	1422	1167	1271	1623	1596	1488	1978	2031	2221	2267	2224	2530	2426	2464	2497
<b>Caféine 13C</b>	<b>6475</b>	<b>6881</b>	<b>6593</b>	<b>6484</b>	<b>6105</b>	<b>6252</b>	<b>6057</b>	<b>6030</b>	<b>6025</b>	<b>5646</b>	<b>5563</b>	<b>5425</b>	<b>3620</b>	<b>4939</b>	<b>4931</b>	<b>4186</b>	<b>2718</b>	<b>4500</b>	<b>3701</b>	<b>3738</b>	<b>3937</b>
<b>DIA d5</b>	<b>6965</b>	<b>6813</b>	<b>6838</b>	<b>6590</b>	<b>6526</b>	<b>6487</b>	<b>6142</b>	<b>6340</b>	<b>6706</b>	<b>5886</b>	<b>5777</b>	<b>6096</b>	<b>4715</b>	<b>5050</b>	<b>5452</b>	<b>4759</b>	<b>3801</b>	<b>4618</b>	<b>3914</b>	<b>4103</b>	<b>4416</b>
<b>Isoproturon d6</b>	<b>1041</b>	<b>1105</b>	<b>1047</b>	<b>1087</b>	<b>1153</b>	<b>1147</b>	<b>1185</b>	<b>1202</b>	<b>1131</b>	<b>1075</b>	<b>1097</b>	<b>1126</b>	<b>767</b>	<b>1040</b>	<b>989</b>	<b>987</b>	<b>636</b>	<b>1086</b>	<b>1052</b>	<b>1043</b>	<b>1003</b>
<b>Salbutamol d3</b>	<b>3928</b>	<b>4619</b>	<b>4207</b>	<b>4059</b>	<b>3789</b>	<b>4101</b>	<b>3988</b>	<b>3879</b>	<b>4373</b>	<b>3979</b>	<b>3475</b>	<b>3370</b>	<b>3447</b>	<b>3167</b>	<b>3161</b>	<b>2633</b>	<b>2742</b>	<b>2848</b>	<b>2307</b>	<b>2287</b>	<b>2304</b>

Annexe 24. Concentrations accumulées dans les mini-POCIS dans le cadre de la calibration en laboratoire (ng.g<sup>-1</sup>)

	T0-1	T0-2	T0-3	T1-1	T1-2	T1-3	T2-1	T2-2	T2-3	T3-1	T3-2	T3-3	T5-1	T5-2	T5-3	T8-1	T8-2	T8-3	T15-1	T15-2	T15-3
124 DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	775	742	814	< LQ	2174	2021	2749	2930	3161	3811	6031	6364	10294	10260	10114	18954	17578	18521
134 DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	385	370	369	< LQ	1191	1267	1620	1738	1935	2370	4126	4533	7634	7472	7554	14551	13382	13948
1343 DCPMU	< LQ	< LQ	< LQ	171	153	165	< LQ	711	790	961	1107	1211	1616	2920	3128	5602	5616	5627	10689	9741	9931
acétochlore	< LQ	< LQ	< LQ	360	351	357	< LQ	975	934	1152	1228	1294	1560	2543	2564	4087	3897	4255	7765	7502	7539
acétochlore ESA	< LQ	< LQ	< LQ	470	454	494	< LQ	1088	970	1231	1308	1418	1537	2190	2319	3343	3172	3360	5390	5174	5820
acrinathrine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	49	< LQ	38	41	43	
alachlore	< LQ	< LQ	< LQ	655	616	648	< LQ	1736	1771	2149	2294	2430	3187	4955	5030	8019	8092	8190	14791	13515	14069
atrazine	< LQ	< LQ	< LQ	618	606	633	< LQ	1491	1510	1975	2110	2148	2677	4095	4134	6181	6259	6480	11167	10271	10723
azoxystrobine	< LQ	< LQ	< LQ	20	28	21	< LQ	169	223	232	304	414	840	1285	1418	2956	2996	3005	5936	5873	5966
bifenthrine	< LQ	< LQ	< LQ	9	7	9	< LQ	27	30	26	25	32	59	86	43	19	100	36	53	88	75
carbendazime	< LQ	< LQ	< LQ	1095	966	858	< LQ	1884	2196	2329	3076	3100	3052	4269	4434	6158	6239	6135	10221	9321	9872
chlorfenvinphos	< LQ	< LQ	< LQ	123	121	113	< LQ	1177	1296	1589	2035	2492	4099	7718	8177	16428	16435	13404	33290	31762	29959
chlorotoluron	< LQ	< LQ	< LQ	571	527	559	< LQ	1606	1665	2196	2347	2415	2937	4828	4917	7528	7679	7635	12862	11958	12233
chlorpyrifos éthyle	< LQ	< LQ	< LQ	15	22	16	< LQ	87	105	86	78	129	437	372	207	93	437	174	839	1083	755
cyfluthrine A-D	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	22	18	28	< LQ	21	73	99	40	24	113	54	107	193	122
cyperméthrine A-D	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	20	17	23	14	19	69	90	36	17	104	< LQ	79	145	93
DEA	< LQ	< LQ	< LQ	547	520	570	< LQ	1235	1243	1526	1648	1715	1997	2693	2814	4116	3977	4038	6245	5685	6308
DIA	< LQ	< LQ	< LQ	653	653	751	< LQ	1414	1385	1678	1738	1828	1973	3056	2923	4178	3940	4118	5955	5507	5863
diazinon	< LQ	< LQ	< LQ	42	34	35	< LQ	332	335	442	514	528	1090	1844	2021	4169	4538	6832	8272	8307	8279
dichlorvos	< LQ	< LQ	< LQ	320	354	393	< LQ	1009	865	1224	1060	1448	1505	2395	2247	3811	3844	4111	7000	6077	7172
difénoconazole A-B	< LQ	< LQ	< LQ	54	40	25	< LQ	137	157	114	109	190	598	620	447	1064	1805	558	9651	10338	8707
diflufenican	< LQ	< LQ	< LQ	17	25	18	< LQ	94	121	85	90	155	448	379	255	448	691	486	1743	1805	1714
diméthachlore	< LQ	< LQ	< LQ	1004	979	1040	< LQ	2283	2178	2991	3091	3194	4174	6271	6241	9204	9234	9587	15808	14503	15483
diuron	< LQ	< LQ	< LQ	338	307	316	< LQ	1265	1383	1773	2030	2148	2675	4893	5147	8927	8632	8858	16758	15367	15753
DMSA	< LQ	< LQ	< LQ	941	941	954	< LQ	2181	2319	2867	3297	3473	3849	5757	6073	8785	8348	9064	14428	13726	14660
DMST	< LQ	< LQ	< LQ	996	985	1007	< LQ	2544	2762	3484	4029	4158	4943	7440	7826	11692	11682	10836	20210	18822	19791
endosulfan I et II	< LQ	< LQ	< LQ	7	11	13	< LQ	60	36	60	34	56	240	334	236	702	848	1216	1813	1833	1824
époiconazole	< LQ	< LQ	< LQ	100	80	66	< LQ	682	861	1066	1344	1617	2427	4792	5303	9916	10239	6695	20583	19330	19458
famoxadone	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	87	73	70	87	104	228	249	238	320	545	304	765	1066	730
fenbuconazole	< LQ	< LQ	< LQ	61	42	29	< LQ	165	240	235	232	431	1297	1798	1904	5146	6213	2540	16988	16008	15396
fenvalerate-esfenvalerate	< LQ	< LQ	< LQ	13	11	14	< LQ	37	35	35	26	39	88	128	52	25	153	56	98	196	118
fipronil	< LQ	< LQ	< LQ	120	115	118	< LQ	701	742	892	981	1067	1600	2667	2683	4804	4851	4852	8730	8344	8423
fipronil désulfinyl	< LQ	< LQ	< LQ	3	3	4	< LQ	35	35	46	51	57	101	163	163	316	316	477	560	521	510
fipronil sulfide	< LQ	< LQ	< LQ	21	26	23	< LQ	145	155	173	196	246	715	966	963	2266	2502	3019	4999	4880	5053
fipronil sulfone	< LQ	< LQ	< LQ	21	27	25	< LQ	141	155	151	153	217	613	794	760	1991	2158	2080	5449	5448	4544
flazasulfuron	< LQ	< LQ	< LQ	478	490	575	< LQ	1138	1266	1526	1644	1636	2097	2826	2657	3585	3982	3894	5822	4847	5702
fluquinconazole	< LQ	< LQ	< LQ	12	14	20	< LQ	216	68	271	46	97	467	1321	655	2814	2996	2912	6049	5693	5884
flutriafol	< LQ	< LQ	< LQ	610	560	590	< LQ	1661	1668	2089	2695	2929	3637	6198	6715	10880	11455	7655	22507	20948	21675
hexazinone	< LQ	< LQ	< LQ	601	594	639	< LQ	1333	1334	1736	1811	1929	2264	3299	3355	4773	4740	4935	8040	7505	7922
hydroxyatrazine	< LQ	< LQ	< LQ	373	371	401	< LQ	855	843	1013	1087	1158	1360	1828	1862	2512	2549	2468	3518	3339	3653
hydroxysimazine	< LQ	< LQ	< LQ	278	279	303	< LQ	579	595	676	745	773	881	1160	1167	1541	1525	1474	2009	1948	2062
imidaclopride	< LQ	< LQ	< LQ	892	814	918	< LQ	2106	2080	2745	2939	3060	3558	5250	5383	8175	7758	7984	13171	11787	12663
isoproturon	< LQ	< LQ	< LQ	614	577	607	< LQ	1562	1619	2075	2299	2425	2878	4484	4677	7071	6875	7153	12427	11710	12134
lambda cyhalothrine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	14	9	11	4	8	37	67	21	12	78	32	67	115	80
linuron	< LQ	< LQ	< LQ	64	63	52	< LQ	415	462	571	692	777	1223	2305	2599	5271	5154	5276	10935	9966	10186
métolachlore	< LQ	< LQ	< LQ	750	715	743	< LQ	1885	1958	2423	2674	2833	3812	5898	5956	9489	9666	9901	16677	15769	16203
métolachlore ESA	< LQ	< LQ	< LQ	367	354	367	< LQ	747	855	1008	1174	1356	1618	2215	2398	3773	3980	6473	5977	6763	
métolachlore OA	< LQ	< LQ	< LQ	382	379	406	< LQ	821	793	898	969	1083	1196	1680	1786	2619	2463	2572	3702	3647	4105
ométoate	< LQ	< LQ	< LQ	137	139	168	< LQ	244	250	278	308	325	338	372	389	439	373	431	464	461	452
perméthrine A et B	< LQ	< LQ	< LQ	21	24	22	< LQ	49	44	35	38	41	106	119	69	37	143	55	101	184	132
propiconazole	< LQ	< LQ	< LQ	125	120	120	< LQ	684	759	898	1122	1265	1662	2747	2811	4653	4647	4820	7738	7508	8008

Annexes

simazine	< LQ	< LQ	< LQ	539	513	573	< LQ	1321	1245	1752	1831	2079	2174	3648	3897	6291	5735	6470	11799	11668	12151
spiroxamine	< LQ	< LQ	< LQ	107	116	103	< LQ	345	417	358	583	580	595	699	985	1746	1734	1302	3094	3328	2573
taufaluvalunat A-B	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2	9	< LQ	< LQ	9	28	6	6	26	15	17	27	22
tébuconazole	< LQ	< LQ	< LQ	133	99	114	< LQ	752	631	765	936	1041	1547	2761	2926	5360	5944	5692	10230	9880	10751
terbutryne	< LQ	< LQ	< LQ	276	249	255	< LQ	944	1012	1204	1359	1431	1922	3116	3236	5343	5346	5397	9377	8940	9126
terbutylazine	< LQ	< LQ	< LQ	354	347	354	< LQ	921	955	1168	1274	1331	1754	2769	2809	4452	4435	4564	8041	7417	7630
terbutylazine déséthyle	< LQ	< LQ	< LQ	497	471	522	< LQ	1099	1046	1317	1385	1427	1758	2550	2549	3845	3824	4007	6452	5947	6239
tétraconazole	< LQ	< LQ	< LQ	72	43	55	< LQ	488	441	543	693	800	1281	2277	2407	4986	5338	6274	9930	9186	9312
trifloxistrobine	< LQ	< LQ	< LQ	13	20	15	< LQ	80	104	77	78	132	392	328	191	140	398	200	983	1139	948
trifluraline	< LQ	< LQ	< LQ	8	9	10	< LQ	41	52	38	35	47	212	191	158	287	460	389	1489	1573	1370
abacavir	< LQ	< LQ	< LQ	760	798	793	< LQ	1848	1780	2174	2524	2347	2937	4178	4050	6178	6277	6133	10494	9416	10130
acébutolol	< LQ	< LQ	< LQ	552	509	489	< LQ	1173	1225	1387	1567	1598	2046	2746	3086	4808	4669	4526	7904	7285	7492
amitriptyline	< LQ	< LQ	< LQ	53	60	69	< LQ	314	483	359	683	599	879	940	1604	2572	2788	1875	4320	4506	3408
aténolol	< LQ	< LQ	< LQ	352	402	415	< LQ	852	858	1080	1169	1054	1369	1920	1995	2718	2687	2304	3775	3605	3622
bézafigurate	< LQ	< LQ	< LQ	669	581	675	< LQ	1379	1399	1652	1760	2087	2272	3371	3344	5070	5087	4836	8230	7994	8155
bisoprolol	< LQ	< LQ	< LQ	409	390	383	< LQ	818	941	935	1057	1190	1637	2021	2185	3682	3470	3161	6134	6141	5999
caféine	< LQ	< LQ	< LQ	338	450	490	< LQ	771	666	806	799	916	933	1393	1237	1600	1562	1658	2141	2091	2033
carbamazépine	< LQ	< LQ	< LQ	697	720	692	< LQ	1667	1616	2162	2253	2208	2849	4009	4110	6123	6224	6718	11322	10050	10982
cétirizine	< LQ	< LQ	< LQ	228	257	237	< LQ	576	615	715	781	845	1215	1557	1661	2675	2848	2514	4405	4470	4209
clopidogrel	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	91	108	108	133	196	459	646	698	1654	1776	1685	3742	3795	3419
disopyramide	< LQ	< LQ	< LQ	349	387	399	< LQ	932	1164	1184	1728	1700	1970	2534	2984	4562	4946	4262	7688	8081	6998
oxazépam	< LQ	< LQ	< LQ	760	707	809	< LQ	1942	1748	2075	2151	2313	2971	4960	4500	7465	6981	7363	13385	11771	12969
fluoxétine	< LQ	< LQ	< LQ	40	48	40	< LQ	152	180	168	201	213	297	269	426	608	601	469	1031	1047	991
lamivudine	< LQ	< LQ	< LQ	148	139	157	< LQ	295	298	291	344	326	343	402	451	525	432	437	543	560	484
lorazépam	< LQ	< LQ	< LQ	631	789	709	< LQ	1848	1746	2087	2227	2212	3121	4488	4823	7793	7788	8292	13440	12547	11704
losartan	< LQ	< LQ	< LQ	194	226	197	< LQ	795	867	1050	1079	1270	1538	2317	2507	4100	4414	4003	7114	6763	6781
méprobamate	< LQ	< LQ	< LQ	556	562	759	< LQ	1551	1374	1894	1939	2136	2336	3444	2956	5078	4561	4851	7364	6789	6996
métoprolol	< LQ	< LQ	< LQ	533	516	381	< LQ	1054	1166	1239	1412	1596	1904	2555	2833	4517	4331	4079	7132	7019	6945
névirapine	< LQ	< LQ	< LQ	787	757	800	< LQ	1734	1771	2193	2362	2481	3012	4335	4423	6527	6480	6799	11319	10531	11404
nordiazépam	< LQ	< LQ	< LQ	569	474	512	< LQ	1560	1554	1852	2044	2121	2843	4625	4585	7441	7344	7707	13802	12095	13217
paracétamol	< LQ	< LQ	< LQ	229	182	220	< LQ	383	434	420	520	468	537	668	791	942	744	796	987	980	832
primidone	< LQ	< LQ	< LQ	809	733	686	< LQ	1564	1841	1981	1787	2211	2543	3284	3280	4681	4749	4848	7070	7198	7296
propranolol	< LQ	< LQ	< LQ	397	390	366	< LQ	1025	1149	1113	1340	1426	1934	2639	3103	4866	4807	4629	8041	7690	6873
ranitidine	< LQ	< LQ	< LQ	132	99	63	< LQ	509	590	522	742	752	550	579	962	1343	1145	837	2075	1833	1654
ritonavir	< LQ	< LQ	< LQ	12	23	22	< LQ	129	176	123	115	182	658	576	310	192	809	353	1869	2349	1827
sotalol	< LQ	< LQ	< LQ	420	404	426	< LQ	1013	1021	1167	1398	1409	1491	2004	2067	3035	3229	2665	4069	3910	4215
théophylline	< LQ	< LQ	< LQ	405	423	500	< LQ	710	810	819	760	828	1044	1269	1274	1548	1432	1361	1926	1847	1865
<b>Caféine 13C</b>	<b>6392</b>	<b>6464</b>	<b>6398</b>	<b>6608</b>	<b>7015</b>	<b>6808</b>	< LQ	<b>6207</b>	<b>6420</b>	<b>6077</b>	<b>5880</b>	<b>5747</b>	<b>5244</b>	<b>5743</b>	<b>5555</b>	<b>4731</b>	<b>4503</b>	<b>4952</b>	<b>4710</b>	<b>4813</b>	<b>4331</b>
<b>DIA d5</b>	<b>6996</b>	<b>7060</b>	<b>7234</b>	<b>6890</b>	<b>6979</b>	<b>6993</b>	< LQ	<b>6488</b>	<b>6585</b>	<b>6465</b>	<b>6432</b>	<b>6348</b>	<b>5542</b>	<b>5639</b>	<b>5338</b>	<b>5463</b>	<b>5243</b>	<b>5304</b>	<b>4608</b>	<b>4843</b>	<b>4566</b>
<b>Isoproturon d6</b>	<b>1116</b>	<b>1155</b>	<b>1114</b>	<b>1145</b>	<b>1190</b>	<b>1152</b>	< LQ	<b>963</b>	<b>1179</b>	<b>1201</b>	<b>1195</b>	<b>1143</b>	<b>1055</b>	<b>1189</b>	<b>1066</b>	<b>1066</b>	<b>1044</b>	<b>1043</b>	<b>1057</b>	<b>1137</b>	<b>1036</b>
<b>Salbutamol d3</b>	<b>4270</b>	<b>4067</b>	<b>4098</b>	<b>3833</b>	<b>4126</b>	<b>4039</b>	< LQ	<b>3912</b>	<b>4019</b>	<b>3805</b>	<b>3711</b>	<b>3723</b>	<b>3428</b>	<b>3219</b>	<b>3461</b>	<b>2999</b>	<b>3029</b>	<b>2939</b>	<b>2510</b>	<b>2748</b>	<b>2772</b>

Annexe 25. Concentrations accumulées dans les POCIS T+ dans le cadre de la calibration en laboratoire (ng.g<sup>-1</sup>)

	T0-1	T0-2	T0-3	T1-1	T1-2	T1-3	T2-1	T2-2	T2-3	T3-1	T3-2	T3-3	T5-1	T5-2	T5-3	T8-1	T8-2	T8-3	T15-1	T15-2	T15-3	
124 DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	1343	1190	1589	3107	3160	3494	4767	3757	4080	6269	6461	7008	13111	11012	15698	24163	29029	22909	
134 DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	854	668	925	1927	2047	2158	3128	2490	2611	4145	4081	4599	7999	7218	9434	16054	19184	14949	
1343 DCPMU	< LQ	< LQ	< LQ	484	361	534	1231	1342	1398	2098	1678	1721	2974	2952	3318	5945	5372	7191	12217	13146	11116	
acétochlore	< LQ	< LQ	< LQ	632	398	733	1513	1439	1665	2315	964	1888	2172	2722	3225	5753	4917	6056	11768	12009	10358	
acétochlore ESA	< LQ	< LQ	< LQ	471	473	639	1340	1351	1435	1996	1504	1725	2397	2704	2681	5429	3988	6196	7231	9648	7632	
acrinathrine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6229	5526
alachlore	< LQ	< LQ	< LQ	1042	723	1216	2278	2294	2565	3487	1693	2975	3618	4448	4882	8005	7295	8691	15506	14640	12581	
atrazine	< LQ	< LQ	< LQ	875	652	1023	1928	1913	2142	2767	1429	2398	2980	3544	3816	6150	5550	6730	11064	10924	9341	
azoxystrobine	< LQ	< LQ	< LQ	27	13	30	256	305	307	802	336	596	1321	1326	1623	3174	3165	3421	7655	7215	6408	
bifenthrine	< LQ	< LQ	< LQ	6	3	7	3	3	2	< LQ	< LQ	< LQ	0	< LQ	< LQ	1	< LQ	< LQ	2	< LQ	0	
carbendazime	< LQ	< LQ	< LQ	1756	1542	1861	3066	3092	3290	3970	3424	3562	4570	4265	4658	7016	6071	8410	10777	11976	9804	
chlorfenvinphos	< LQ	< LQ	< LQ	273	197	401	1751	2152	2099	4775	1738	3613	6818	7592	21449	19121	17144	19756	43800	41744	36372	
chlorotoluron	< LQ	< LQ	< LQ	970	719	1112	2004	2081	2289	3070	1684	2619	3357	3907	4177	6459	5998	7144	11046	11157	9298	
chlorpyrifos éthyle	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1	1	1	1	1	1	< LQ	4	2	12	39	66	65	872	1105	810	
cyfluthrine A-D	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	101	81
cyperméthrine A-D	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	83	68
DEA	< LQ	< LQ	< LQ	490	409	652	994	1255	1243	1703	1028	1329	1870	2044	2286	3117	2975	3837	3788	5927	4622	
DIA	< LQ	< LQ	< LQ	866	757	1106	1773	1726	1968	2423	1760	2181	2962	3237	3022	5398	4228	5739	7742	7891	6847	
diazinon	< LQ	< LQ	< LQ	145	106	192	703	833	1045	1814	711	1317	2281	2727	7722	6165	6510	6732	12339	11300	9937	
dichlorvos	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	810	< LQ	< LQ	895	412	865	409	860	926	3278	1880	5845	3098	3978	5952	6487	4882	
difénoconazole A-B	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	11	166	130	529	1208	1418	1795	18026	17420	14537	
diflufénican	< LQ	< LQ	< LQ	0	< LQ	1	1	1	1	11	4	5	100	66	116	483	624	633	2685	2831	2310	
dimétachlore	< LQ	< LQ	< LQ	1162	921	1436	2499	2502	2805	3690	1913	3215	3831	4752	5118	7093	6534	7609	12005	11341	10244	
diuron	< LQ	< LQ	< LQ	796	564	947	2014	2112	2308	3365	1852	2793	4123	4489	5053	8884	8152	9811	17607	18090	15161	
DMSA	< LQ	< LQ	< LQ	1469	1127	1639	3349	3200	3593	4669	2960	4012	5433	5260	5731	9641	8606	10748	15532	17081	14065	
DMST	< LQ	< LQ	< LQ	1840	1350	2051	4086	4054	4447	5935	3577	5098	6863	6958	7520	12536	11358	13851	21912	22048	18514	
endosulfan I et II	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	9	11	16	46	19	33	128	255	497	798	742	691	2247	1976	1885	
époxiconazole	< LQ	< LQ	< LQ	233	161	328	1297	1495	1467	3182	1152	2386	4282	4728	13112	11106	10142	11637	25735	24548	21762	
famoxadone	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
fenbuconazole	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5	11	130	160	130	682	224	396	1772	1656	5435	6931	7050	7601	26084	24933	21073	
fenvalérate-esfenvalérate	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2	1	
fipronil	< LQ	< LQ	< LQ	313	245	388	1047	1111	1225	1861	1128	1570	2538	2695	6842	5490	4969	5849	10845	10367	8990	
fipronil désulfanyl	< LQ	< LQ	< LQ	14	10	21	67	72	87	139	97	113	217	231	535	419	419	442	729	685	592	
fipronil sulfide	< LQ	< LQ	< LQ	16	10	21	166	194	225	570	314	421	1259	1158	3120	2963	3318	3351	6636	6222	5345	
fipronil sulfone	< LQ	< LQ	< LQ	54	27	76	160	174	243	531	375	435	1325	1208	3200	3857	4081	4297	10280	10031	8911	
flazasulfuron	< LQ	< LQ	< LQ	632	556	756	1536	1537	1731	1968	1721	1691	2692	2441	2566	4428	3641	5091	6989	7174	6763	
fluquinconazole	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3	4	4	14	5	11	33	435	336	1689	646	670	4708	3757	4353	
flutriafol	< LQ	< LQ	< LQ	754	750	1137	2789	2837	2858	4844	1954	3954	5809	6357	16621	14214	12351	14759	28841	28533	23549	
hexazinone	< LQ	< LQ	< LQ	712	555	876	1680	1611	1807	2392	1173	2056	2457	2889	3089	5188	4480	5543	8542	9074	7565	
hydroxyatrazine	< LQ	< LQ	< LQ	417	384	526	900	919	1021	1267	1137	1142	1578	1564	1600	2452	2088	2944	3239	3671	3085	
hydroxysimazine	< LQ	< LQ	< LQ	326	292	423	617	669	724	907	816	829	1176	1183	1160	1852	1536	2141	2545	2826	2464	
imidaclopride	< LQ	< LQ	< LQ	1173	875	1370	2425	2514	2764	3618	1830	3055	3782	4511	4902	7934	6876	8531	12036	13553	11223	
isoproturon	< LQ	< LQ	< LQ	910	637	1053	2008	2044	2248	3014	1520	2549	3221	3858	4179	7092	6338	7693	12822	13286	11264	
lambda cyhalothrine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6	6
linuron	< LQ	< LQ	< LQ	181	105	215	669	756	788	1469	621	1147	1965	2086	2598	5002	4993	5664	11591	12348	10144	
métolachlore	< LQ	< LQ	< LQ	1142	769	1290	2459	2467	2742	3741	1816	3219	3914	4777	5318	8876	8133	9586	17025	16183	14076	
métolachlore ESA	< LQ	< LQ	< LQ	405	369	446	1120	1024	1132	1659	1280	1461	2386	2369	2270	4919	3939	5940	8044	10258	8124	
métolachlore OA	< LQ	< LQ	< LQ	446	400	560	966	1035	1109	1458	1216	1276	1853	1943	1766	3410	2697	3989	4918	5878	4910	
ométhoate	< LQ	< LQ	< LQ	247	197	277	235	338	303	437	233	422	408	531	470	505	496	455	488	482	465	
perméthrine A et B	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	7	7	
propiconazole	< LQ	< LQ	< LQ	402	218	393	1257	1303	1403	2207	1008	1810	2530	2564	2906	5201	4909	5727	10329	9696	8486	

Annexes

simazine	< LQ	< LQ	< LQ	713	575	941	1920	1831	2077	3089	1386	2547	3336	4086	4556	9511	7697	10119	15726	18874	14454
spiroxamine	< LQ	< LQ	< LQ	302	201	365	787	785	840	1205	444	980	966	1194	1453	2361	2018	2367	5270	5281	4674
tauflluvalunate A-B	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
tébuconazole	< LQ	< LQ	< LQ	321	305	468	1223	1440	1596	2676	1127	2040	3137	3669	9140	7059	7446	7801	13864	12253	10806
terbutryne	< LQ	< LQ	< LQ	527	330	595	1251	1329	1417	2046	1007	1730	2298	2723	2989	5155	4767	5633	9840	9389	8220
terbutylazine	< LQ	< LQ	< LQ	552	371	626	1200	1222	1344	1826	924	1550	1980	2348	2590	4216	3813	4543	8021	7786	6726
terbutylazine déséthyle	< LQ	< LQ	< LQ	538	450	655	1155	1144	1266	1594	944	1364	1649	1957	2061	2756	2600	3056	4729	4941	4094
tétraconazole	< LQ	< LQ	< LQ	185	151	271	797	986	1095	2029	885	1506	2516	2951	7803	5978	6326	6772	11516	10342	8900
trifloxistrobine	< LQ	< LQ	< LQ	0,2	< LQ	0,8	0,3	1,4	0,4	1	0,5	0,5	15	8	18	115	179	171	1398	1598	1232
trifluraline	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,2	0,1	3	3	4	22	6	9	98	82	364	517	663	606	3265	4138	3540
abacavir	< LQ	< LQ	< LQ	910	792	1137	2051	2004	2234	2976	1987	2569	3519	4137	4068	6814	5745	7540	10665	11479	9493
acébutolol	< LQ	< LQ	< LQ	595	551	796	1407	1409	1618	2206	1783	1919	2661	2841	2984	4689	3979	5457	8019	8276	7173
amitriptyline	< LQ	< LQ	< LQ	306	204	348	782	918	896	1338	590	1151	1661	2020	2135	3847	3351	3925	7592	7062	5931
aténolol	< LQ	< LQ	< LQ	564	520	714	1309	1261	1263	1659	1407	1418	1906	2228	2062	3557	2776	3851	4232	4456	4071
bézafigrate	< LQ	< LQ	< LQ	720	701	830	1546	1714	1839	2320	2066	2075	3033	3001	3250	5532	4518	6292	8841	9547	7899
bisoprolol	< LQ	< LQ	< LQ	461	437	604	1230	1071	1254	1735	1190	1533	2115	2430	2440	4209	3477	4555	7520	7500	6581
caféine	< LQ	< LQ	< LQ	482	401	604	673	799	824	1005	519	932	932	1231	1211	2006	1546	1793	2406	2623	2153
carbamazépine	< LQ	< LQ	< LQ	907	695	1033	1951	1915	2157	2702	1445	2344	3074	3524	3719	6477	5545	6695	10789	11139	9252
cétirizine	< LQ	< LQ	< LQ	352	315	420	757	754	850	1145	1032	1003	1537	1596	1782	2873	2370	3281	5269	5165	4508
clopidogrel	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	85	100	105	297	116	200	591	574	699	1711	1811	2007	4567	4540	3779
disopyramide	< LQ	< LQ	< LQ	628	560	850	1607	1535	1789	2371	1412	2017	2679	2980	3012	5265	4681	6035	9297	9689	7871
oxazépam	< LQ	< LQ	< LQ	1023	914	1195	2208	2173	2388	3286	2584	2786	4024	4513	4543	7854	6499	8750	13721	13684	12011
fluoxétine	< LQ	< LQ	< LQ	172	142	182	352	352	310	470	366	450	573	790	702	1288	977	1212	2121	1897	1782
lamivudine	< LQ	< LQ	< LQ	264	194	326	298	351	382	520	469	522	584	589	601	622	564	633	626	660	653
lorazépam	< LQ	< LQ	< LQ	1105	812	1158	2110	1948	2445	3292	2526	2844	4127	4695	4704	8350	7206	9550	16017	15791	13307
losartan	< LQ	< LQ	< LQ	614	495	651	1231	1251	1408	1970	1777	1771	2775	2701	2947	5146	4630	6196	9967	9644	8459
méprobamate	< LQ	< LQ	< LQ	824	740	955	1762	1681	1892	2409	1707	2045	2900	3276	3300	5607	4388	5830	7685	8881	6653
métoprolol	< LQ	< LQ	< LQ	564	562	837	1466	1430	1614	2163	1506	1998	2590	2812	2886	4790	4096	5433	7904	8209	7299
névrapine	< LQ	< LQ	< LQ	908	713	1087	2102	1931	2286	2976	1542	2412	3221	3768	4018	7014	6048	7330	11536	12378	10011
nordiazépam	< LQ	< LQ	< LQ	912	738	1136	2093	2100	2310	3370	2082	2795	3997	4387	4499	8150	6993	8727	14908	14496	12488
paracétamol	< LQ	< LQ	< LQ	362	306	453	473	528	555	773	743	750	887	962	922	1147	981	1174	1127	1124	1205
primidone	< LQ	< LQ	< LQ	855	774	1131	2100	2180	2021	2870	2239	2460	3166	3751	3194	6248	4635	6286	7908	8869	6924
propranolol	< LQ	< LQ	< LQ	670	613	790	1513	1410	1616	2218	1617	1924	2777	2998	3082	5200	4420	5787	9695	8891	8171
ranitidine	< LQ	< LQ	< LQ	240	262	468	693	693	804	1127	726	1487	1289	1055	1227	2250	1784	3290	4110	4600	3380
ritonavir	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	309	437	411	3495	4114	< LQ	< LQ
sotalol	< LQ	< LQ	< LQ	525	502	695	1159	1170	1322	1692	1376	1493	1999	2230	2115	3551	2818	3944	4703	4980	4307
théophylline	< LQ	< LQ	< LQ	560	482	708	818	952	937	1223	1128	1182	1541	1520	1572	2117	1648	1992	2210	2209	2199
<b>Caféine 13C</b>	<b>6953</b>	<b>6292</b>	<b>6599</b>	<b>6673</b>	<b>5254</b>	<b>6726</b>	<b>5473</b>	<b>6152</b>	<b>6084</b>	<b>5662</b>	<b>3249</b>	<b>5890</b>	<b>4485</b>	<b>5149</b>	<b>5179</b>	<b>5017</b>	<b>5159</b>	<b>4045</b>	<b>4331</b>	<b>4215</b>	<b>4270</b>
<b>DIA d5</b>	<b>6861</b>	<b>6870</b>	<b>6981</b>	<b>6508</b>	<b>6264</b>	<b>6526</b>	<b>6126</b>	<b>6382</b>	<b>6380</b>	<b>6142</b>	<b>4614</b>	<b>6218</b>	<b>5573</b>	<b>5617</b>	<b>5486</b>	<b>5379</b>	<b>5482</b>	<b>4785</b>	<b>4785</b>	<b>4541</b>	<b>4574</b>
<b>Isoproturon d6</b>	<b>1181</b>	<b>1086</b>	<b>1023</b>	<b>1126</b>	<b>1047</b>	<b>1162</b>	<b>1165</b>	<b>1241</b>	<b>1203</b>	<b>1176</b>	<b>716</b>	<b>1095</b>	<b>911</b>	<b>1014</b>	<b>1000</b>	<b>1165</b>	<b>1062</b>	<b>947</b>	<b>1111</b>	<b>1059</b>	<b>1014</b>
<b>Salbutamol d3</b>	<b>2923</b>	<b>4333</b>	<b>4863</b>	<b>4971</b>	<b>4837</b>	<b>5111</b>	<b>4091</b>	<b>4714</b>	<b>4581</b>	<b>4370</b>	<b>4185</b>	<b>4153</b>	<b>3598</b>	<b>3336</b>	<b>3388</b>	<b>3151</b>	<b>3169</b>	<b>2976</b>	<b>2739</b>	<b>2502</b>	<b>2668</b>

Annexe 26. Concentrations accumulées dans les POCIS T- dans le cadre de la calibration en laboratoire (ng.g<sup>-1</sup>)

	T0-1	T0-2	T0-3	T1-1	T1-2	T1-3	T2-1	T2-2	T2-3	T3-1	T3-2	T3-3	T5-1	T5-2	T5-3	T8-1	T8-2	T8-3	T15-1	T15-2	T15-3
124 DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	2778	3033	2825	5221	3832	5746	7834	9314	8850	8690	12126	9440	20532	20723	31570	44923	43606	45908
134 DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	1602	1791	1640	3455	2711	3506	5105	5989	5585	5927	8084	6613	15048	14230	22435	33278	32068	33623
1343 DCPMU	< LQ	< LQ	< LQ	922	1014	849	2369	1648	2488	3569	4014	3879	4342	5729	4637	10757	10822	15201	22652	21641	22525
acétochlore	< LQ	< LQ	< LQ	1046	1151	1076	2176	1713	2237	3003	3381	3349	3175	4833	3777	8170	8118	12118	16401	16953	16002
acétochlore ESA	< LQ	< LQ	< LQ	1207	1248	1245	2060	1745	2079	2836	3258	3171	2670	3968	3132	5839	6084	9660	10757	12105	11999
acrinathrine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3122	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
alachlore	< LQ	< LQ	< LQ	1965	2171	2061	3994	3328	4147	5836	6752	6422	6447	9537	7350	14420	14746	20002	28171	28446	27380
atrazine	< LQ	< LQ	< LQ	1873	2023	2029	3355	2907	3512	4773	5741	5422	5156	7367	5851	11123	11295	15818	20514	20703	20282
azoxystrobine	< LQ	< LQ	< LQ	19	23	14	390	237	377	925	921	971	1897	2571	2198	5679	5910	7397	13151	13210	13052
bifenthrine	< LQ	< LQ	< LQ	5	4	8	7	10	5	3	2	3	3	8	1	2	1	3	4	6	3
carbendazime	< LQ	< LQ	< LQ	2672	2743	2865	4313	3511	3780	5375	6791	6424	5832	8421	6396	10593	11228	15297	18186	19490	19925
chlorfenvinphos	< LQ	< LQ	< LQ	312	432	289	2957	2111	2837	6026	6831	7321	10402	13722	11666	36470	37569	45139	78978	77293	71984
chlorotoluron	< LQ	< LQ	< LQ	2054	2257	2096	3973	3218	4086	5500	6166	6023	5993	8446	6600	12452	12808	16501	21768	22018	21282
chlorpyrifos éthyle	< LQ	< LQ	< LQ	0,1	< LQ	0,3	< LQ	2	0,7	2	< LQ	2	3	8	6	93	131	63	1609	1289	1603
cyfluthrine A-D	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
cyperméthrine A-D	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
DEA	< LQ	< LQ	< LQ	1091	1233	1121	1863	1415	2048	2468	2638	2714	2759	3880	3517	5684	5947	7864	7713	8617	8629
DIA	< LQ	< LQ	< LQ	1896	2124	2108	3190	2543	3360	4262	4959	4691	4714	5905	4673	7137	8093	10184	12832	12483	13256
diazinon	< LQ	< LQ	< LQ	193	206	118	992	618	1112	1815	1956	1590	3216	5915	4430	7079	7815	11373	18363	22251	25600
dichlorvos	< LQ	< LQ	< LQ	604	1396	783	1166	2401	1312	1851	2493	4019	1791	3054	3968	5464	5890	9236	10713	11588	11782
difénoconazole A-B	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	13	171	205	247	3567	3407	3245	37168	28389	25318
diflufenican	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,3	0,2	0,6	5	0,5	9	4	7	99	134	145	1069	1262	1120	5352	5003	5283
diméthachlore	< LQ	< LQ	< LQ	2678	2816	2786	4464	3793	4680	6660	7705	7264	7197	10615	8296	14843	15131	19702	25585	25842	25138
diuron	< LQ	< LQ	< LQ	1606	1805	1519	3930	3091	4149	5749	6512	6351	6836	9395	7563	16482	16760	22921	33167	32284	32566
DMSA	< LQ	< LQ	< LQ	2877	3166	3204	5282	4579	5217	6901	8927	8246	7676	10347	8234	15378	15323	22520	27033	27566	28061
DMST	< LQ	< LQ	< LQ	3435	3832	3808	6782	5944	6908	9293	11565	10837	10535	14138	11136	21564	21563	29633	39183	39209	39323
endosulfan I et II	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	33	14	24	163	74	54	238	401	340	1220	1931	1868	4452	5439	5273
époiconazole	< LQ	< LQ	< LQ	292	387	309	2323	1611	2210	3859	4849	4872	6530	8411	7382	22327	22257	27811	48788	48525	44587
famoxadone	< LQ	< LQ	< LQ	36	33	37	90	67	105	140	131	151	238	279	228	651	624	782	1490	1898	1760
fenbuconazole	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	144	68	142	571	507	676	2276	2766	2803	14692	14994	17860	47095	45062	41667
fenvalerate-esfenvalerate	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
fipronil	< LQ	< LQ	< LQ	289	332	279	1301	941	1366	2443	2668	2638	3661	5246	4073	9080	8898	12163	18189	18504	17636
fipronil désulfinyl	< LQ	< LQ	< LQ	12	12	9	92	48	84	175	180	150	293	463	357	653	768	827	1205	1334	1274
fipronil sulfide	< LQ	< LQ	< LQ	6	7	5	149	78	139	506	430	399	1322	2105	1835	4417	5385	6020	11141	11954	11561
fipronil sulfone	< LQ	< LQ	< LQ	26	19	18	132	50	110	393	302	314	1092	1666	1211	4682	5117	4682	11940	12421	12089
flazasulfuron	< LQ	< LQ	< LQ	1465	1650	1756	2762	2430	2799	3854	4621	4369	4013	5116	3860	6998	7192	10572	11976	13036	13196
fluquinconazole	< LQ	< LQ	< LQ	20	25	18	161	60	119	1009	238	204	461	478	488	4378	6718	7649	13633	16618	14697
flutriafol	< LQ	< LQ	< LQ	1449	1862	1834	4594	4011	4298	6462	9507	9186	8300	11004	9402	27049	26920	35956	55966	56128	52513
hexazinone	< LQ	< LQ	< LQ	1665	1772	1822	2844	2446	2822	3969	4891	4508	4162	5935	4724	8425	8532	12218	14888	15144	15703
hydroxyatrazine	< LQ	< LQ	< LQ	983	1085	1061	1645	1333	1751	2193	2516	2428	2324	3092	2480	3753	4108	5201	5737	6170	6075
hydroxysimazine	< LQ	< LQ	< LQ	692	779	727	1127	901	1200	1471	1618	1588	1695	2009	1745	2518	2822	3487	4152	4064	4160
imidaclopride	< LQ	< LQ	< LQ	2478	2621	2677	4406	3684	4125	5928	6947	6731	6477	9251	7144	12816	13831	18416	21665	23123	23385
isoproturon	< LQ	< LQ	< LQ	1950	2147	2046	3712	3131	4010	5278	6191	5911	5733	7997	6437	12615	12473	18066	23561	23078	23707
lambda cyhalothrine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
linuron	< LQ	< LQ	< LQ	376	417	292	1617	1108	1674	2509	2747	2771	3513	4749	4036	9593	10060	12797	21599	21207	21184
métolachlore	< LQ	< LQ	< LQ	2126	2346	2301	4366	3644	4651	6414	7645	7267	7490	10587	8366	17190	16865	24044	31871	31694	30731
métolachlore ESA	< LQ	< LQ	< LQ	921	1180	1200	1881	1850	2183	3075	3923	3675	3638	4459	3740	8658	8041	13531	17387	18341	19020
métolachlore OA	< LQ	< LQ	< LQ	1044	1162	1195	1811	1516	1950	2474	2948	2758	2691	3251	2800	4764	4825	7250	9253	9221	9809
ométhoate	< LQ	< LQ	< LQ	304	403	334	474	382	516	518	516	537	545	557	619	545	549	514	478	449	453
perméthrine A et B	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
propiconazole	< LQ	< LQ	< LQ	474	584	490	1950	1448	2052	3057	3539	3404	3978	4921	4396	8354	8771	11720	16126	16592	15786



## Annexes

simazine	< LQ	< LQ	< LQ	1525	1619	1585	2795	2309	2872	4090	4793	4519	4261	6817	5345	11835	11888	19007	22666	23708	23802
spiroxamine	< LQ	< LQ	< LQ	341	397	332	780	661	842	1002	1355	1345	1089	1687	1440	4055	4021	6350	7134	7645	7738
taufaluvalunat A-B	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
tébuconazole	< LQ	< LQ	< LQ	552	620	471	2438	1567	2098	3396	4174	2592	4442	7544	6131	12059	15805	19318	27799	34547	32902
terbutryne	< LQ	< LQ	< LQ	877	1003	893	2283	1822	2450	3329	3860	3785	4080	5749	4625	9789	9734	13253	18720	18657	18287
terbutylazine	< LQ	< LQ	< LQ	1079	1193	1130	2167	1810	2300	3144	3719	3585	3608	5127	4056	8271	8093	11307	15677	15721	15387
terbutylazine déséthyle	< LQ	< LQ	< LQ	1230	1310	1348	2090	1758	2236	2743	3234	3034	2856	4180	3289	5938	6044	8266	9898	10448	10249
tétraconazole	< LQ	< LQ	< LQ	243	264	175	1469	910	1252	2574	2686	1699	3591	6325	5117	10223	13711	16666	23775	29216	28229
trifloxistrobine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,3	0,1	0,4	4	0,1	0,9	0,6	2	11	20	21	262	331	225	2470	2073	2484
trifluraline	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	8	8	9	63	90	85	352	330	336	2207	1986	2892
abacavir	< LQ	< LQ	< LQ	2121	2186	2280	3710	4194	3789	5088	6039	5779	5201	7692	5973	11015	10869	15436	19394	19582	20258
acébutolol	< LQ	< LQ	< LQ	1075	1526	1500	2295	2568	2351	3259	4052	3857	3861	5504	4453	8627	8841	11769	15059	15110	14676
amitriptyline	< LQ	< LQ	< LQ	394	432	328	1086	1307	1166	1392	2078	1827	2124	2648	2361	5223	4955	6852	9163	9207	10362
aténolol	< LQ	< LQ	< LQ	1235	1336	1346	1915	2195	2132	2455	3269	2822	2923	3969	2843	4265	5243	6840	6504	7253	7641
bézafigbrate	< LQ	< LQ	< LQ	1508	1699	1769	2714	3295	2866	3990	4555	4495	4392	6296	4601	8418	8564	12026	16063	16301	16256
bisoprolol	< LQ	< LQ	< LQ	892	1149	1145	1850	2123	1875	2768	3308	3410	3247	4620	3802	7139	7474	9944	13474	13977	13485
caféine	< LQ	< LQ	< LQ	955	1135	1030	1575	1630	1601	1957	2272	1985	2064	2796	2330	2943	3436	3856	4379	4317	4601
carbamazépine	< LQ	< LQ	< LQ	2213	2253	2162	3697	4357	3687	4719	5788	5434	5226	7448	5695	11214	11091	15268	20213	19826	21286
cétirizine	< LQ	< LQ	< LQ	755	752	795	1228	1703	1446	1834	2469	2188	2141	3141	2397	4857	4719	7086	9312	9533	9495
clopidogrel	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	115	93	127	313	293	348	831	1216	1063	3168	3351	4047	8369	8814	8406
disopyramide	< LQ	< LQ	< LQ	1116	1552	1514	2686	3197	2660	3362	4670	4362	3975	6523	5165	9413	9505	14184	17607	18121	18576
oxazépam	< LQ	< LQ	< LQ	2330	2383	2372	3953	4602	4084	5657	6643	6107	6105	8703	6719	14227	13581	18635	24887	25954	24899
fluoxétine	< LQ	< LQ	< LQ	208	247	192	467	491	505	643	707	803	747	1057	821	1650	1576	1980	2327	2937	3141
lamivudine	< LQ	< LQ	< LQ	420	394	391	650	481	658	678	617	513	768	747	686	714	745	708	713	690	696
lorazépam	< LQ	< LQ	< LQ	1773	2305	2139	3577	4204	4395	5304	6125	5724	5850	8610	7217	14005	13563	19462	27731	29457	28175
losartan	< LQ	< LQ	< LQ	639	852	853	1698	2158	2079	2871	3203	3331	3255	4940	4069	8021	8419	11619	15114	15797	15194
méprobamate	< LQ	< LQ	< LQ	1657	1856	1802	3182	3843	3155	4145	5009	4495	4585	5774	4767	7536	8281	11616	12615	14126	14937
métoprolol	< LQ	< LQ	< LQ	932	1517	1527	2201	2589	2458	3250	4296	4079	3702	5393	4549	8652	9522	11982	14825	14373	15004
névirapine	< LQ	< LQ	< LQ	2127	2166	2328	3676	4440	3758	5010	6192	5907	5458	7868	6142	11596	11963	16865	22150	21293	23224
nordiazépam	< LQ	< LQ	< LQ	1950	1941	1880	3834	4283	3787	5354	6204	6142	6165	8794	6818	14369	14090	19579	27576	26559	26139
paracétamol	< LQ	< LQ	< LQ	689	651	597	922	812	1011	1074	1048	956	1136	1243	1176	1210	1134	1198	1178	1191	1191
primidone	< LQ	< LQ	< LQ	1760	1893	2028	3276	3575	3585	4583	5376	4947	4399	6053	4931	7505	8496	12281	13051	12930	13370
propranolol	< LQ	< LQ	< LQ	1291	1493	1438	2621	2765	2777	3302	4448	4070	4037	5592	4608	9593	9284	13203	17439	17334	16903
ranitidine	< LQ	< LQ	< LQ	573	912	806	1437	1099	1564	1543	2255	2428	2067	3068	2548	3941	3696	5329	4947	5568	6756
ritonavir	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	401	540	345	4654	3868	4907
sotalol	< LQ	< LQ	< LQ	1232	1348	1374	1986	2314	2100	2414	3223	3036	2776	3957	3187	4948	5061	6730	7458	7698	8103
théophylline	< LQ	< LQ	< LQ	911	990	1008	1598	1610	1760	2091	2026	1693	2147	2412	2056	2476	2516	2812	2843	2411	2812
<b>Caféine 13C</b>	<b>6976</b>	<b>6475</b>	<b>6562</b>	<b>5897</b>	<b>5893</b>	<b>6144</b>	<b>6175</b>	<b>5682</b>	<b>5968</b>	<b>5746</b>	<b>5907</b>	<b>5174</b>	<b>5409</b>	<b>4995</b>	<b>5407</b>	<b>5182</b>	<b>4647</b>	<b>4082</b>	<b>3539</b>	<b>3239</b>	<b>3179</b>
<b>DIA d5</b>	<b>7187</b>	<b>7191</b>	<b>7365</b>	<b>6907</b>	<b>6864</b>	<b>6893</b>	<b>7030</b>	<b>6352</b>	<b>6304</b>	<b>5950</b>	<b>6231</b>	<b>5886</b>	<b>5914</b>	<b>5356</b>	<b>5302</b>	<b>5265</b>	<b>5065</b>	<b>4041</b>	<b>3628</b>	<b>3494</b>	<b>3275</b>
<b>Isoproturon d6</b>	<b>1062</b>	<b>1096</b>	<b>1104</b>	<b>1195</b>	<b>1130</b>	<b>1142</b>	<b>1161</b>	<b>1213</b>	<b>1221</b>	<b>1136</b>	<b>1286</b>	<b>1232</b>	<b>1217</b>	<b>1240</b>	<b>1106</b>	<b>1089</b>	<b>1145</b>	<b>1129</b>	<b>1127</b>	<b>1086</b>	<b>998</b>
<b>Salbutamol d3</b>	<b>4338</b>	<b>4290</b>	<b>4225</b>	<b>3959</b>	<b>3961</b>	<b>4105</b>	<b>3883</b>	<b>3673</b>	<b>3697</b>	<b>3325</b>	<b>3767</b>	<b>3549</b>	<b>3784</b>	<b>3566</b>	<b>3746</b>	<b>3475</b>	<b>2813</b>	<b>2633</b>	<b>2055</b>	<b>1917</b>	<b>1881</b>

**Annexe 27. Présentation des cinétiques d'accumulation en fonction du log D dans la cadre de la calibration en laboratoire des POCIS classique, mini-POCIS, POCIS-T (T- : POCIS-T avec 0,1 g de phase ; T+ : POCIS-T avec 0,2 g de phase ; NA : cinétique non déterminable ; LAG : lag effect ; BURST : burst effect ; gras : cinétique déterminée avec un  $r^2 < 0,9$ )**

MOLECULES	CLASSE	LOG D pH 8	MINI	POCIS	T-	T+
imidaclopride	Pesticides	-3,84	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
sotalol	médicaments	-1,56	BURST	BURST	BURST	BURST
aténolol	médicaments	-1,24	BURST	LINEAIRE	BURST	BURST
théophylline	médicaments	-1,11	BURST	BURST	BURST	CURVILINEAIRE
lamivudine	médicaments	-1,1	NA	NA	NA	NA
atrazine 2 hydroxy	Pesticides	-0,97	BURST	LINEAIRE	BURST	BURST
métolachlore OA	Pesticides	-0,63	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
caféine	médicaments	-0,55	BURST	BURST	BURST	BURST
ométhoate	Pesticides	-0,55	CURVILINEAIRE	LINEAIRE	CURVILINEAIRE	CURVILINEAIRE
hydroxy simazine	Pesticides	-0,42	BURST	BURST	BURST	BURST
métolachlore ESA	Pesticides	-0,26	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
acétochlore ESA	Pesticides	-0,21	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
acébutolol	médicaments	-0,03	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
métoprolol	médicaments	0,09	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
DMSA	Pesticides	0,34	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
abacavir	médicaments	0,38	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
cétirizine	médicaments	0,4	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
bisoprolol	médicaments	0,53	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
bézafibrate	médicaments	0,55	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
paracétamol	médicaments	0,89	CURVILINEAIRE	CURVILINEAIRE	CURVILINEAIRE	CURVILINEAIRE
propranolol	médicaments	0,92	LINEAIRE	LINEAIRE	BURST	LINEAIRE
méprobamate	médicaments	0,93	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	BURST
disopyramide	médicaments	1,08	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
primidone	médicaments	1,11	BURST	LINEAIRE	BURST	BURST
DIA	Pesticides	1,12	BURST	LINEAIRE	BURST	LINEAIRE
dichlorvos	Pesticides	1,37	LINEAIRE	LINEAIRE	CURVILINEAIRE*	LINEAIRE*
hexazinone	Pesticides	1,37	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
flazasulfuron	Pesticides	1,42	BURST	LINEAIRE	BURST	LINEAIRE
DEA	Pesticides	1,54	LINEAIRE	LINEAIRE	BURST	LINEAIRE
simazine	Pesticides	1,78	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
carbendazime	Pesticides	1,79	LINEAIRE	BURST	BURST	BURST
terbutylazine déséthyle	Pesticides	1,82	LINEAIRE	LINEAIRE	BURST	BURST
124 DCPU	Pesticides	2,09	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
134 DCPU	Pesticides	2,09	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
atrazine	Pesticides	2,20	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
1343 DCPMU	Pesticides	2,31	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
fluoxétine	médicaments	2,38	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
chlorotoluron	Pesticides	2,44	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
terbutylazine	Pesticides	2,48	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
névirapine	médicaments	2,49	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
diuron	Pesticides	2,53	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
isoproturon	Pesticides	2,57	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
dimétachlore	Pesticides	2,59	LINEAIRE	LINEAIRE	BURST	LINEAIRE
endosulfan I et II	Pesticides	2,60	LAG	LAG	LAG	LAG
flutriafol	Pesticides	2,60	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
linuron	Pesticides	2,68	LAG	LAG	LAG	LAG
carbamazépine	médicaments	2,77	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
losartan	médicaments	2,81	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
terbutryne	Pesticides	2,87	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
oxazépam	médicaments	2,92	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
spiroxamine	Pesticides	3,02	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
amitriptyline	médicaments	3,05	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
nordiazépam	médicaments	3,21	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
métolachlore	Pesticides	3,45	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
acétochlore	Pesticides	3,50	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
lorazépam	médicaments	3,52	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE

MOLECULES	CLASSE	LOG D pH 8	MINI	POCIS	T-	T+
alachlore	Pesticides	3,59	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
fluquinconazole	Pesticides	3,67	LAG	LAG	LAG	LAG
tébuconazole	Pesticides	3,69	LINEAIRE	LAG	<b>CURVILINEAIRE</b>	LAG
DMST	Pesticides	3,73	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
époxiconazole	Pesticides	3,74	LAG	LAG	LAG	LAG
tétraconazole	Pesticides	3,86	LINEAIRE	LAG	LAG	LAG
clopidogrel	médicaments	4,03	LAG	LAG	LAG	LAG
diazinon	Pesticides	4,19	LAG	LAG	LAG	LAG
azoxystrobine	Pesticides	4,22	LAG	LAG	LAG	LAG
chlorfenvinphos	Pesticides	4,3	LAG	LAG	LINEAIRE	LAG
propiconazole	Pesticides	4,33	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
fenbuconazole	Pesticides	4,35	LAG	LAG	LAG	LAG
fipronil	Pesticides	4,49	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE	LINEAIRE
fipronil désulfinyl	Pesticides	4,53	LAG	LAG	LAG	LAG
fipronil sulfone	Pesticides	4,60	LAG	LAG	LAG	LAG
trifluraline	Pesticides	4,60	LAG	LAG	LAG	LAG
chlorpyrifos éthyle	Pesticides	4,78	<b>LINEAIRE</b>	<b>LINEAIRE</b>	LAG	LAG
trifloxistrobine	Pesticides	4,80	<b>LINEAIRE</b>	LAG	LAG	LAG
difénoconazole A-B	Pesticides	4,86	LAG	LAG	LAG	LAG
diflufénican	Pesticides	5,11	LAG	LAG	LAG	LAG
ritonavir	médicaments	5,22	NA	NA	NA	NA
cyperméthrine A-D	Pesticides	5,49	NA	NA	NA	NA
cyfluthrine A-D	Pesticides	5,59	NA	NA	NA	NA
fipronil sulfide	Pesticides	5,60	LAG	LAG	LAG	LAG
lambda cyhalothrine	Pesticides	5,70	NA	NA	NA	NA
perméthrine A et B	Pesticides	5,70	NA	NA	NA	NA
acrinathrine	Pesticides	6,50	NA	NA	NA	NA
fenvalérate / esfenvalérate	Pesticides	6,61	NA	NA	NA	NA
taufluvalunate A-B	Pesticides	6,98	NA	NA	NA	NA
bifenthrine	Pesticides	7,00	NA	NA	NA	NA

Annexe 28. Paramètres estimés dans le cadre de la calibration en laboratoire pour les POCIS, mini-POCIS POCIS-T- et POCIS-T+ comprenant les  $r^2$ ,  $R_s$  ( $L \cdot j^{-1}$ ),  $K_{sw}$  ( $L \cdot g^{-1}$ ) et  $t_{1/2}$  (jours) lorsque disponibles. Les  $r^2$  et  $R_s$  des cinétiques présentant des lag-effect ou des burst effects sont estimés à partir d'une régression linéaire passant par l'origine, alors que  $r^2_{\Delta}$  et  $R_{s\Delta}$  sont générés à partir d'une régression linéaire sur la partie linéaire de la cinétique et sans forcer l'origine ; Lin : cinétique linéaire ; CURV : cinétique curvilinéaire, ND : non déterminée ; LAG (x) : lag-effect et temps de latence en jours ; BURST (x) : burst-effect et équivalent temps estimé en jours ; gras :  $r^2 < 0,9$

MOLECULES	POCIS							mini-POCIS							POCIS-T-							POCIS-T+						
	$r^2$	$R_s$	$r^2_{\Delta}$	$R_{s\Delta}$	$K_{sw}$	$t_{1/2}$		$r^2$	$R_s$	$r^2_{\Delta}$	$R_{s\Delta}$	$K_{sw}$	$t_{1/2}$		$r^2$	$R_s$	$r^2_{\Delta}$	$R_{s\Delta}$	$K_{sw}$	$t_{1/2}$		$r^2$	$R_s$	$r^2_{\Delta}$	$R_{s\Delta}$	$K_{sw}$	$t_{1/2}$	
124 DCPU	LIN	0,982	0,322 ± 0,008	-	-	-	-	LIN	0,991	0,068 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,968	0,13 ± 0,004	-	-	-	-	-	LIN	0,966	0,387 ± 0,013	-	-	-
134 DCPU	LIN	0,987	0,272 ± 0,008	-	-	-	-	LIN	0,988	0,066 ± 0,002	-	-	-	-	LIN	0,973	0,116 ± 0,007	-	-	-	-	-	LIN	0,968	0,38 ± 0,014	-	-	-
1343 DCPMU	LIN	0,991	0,145 ± 0,005	-	-	-	-	LIN	0,987	0,042 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,983	0,073 ± 0,004	-	-	-	-	-	LIN	0,976	0,226 ± 0,007	-	-	-
abacavir	LIN	0,931	0,48 ± 0,025	-	-	-	-	LIN	0,960	0,136 ± 0,005	-	-	-	-	LIN	0,905	0,137 ± 0,016	-	-	-	-	-	LIN	0,953	0,461 ± 0,016	-	-	-
acébutolol	LIN	0,965	0,154 ± 0,006	-	-	-	-	LIN	0,985	0,045 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,975	0,055 ± 0,003	-	-	-	-	-	LIN	0,971	0,192 ± 0,006	-	-	-
acétochlore	LIN	0,937	0,185 ± 0,007	-	-	-	-	LIN	0,990	0,058 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,978	0,115 ± 0,007	-	-	-	-	-	LIN	0,964	0,284 ± 0,009	-	-	-
acétochlore ESA	LIN	0,958	0,201 ± 0,007	-	-	-	-	LIN	0,984	0,042 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,939	0,086 ± 0,007	-	-	-	-	-	LIN	0,940	0,195 ± 0,008	-	-	-
acrinathrine	ND							ND							ND							ND						
alachlore	LIN	0,950	0,175 ± 0,006	-	-	-	-	LIN	0,989	0,055 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,973	0,075 ± 0,004	-	-	-	-	-	LIN	0,974	0,241 ± 0,006	-	-	-
amitriptyline	LIN	0,971	0,155 ± 0,005	-	-	-	-	LIN	0,951	0,037 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,974	0,071 ± 0,004	-	-	-	-	-	LIN	0,966	0,186 ± 0,006	-	-	-
aténolol	LIN	0,930	0,099 ± 0,006	-	-	-	-	BURST (3)	0,952	0,023 ± 0,001	0,957	0,017 ± 0,001	-	-	BURST (5)	0,914	0,035 ± 0,005	0,917	0,023 ± 0,002	-	-	-	BURST (5)	0,898	0,097 ± 0,006	0,883	0,066 ± 0,007	-
atrazine	LIN	0,947	0,175 ± 0,006	-	-	-	-	LIN	0,989	0,05 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,975	0,069 ± 0,004	-	-	-	-	-	LIN	0,967	0,227 ± 0,007	-	-	-
hydroxyatrazine	LIN	0,919	0,091 ± 0,006	-	-	-	-	BURST (3)	0,955	0,026 ± 0,001	0,960	0,019 ± 0,001	-	-	BURST (4)	0,928	0,035 ± 0,004	0,930	0,025 ± 0,002	-	-	-	BURST (4)	0,936	0,101 ± 0,006	0,928	0,073 ± 0,006	-
azoxystrobine	LAG (3)	0,947	0,07 ± 0,005	0,962	0,102 ± 0,006	-	-	LAG (2)	0,989	0,027 ± 0,001	0,993	0,034 ± 0,001	-	-	LAG (2)	0,983	0,04 ± 0,004	0,985	0,049 ± 0,002	-	-	-	LAG (2)	0,984	0,044 ± 0,002	0,989	0,056 ± 0,002	-
bézaflibrate	LIN	0,943	0,117 ± 0,005	-	-	-	-	LIN	0,987	0,031 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,971	0,045 ± 0,003	-	-	-	-	-	LIN	0,970	0,13 ± 0,004	-	-	-
bifenthrine	ND							ND							ND							ND						
bisoprolol	LIN	0,967	0,149 ± 0,005	-	-	-	-	LIN	0,993	0,042 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,981	0,058 ± 0,003	-	-	-	-	-	LIN	0,977	0,195 ± 0,005	-	-	-
caféine	BURST (4)	0,894	0,107 ± 0,007	0,872	0,076 ± 0,008	-	-	BURST (7)	0,927	0,025 ± 0,002	0,933	0,015 ± 0,001	-	-	BURST (5)	0,919	0,039 ± 0,005	0,905	0,027 ± 0,002	-	-	-	BURST (6)	0,921	0,108 ± 0,008	0,921	0,068 ± 0,005	-
carbamazépine	LIN	0,952	0,219 ± 0,008	-	-	-	-	LIN	0,988	0,062 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,974	0,082 ± 0,004	-	-	-	-	-	LIN	0,966	0,261 ± 0,008	-	-	-
carbendazime	BURST (2)	0,960	0,184 ± 0,008	0,954	0,147 ± 0,009	-	-	LIN	0,977	0,047 ± 0,002	-	-	-	-	BURST (3)	0,957	0,074 ± 0,007	0,953	0,056 ± 0,003	-	-	-	BURST (2)	0,954	0,213 ± 0,009	0,943	0,181 ± 0,012	-
cétirizine	LIN	0,958	0,147 ± 0,005	-	-	-	-	LIN	0,989	0,038 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,981	0,055 ± 0,002	-	-	-	-	-	LIN	0,965	0,173 ± 0,005	-	-	-
chlorfenvinphos	LAG (2)	0,957	0,238 ± 0,016	0,963	0,315 ± 0,017	-	-	LAG (2)	0,983	0,069 ± 0,003	0,985	0,085 ± 0,003	-	-	LIN	0,932	0,144 ± 0,016	-	-	-	-	-	LAG (2)	0,983	0,443 ± 0,022	0,986	0,554 ± 0,018	-
chlorotoluron	LIN	0,960	0,131 ± 0,004	-	-	-	-	LIN	0,983	0,044 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,972	0,054 ± 0,003	-	-	-	-	-	LIN	0,971	0,184 ± 0,005	-	-	-
chlorpyrifos éthyle	LIN	0,796	0,004 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,808	0,008 ± 0,001	-	-	-	-	LAG (7)	0,809	0,008 ± 0,003	0,949	0,021 ± 0,003	-	-	-	LAG (8)	0,808	0,026 ± 0,004	0,977	0,074 ± 0,006	-
clopidogrel	LAG (4)	0,948	0,118 ± 0,011	0,957	0,18 ± 0,012	-	-	LAG (2)	0,987	0,044 ± 0,003	0,987	0,057 ± 0,002	-	-	LAG (2)	0,975	0,057 ± 0,008	0,975	0,075 ± 0,003	-	-	-	LAG (3)	0,982	0,205 ± 0,015	0,982	0,277 ± 0,01	-
cyfluthrine A-D	ND							ND							ND							ND						
cyperméthrine A-D	ND							ND							ND							ND						
DEA	LIN	0,922	0,095 ± 0,005	-	-	-	-	LIN	0,974	0,037 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,902	0,041 ± 0,004	-	-	-	-	-	LIN	0,924	0,122 ± 0,006	-	-	-
DJA	LIN	0,963	0,134 ± 0,006	-	-	-	-	BURST (3)	0,955	0,028 ± 0,001	0,954	0,021 ± 0,001	-	-	LIN	0,954	0,048 ± 0,004	-	-	-	-	-	BURST (3)	0,960	0,136 ± 0,007	0,955	0,104 ± 0,006	-
diazinon	LAG (2)	0,949	0,237 ± 0,017	0,955	0,315 ± 0,019	-	-	LAG (2)	0,956	0,051 ± 0,003	0,941	0,062 ± 0,005	-	-	LIN	0,906	0,087 ± 0,01	-	-	-	-	-	LAG (2)	0,945	0,276 ± 0,017	0,943	0,343 ± 0,023	-
dichlorvos	LIN	0,918	0,156 ± 0,008	-	-	-	-	LIN	0,982	0,061 ± 0,001	-	-	-	-	CURV	0,832	0,082 ± 0,172	-	-	31,1 ± 23,8	23,8	LIN	0,899	0,371 ± 0,019	-	-	-	
difénoconazole	LAG (8)	0,924	0,136 ± 0,031	0,975	0,371 ± 0,03	-	-	LAG (7)	0,842	0,08 ± 0,01	0,982	0,204 ± 0,014	-	-	LAG (7)	0,902	0,226 ± 0,083	0,980	0,598 ± 0,042	-	-	-	LAG (6)	0,891	0,846 ± 0,155	0,916	1,908 ± 0,259	-
diflufenican	LAG (7)	0,814	0,01 ± 0,001	0,982	0,027 ± 0,002	-	-	LAG (2)	0,934	0,006 ± 0	0,932	0,008 ± 0,001	-	-	LAG (5)	0,895	0,01 ± 0,002	0,966	0,019 ± 0,001	-	-	-	LAG (5)	0,901	0,013 ± 0,002	0,983	0,025 ± 0,001	-
diméthachlore	LIN	0,930	0,148 ± 0,007	-	-	-	-	LIN	0,987	0,057 ± 0,001	-	-	-	-	BURST (2)	0,965	0,061 ± 0,005	0,963	0,05 ± 0,003	-	-	-	LIN	0,969	0,227 ± 0,007	-	-	-
Disopyramide	LIN	0,951	0,197 ± 0,007	-	-	-	-	LIN	0,977	0,04 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,970	0,062 ± 0,003	-	-	-	-	-	LIN	0,958	0,217 ± 0,007	-	-	-
diuron	LIN	0,975	0,157 ± 0,006	-	-	-	-	LIN	0,988	0,048 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,983	0,072 ± 0,004	-	-	-	-	-	LIN	0,978	0,239 ± 0,006	-	-	-
DMSA	LIN	0,950	0,051 ± 0,002	-	-	-	-	LIN	0,982	0,014 ± 0	-	-	-	-	LIN	0,972	0,021 ± 0,001	-	-	-	-	-	LIN	0,952	0,022 ± 0,001	-	-	-
DMST	LIN	0,954	0,043 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,987	0,013 ± 0	-	-	-	-	LIN	0,975	0,019 ± 0,001	-	-	-	-	-	LIN	0,966	0,021 ± 0,001	-	-	-
endosulfan I et II	LAG (4)	0,925	0,159 ± 0,019	0,925	0,249 ± 0,022	-	-	LAG (3)	0,956	0,054 ± 0,003	0,975	0,074 ± 0,004	-	-	LAG (2)	0,948	0,289 ± 0,041	0,935	0,377 ± 0,031	-	-	-	LAG (2)	0,948	2,893 ± 0,223	0,948	3,818 ± 0,249	-
époiconazole	LAG (2)	0,962	0,462 ± 0,028	0,965	0,592 ± 0,031	-	-	LAG (2)	0,975	0,115 ± 0,006	0,975	0,143 ± 0,007	-	-	LAG (1)	0,927	0,241 ± 0,026	0,917	0,272 ± 0,023	-	-	-	LAG (2)	0,981	0,859 ± 0,042	0,984	1,073 ± 0,038	-
fenbuconazole	LAG (5)	0,932	0,211 ± 0,029	0,962	0,408 ± 0,031	-	-	LAG (4)	0,926	0,084 ± 0,008	0,956	0,129 ± 0,009	-	-	LAG (3)	0,928	0,244 ± 0,044	0,943	0,366 ± 0,028	-	-	-	LAG (4)	0,966	1,22 ± 0,114	0,980	1,893 ± 0,085	-
fenvalérate / esfenvalérate	LIN	0,498	0,002 ± 0	-	-	-	-	CURV	0,587	0,002 ± 0,068	-	-	0,2 ± 0,1	7,2	ND							ND						
fipronil	LIN	0,976	0,132 ± 0,005	-	-	-	-	LIN	0,992	0,045 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,915	0,068 ± 0,007	-	-	-	-	-	LIN	0,983	0,229 ± 0,007	-	-	-
fipronil désulfonyle	LIN	0,965	0,262 ± 0,011	-	-	-	-	LIN	0,957	0,064 ± 0,003	-	-	-	-	CURV	0,905	0,108 ± 0,095	-	-	17 ± 18,4	18,4	LIN	0,985	0,323 ± 0,009	-	-	-	
fipronil sulfide	LAG (3)	0,964	0,121 ± 0,01	0,969	0,177 ± 0,01	-	-	LAG (2)	0,983	0,054 ± 0,003	0,989	0,069 ± 0,002	-															

MOLECULES	POCIS						mini-POCIS						POCIS-T-						POCIS-T+									
	$r^2$	$R_s$	$r^2A$	$R_sA$	KSW	t1/2	$r^2$	$R_s$	$r^2A$	$R_sA$	KSW	t1/2	$r^2$	$R_s$	$r^2A$	$R_sA$	KSW	t1/2	$r^2$	$R_s$	$r^2A$	$R_sA$	KSW	t1/2				
lamivudine	ND						ND						ND						ND									
linuron	LAG (2)	0,957	0,111 ± 0,007	0,961	0,145 ± 0,008	-	LAG (2)	0,984	0,038 ± 0,002	0,987	0,047 ± 0,002	-	LAG (2)	0,977	0,06 ± 0,005	0,979	0,073 ± 0,003	-	LAG (1)	0,983	0,188 ± 0,007	0,983	0,221 ± 0,008	-	-			
lorazépam	LIN	0,974	0,212 ± 0,005	-	-	-	LIN	0,984	0,061 ± 0,001	-	-	-	LIN	0,980	0,092 ± 0,004	-	-	-	LIN	0,977	0,261 ± 0,006	-	-	-	-			
losartan	LIN	0,969	0,132 ± 0,004	-	-	-	LIN	0,987	0,037 ± 0,001	-	-	-	LIN	0,981	0,1 ± 0,004	-	-	-	LIN	0,973	0,168 ± 0,004	-	-	-	-			
méprobamate	LIN	0,940	0,183 ± 0,009	-	-	-	LIN	0,969	0,048 ± 0,002	-	-	-	LIN	0,942	0,071 ± 0,006	-	-	-	BURST (2)	0,943	0,204 ± 0,009	0,933	0,164 ± 0,012	-	-			
métolachlore	LIN	0,945	0,183 ± 0,007	-	-	-	LIN	0,991	0,052 ± 0,001	-	-	-	LIN	0,975	0,067 ± 0,003	-	-	-	LIN	0,968	0,234 ± 0,007	-	-	-	-			
métolachlore ESA	LIN	0,981	0,239 ± 0,005	-	-	-	LIN	0,981	0,044 ± 0,001	-	-	-	LIN	0,964	0,077 ± 0,005	-	-	-	LIN	0,957	0,262 ± 0,009	-	-	-	-			
métolachlore OA	LIN	0,978	0,151 ± 0,004	-	-	-	LIN	0,967	0,025 ± 0,001	-	-	-	LIN	0,958	0,047 ± 0,003	-	-	-	LIN	0,962	0,137 ± 0,004	-	-	-	-			
métoprolol	LIN	0,970	0,175 ± 0,006	-	-	-	LIN	0,987	0,05 ± 0,001	-	-	-	LIN	0,977	0,069 ± 0,004	-	-	-	LIN	0,960	0,229 ± 0,008	-	-	-	-			
névirapine	LIN	0,956	0,22 ± 0,008	-	-	-	LIN	0,989	0,061 ± 0,001	-	-	-	LIN	0,971	0,085 ± 0,005	-	-	-	LIN	0,965	0,268 ± 0,008	-	-	-	-			
nordiazépam	LIN	0,975	0,223 ± 0,006	-	-	-	LIN	0,986	0,062 ± 0,001	-	-	-	LIN	0,982	0,088 ± 0,004	-	-	-	LIN	0,972	0,276 ± 0,007	-	-	-	-			
ométhoate	LIN	<b>0,072</b>	<b>0,017 ± 0,004</b>	-	-	-	CURV	<b>0,888</b>	<b>0,033 ± 0,008</b>	-	-	<b>0,7 ± 0</b>	<b>1,2</b>	CURV	<b>0,538</b>	<b>0,063 ± 0,02</b>	-	-	<b>0 ± 0,9</b>	<b>0,9</b>	CURV	<b>0,262</b>	<b>0,343 ± 0,052</b>	-	-	<b>1,1 ± 0</b>	<b>0,4</b>	
oxazépam	LIN	0,964	0,365 ± 0,011	-	-	-	LIN	0,985	0,096 ± 0,002	-	-	-	-	LIN	0,981	0,14 ± 0,006	-	-	-	LIN	0,970	0,421 ± 0,012	-	-	-	-		
paracétamol	CURV	<b>0,503</b>	<b>0,74 ± 0,037</b>	-	-	<b>2,5 ± 0,1</b>	<b>0,5</b>	CURV	<b>0,787</b>	<b>0,057 ± 0,016</b>	-	-	<b>1,8 ± 0,1</b>	<b>1,8</b>	CURV	<b>0,634</b>	<b>0,128 ± 0,023</b>	-	-	<b>0,1 ± 0,9</b>	<b>0,9</b>	CURV	<b>0,785</b>	<b>0,265 ± 0,032</b>	-	-	<b>1,9 ± 0,1</b>	<b>1</b>
perméthrine	ND						ND						ND						ND									
primidone	LIN	0,932	0,154 ± 0,008	-	-	-	BURST (3)	0,977	0,041 ± 0,002	0,987	0,032 ± 0,001	-	-	BURST (3)	0,929	0,06 ± 0,006	0,924	0,045 ± 0,004	-	-	BURST (3)	0,924	0,162 ± 0,008	0,911	0,125 ± 0,011	-	-	
propiconazole	LIN	0,938	0,077 ± 0,003	-	-	-	LIN	0,985	0,03 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,981	0,047 ± 0,002	-	-	-	LIN	0,977	0,048 ± 0,001	-	-	-	-		
propranolol	LIN	0,971	0,241 ± 0,008	-	-	-	LIN	0,973	0,067 ± 0,002	-	-	-	-	BURST (2)	0,961	0,082 ± 0,006	0,954	0,071 ± 0,004	-	-	LIN	0,966	0,284 ± 0,008	-	-	-	-	
ritonavir	ND						ND						ND						ND									
simazine	LIN	0,952	0,295 ± 0,011	-	-	-	LIN	0,989	0,072 ± 0,002	-	-	-	-	LIN	0,961	0,14 ± 0,01	-	-	-	LIN	0,949	0,331 ± 0,013	-	-	-	-		
sotalol	BURST (4)	0,931	0,118 ± 0,007	0,924	0,083 ± 0,007	-	BURST (4)	0,942	0,03 ± 0,002	0,955	0,022 ± 0,001	-	-	BURST (5)	0,931	0,043 ± 0,005	0,941	0,029 ± 0,002	-	-	BURST (4)	0,929	0,127 ± 0,007	0,925	0,089 ± 0,007	-	-	
spiroxamine	LIN	0,948	0,065 ± 0,003	-	-	-	LIN	0,957	0,016 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,978	0,036 ± 0,002	-	-	-	LIN	0,936	0,083 ± 0,003	-	-	-	-		
taufaluvalonate	ND						ND						ND						ND									
tébuconazole	LAG (2)	0,967	0,316 ± 0,015	0,963	0,375 ± 0,02	-	LIN	0,986	0,062 ± 0,002	-	-	-	-	CURV	0,878	0,17 ± 0,149	-	-	61,1 ± 25,7	25,7	LAG (2)	0,965	0,605 ± 0,03	0,964	0,728 ± 0,039	-	-	
terbutryne	LIN	0,964	0,186 ± 0,006	-	-	-	LIN	0,990	0,053 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,976	0,07 ± 0,003	-	-	-	LIN	0,979	0,245 ± 0,006	-	-	-	-		
terbutylazine	LIN	0,955	0,164 ± 0,005	-	-	-	LIN	0,990	0,049 ± 0,001	-	-	-	-	LIN	0,979	0,066 ± 0,003	-	-	-	LIN	0,974	0,231 ± 0,006	-	-	-	-		
terbutylazine déséthyle	LIN	0,931	0,111 ± 0,006	-	-	-	LIN	0,984	0,041 ± 0,001	-	-	-	-	BURST (2)	0,968	0,043 ± 0,003	0,965	0,036 ± 0,002	-	-	LIN	0,958	0,16 ± 0,006	-	-	-	-	
tétraconazole	LAG (2)	0,957	0,193 ± 0,012	0,957	0,245 ± 0,014	-	LIN	0,978	0,045 ± 0,002	-	-	-	-	LAG (2)	0,870	0,078 ± 0,01	0,870	0,079 ± 0,008	-	-	LAG (2)	0,966	0,286 ± 0,015	0,965	0,35 ± 0,018	-	-	
théophylline	CURV	0,944	0,327 ± 0,018	-	-	<b>4 ± 0,1</b>	<b>1,7</b>	BURST (9)	0,913	0,019 ± 0,002	0,938	0,01 ± 0,001	-	BURST (17)	0,830	0,029 ± 0,006	0,877	0,011 ± 0,001	-	-	CURV	0,935	0,314 ± 0,017	-	-	<b>3,3 ± 0,1</b>	<b>1,5</b>	
trifloxistrobine	LAG (8)	0,785	0,008 ± 0,001	0,988	0,023 ± 0,001	-	-	LIN	0,829	0,01 ± 0,001	-	-	-	LAG (7)	0,836	0,013 ± 0,004	0,972	0,035 ± 0,003	-	-	LAG (7)	0,843	0,047 ± 0,007	0,983	0,123 ± 0,008	-	-	
trifluraline	LAG (7)	0,925	0,032 ± 0,003	0,984	0,222 ± 0,014	-	-	LAG (4)	0,912	0,086 ± 0,015	0,956	0,049 ± 0,003	-	-	LAG (5)	0,878	0,061 ± 0,015	0,949	0,121 ± 0,011	-	-	LAG (5)	0,889	0,115 ± 0,018	0,919	0,23 ± 0,026	-	-

**Annexe 29. Concentrations dissoutes dans le cadre de la calibration *in-situ* des POCIS, mini-POCIS et POCIS-T dans les eaux brutes de la STEU Louis Fargue (ng.L<sup>-1</sup>)**

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14	T15
124 DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
134 DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	13,4	8,6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	142,9	< LQ	< LQ	9,8	< LQ	< LQ
1343 DCPMU	< LQ	6,0	17,1	6,9	6,9	3,2	4,3	< LQ	5,4	4,0	2,8	9,6	4,7	5,4	9,1
acétochlore ESA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
alachlore	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
azoxystrobine	1,7	1,7	2,0	1,5	1,7	1,6	1,6	< LQ	1,3	1,1	1,4	1,2	1,1	1,6	0,8
carbendazime	3,4	3,9	5,6	14,9	5,1	4,2	6,9	11,5	4,5	5,8	6,0	8,6	5,6	6,7	8,7
chlorotoluron	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,2	< LQ	0,2	0,3	0,3	< LQ	< LQ	< LQ
DEA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
DIA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
dichlorvos	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
diflufenican	0,9	0,5	< LQ	7,4	1,9	0,9	1,5	3,0	0,7	1,3	0,8	3,7	1,6	2,0	5,6
dimétachlore	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
diuron	14,4	21,8	21,3	54,8	26,8	23,3	23,3	38,4	36,0	32,9	19,7	38,3	32,6	22,7	38,8
DMSA	3,6	3,5	3,7	3,1	3,6	3,1	3,1	2,0	4,3	3,9	5,0	4,3	4,9	13,2	4,4
DMST	< LQ	1,8	2,2	3,1	2,0	2,1	2,4	2,3	1,8	1,6	1,6	2,1	1,9	2,6	2,8
fipronil	11,0	10,6	5,6	9,7	11,3	16,9	9,7	10,3	10,2	9,7	11,2	5,9	10,0	11,8	7,8
fipronil désulfinyl	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2
fipronil sulfide	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5	0,4
fipronil sulfone	3,2	3,0	2,6	2,1	1,3	4,4	2,4	3,5	3,1	3,1	2,4	2,1	3,7	4,7	3,8
flazasulfuron	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	24,1	< LQ	< LQ	4,0	< LQ	< LQ	10,9
hexazinone	2,3	2,5	2,6	1,6	2,3	2,0	2,4	1,9	2,5	1,8	2,3	1,1	2,1	1,7	1,1
hydroxyatrazine	3,7	3,6	5,1	3,1	3,5	3,9	4,8	1,5	3,1	2,8	2,2	2,1	14,7	4,8	3,0
hydroxysimazine	4,9	6,1	6,1	< LQ	5,6	4,7	6,1	2,6	6,8	2,8	3,3	2,1	2,6	3,3	1,4
hydroxyatrazine	9,0	11,2	10,2	6,3	10,7	11,4	10,2	7,5	9,6	9,7	11,1	6,9	10,1	8,1	7,4
imidaclopride	17,7	23,0	28,1	< LQ	20,5	22,2	44,5	15,2	27,0	20,0	26,1	16,0	33,5	31,0	20,2
isoproturon	0,3	0,3	0,2	2,0	0,5	0,3	0,2	0,4	0,2	2,8	0,5	2,5	0,6	0,6	1,1
linuron	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
métolachlore ESA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
métolachlore OA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
métolachlore OA	< LQ	< LQ	< LQ	3,6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,9	< LQ	5,1	19,3
ométhoate	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
propiconazole	11,7	17,3	12,9	27,6	16,9	9,5	10,1	17,7	9,8	14,9	11,7	24,7	13,9	24,2	26,8
simazine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	10,5
spiroxamine	4,4	1,9	0,7	< LQ	1,4	1,6	0,9	1,6	0,4	0,3	0,3	< LQ	0,3	0,4	0,1
terbutryne	4,0	12,3	9,7	18,9	13,3	10,2	8,1	16,5	13,6	16,1	10,1	10,1	8,4	12,7	15,9
terbutylazine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,3	0,3	0,1	0,4	0,3	0,1	0,4
terbutylazine déséthyle	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
trifloxystrobine	< LQ	< LQ	< LQ	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,1	< LQ	< LQ	0,2
abacavir	169	260	56	185	197	224	210	206	213	200	234	86	188	146	81
carbamazépine	436	510	194	401	363	432	348	424	469	419	359	230	354	419	157
gabapentine	3286	3516	1583	3288	3295	3411	3035	3385	3686	3506	3499	1679	2750	2583	1287
oxazéпам	509	538	221	496	486	575	535	569	536	529	562	272	518	375	203
paracétamol	16139	17285	6956	13054	15419	17757	11448	16578	16924	15107	15702	4523	12497	10297	4790
	4	1	0	4	8	0	7	4	6	5	8	9	0	8	7
sotalol	1064	1018	496	996	1049	1022	876	1083	1092	962	1031	443	840	690	423

**Annexe 30. Concentrations accumulées dans les POCIS dans le cadre de la calibration des nouveaux échantillonneurs passifs dans les eaux brutes de la STEU Louis Fargue (ng.g<sup>-1</sup>)**

	T0-1	T0-2	T0-3	T1-1	T1-2	T1-3	T2-1	T2-2	T2-3	T3-1	T3-2	T3-3	T5-1	T5-2	T5-3	T7-1	T7-2	T7-3	T15-1	T15-2	T15-3
124v DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
134 DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	52,7	< LQ	< LQ
1343 DCPMU	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	9,1	13,8	17,5	19,2	13,8	15,3	15,3	21,5	15,2	18,0	34,2	25,0	40,0
acétochlore ESA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
alachlore	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
atrazine	< LQ	< LQ	< LQ	3,4	3,0	3,1	4,6	3,7	5,3	3,0	3,8	4,8	5,6	4,7	4,8	6,8	5,6	7,5	12,9	12,2	12,9
azoxystrobine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1,0	1,6	1,8	2,8	2,3	2,4	2,6	3,0	3,5	3,4	4,6	3,9	3,5	5,6	4,9	6,3
carbendazime	< LQ	< LQ	< LQ	4,7	4,6	4,0	7,3	6,9	9,2	12,3	12,2	16,1	13,4	13,4	14,5	17,4	16,3	18,7	33,4	21,3	24,3
chlorotoluron	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
DEA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,0	2,3	3,2	3,0	2,8	2,9
DIA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
dichlorvos	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
diflufenican	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1,6	1,6	1,6	3,0	2,6	2,4	3,9	6,3	6,1
diméthachlore	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
diuron	< LQ	< LQ	< LQ	16,5	17,7	16,8	26,4	28,5	40,3	48,1	49,4	69,7	49,2	53,1	51,5	71,1	61,1	68,1	109,2	94,5	114,1
DMSA	0,2	< LQ	< LQ	6,3	5,3	5,0	10,8	9,8	15,6	10,1	9,8	12,4	11,4	14,1	13,2	17,3	13,7	15,3	32,7	24,1	26,4
DMST	< LQ	< LQ	< LQ	2,7	2,2	2,2	4,0	4,3	7,0	5,4	5,5	7,2	6,2	6,2	7,1	9,2	7,0	8,3	14,5	10,6	12,4
fipronil	< LQ	< LQ	< LQ	8,8	10,7	10,6	16,8	17,8	23,6	19,6	19,1	26,2	25,2	26,5	24,7	30,5	42,0	33,1	88,0	41,6	45,5
fipronil désulfinyl	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
fipronil sulfide	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
fipronil sulfone	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3,5	3,4	3,8	4,0	5,1	7,5	5,3	22,2	9,3	10,7
flazasulfuron	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,1	2,1	< LQ	1,6	1,4	3,3	1,5	1,8	10,7	14,7	21,5
hexazinone	< LQ	< LQ	< LQ	2,2	< LQ	2,2	3,5	3,7	5,2	3,0	3,1	4,0	4,2	4,6	4,4	5,7	4,8	5,2	9,1	5,9	7,8
hydroxyatrazine	< LQ	< LQ	< LQ	14,8	12,2	12,9	18,4	18,6	24,1	17,2	16,7	20,3	21,2	21,7	23,3	29,2	25,8	28,2	39,6	33,1	34,9
hydroxysimazine	< LQ	< LQ	< LQ	6,0	4,7	4,9	8,0	7,9	10,3	6,6	6,7	7,7	9,0	10,3	9,7	11,9	10,4	11,3	22,7	14,7	15,9
imidaclopride	< LQ	< LQ	< LQ	27,6	28,1	24,3	34,7	45,1	48,8	41,3	31,3	30,9	40,8	54,8	37,9	61,3	52,6	73,2	102,3	76,5	86,2
isoproturon	< LQ	< LQ	< LQ	0,2	0,4	0,3	0,4	0,3	0,5	1,0	1,0	1,7	1,4	1,2	1,3	1,5	1,1	1,5	2,2	3,0	3,2
linuron	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5,9	< LQ
métolachlore ESA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	23,3	26,4
métolachlore OA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
métolachlore OA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,2	2,5	3,1	2,2	1,8	2,1	3,0	2,1	2,6	3,5	7,8	7,9
ométhoate	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
propiconazole	< LQ	< LQ	< LQ	9,3	9,9	8,7	10,7	10,1	9,4	17,4	22,2	21,7	19,5	21,6	20,5	25,3	15,9	30,4	15,8	17,6	9,9
simazine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,6	3,3	3,0
spiroxamine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
terbutryne	< LQ	< LQ	< LQ	20,2	19,1	19,3	27,1	27,6	38,7	36,9	35,6	48,3	41,6	39,6	38,2	45,8	62,5	55,9	99,6	70,5	71,8
terbutylazine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
terbutylazine déséthyle	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1,7	< LQ	< LQ	2,8	< LQ	1,7
trifloxystrobine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
abacavir	< LQ	< LQ	< LQ	121	116	113	211	219	272	200	197	223	271	308	298	357	341	366	649	521	573
carbamazépine	< LQ	< LQ	< LQ	417	392	403	534	499	750	507	541	736	591	1105	710	836	1281	893	5828	1164	1260
oxazépam	< LQ	< LQ	< LQ	407	355	351	602	635	806	562	568	701	736	855	809	956	1041	970	1859	1487	1517
paracétamol	< LQ	< LQ	< LQ	55979	49133	44307	77550	72324	75923	62189	59805	62955	71526	68002	67061	68293	54518	65010	9833	46109	49193
sotalol	< LQ	< LQ	< LQ	814	700	660	1233	1093	1236	1004	1018	1064	1342	1371	1229	1497	1504	1766	2644	2175	2155
<b>Caféine 13C</b>	<b>7532</b>	<b>7670</b>	<b>7905</b>	<b>10952</b>	<b>12507</b>	<b>11314</b>	<b>10254</b>	<b>9871</b>	<b>11339</b>	<b>10992</b>	<b>10156</b>	<b>10689</b>	<b>11956</b>	<b>12604</b>	<b>12229</b>	<b>10633</b>	<b>10367</b>	<b>11743</b>	<b>8133</b>	<b>10414</b>	<b>10790</b>
<b>DIA d5</b>	<b>6421</b>	<b>6893</b>	<b>7601</b>	<b>6577</b>	<b>7659</b>	<b>5776</b>	<b>6861</b>	<b>5817</b>	<b>5494</b>	<b>6009</b>	<b>5525</b>	<b>6592</b>	<b>5780</b>	<b>5619</b>	<b>5473</b>	<b>4902</b>	<b>4885</b>	<b>5251</b>	<b>2822</b>	<b>4398</b>	<b>4770</b>
<b>Isoproturon d6</b>	<b>1255</b>	<b>1325</b>	<b>1395</b>	<b>1222</b>	<b>1464</b>	<b>1293</b>	<b>1145</b>	<b>847</b>	<b>984</b>	<b>1156</b>	<b>1093</b>	<b>1091</b>	<b>1086</b>	<b>1125</b>	<b>1083</b>	<b>976</b>	<b>962</b>	<b>1129</b>	<b>1001</b>	<b>902</b>	<b>928</b>
<b>Salbutamol d3</b>	<b>4727</b>	<b>4368</b>	<b>4900</b>	<b>5211</b>	<b>6273</b>	<b>5858</b>	<b>4459</b>	<b>5036</b>	<b>4921</b>	<b>5216</b>	<b>4594</b>	<b>4616</b>	<b>4890</b>	<b>5135</b>	<b>4977</b>	<b>4168</b>	<b>4036</b>	<b>4434</b>	<b>2648</b>	<b>3731</b>	<b>3716</b>

**Annexe 31. Concentrations accumulées dans les mini-POCIS dans le cadre de la calibration des nouveaux échantillonneurs passifs dans les eaux brutes de la STEU Louis Fargue (ng.g<sup>-1</sup>)**

	T0-1	T0-2	T0-3	T1-1	T1-2	T1-3	T2-1	T2-2	T2-3	T3-1	T3-2	T3-3	T5-1	T5-2	T5-3	T7-1	T7-2	T7-3	T15-1	T15-2	T15-3	
124v DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
134 DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	15,5	14,2	< LQ	21,7	25,2	23,3	
1343 DCPMU	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	14,2	13,8	< LQ	29,4	34,7	26,0	
acétochlore ESA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
alachlore	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
atrazine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5,9	5,6	< LQ	6,1	14,3	18,3	13,4
azoxystrobine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,6	2,4	2,6	2,3	4,4	5,8	4,4
carbendazime	< LQ	< LQ	< LQ	4,3	3,7	4,1	5,2	6,2	5,1	10,6	8,9	11,7	13,2	13,2	14,8	15,2	17,8	14,5	26,1	31,1	22,7	
chlorotoluron	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
DEA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
DIA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
dichlorvos	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
diflufenican	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,4	1,5	< LQ	2,4	3,0	3,0	2,4	2,7	1,9	8,7	11,1	9,6	
diméthachlore	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
diuron	< LQ	< LQ	< LQ	8,3	11,7	10,5	13,3	16,9	14,2	37,3	27,6	40,1	44,2	43,2	37,7	57,3	59,7	52,0	109,6	135,2	107,3	
DMSA	< LQ	0,7	< LQ	3,3	3,4	2,5	3,8	5,2	3,7	6,4	4,5	7,5	7,7	8,2	7,7	8,7	10,5	10,6	21,5	27,9	23,0	
DMST	< LQ	< LQ	< LQ	1,4	1,3	1,2	2,0	2,1	1,6	3,6	3,1	4,2	4,0	5,1	3,8	5,5	6,3	5,2	10,1	12,4	10,4	
fipronil	< LQ	< LQ	< LQ	3,8	3,9	6,8	8,4	8,6	5,6	11,8	8,0	10,8	14,1	13,7	13,2	15,4	19,1	17,8	35,2	40,4	35,4	
fipronil désulfinyl	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
fipronil sulfide	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4,2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,5	< LQ	< LQ	
fipronil sulfone	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3,1	12,0	11,3	7,7	
flazasulfuron	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	10,0	11,2	13,0	
hexazinone	< LQ	< LQ	< LQ	1,2	1,3	1,1	1,9	1,9	1,9	2,4	2,1	3,1	3,0	3,1	2,9	3,3	3,8	3,8	6,1	9,5	6,8	
hydroxyatrazine	< LQ	< LQ	< LQ	7,4	8,2	7,4	11,5	13,5	12,1	15,2	13,2	17,0	17,8	21,6	15,8	21,0	26,2	23,3	31,2	40,7	32,7	
hydroxysimazine	< LQ	< LQ	< LQ	3,3	3,9	4,0	5,7	5,7	4,8	7,0	5,8	7,5	9,1	8,8	8,7	8,6	9,3	9,6	14,0	18,3	14,3	
imidaclopride	< LQ	< LQ	< LQ	25,0	22,2	20,2	27,1	33,7	23,8	31,3	26,3	34,8	49,0	50,3	43,0	50,3	62,3	62,3	83,9	97,5	64,6	
isoproturon	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,7	0,8	1,1	1,0	1,2	1,0	1,2	1,0	1,0	3,4	3,9	8,3	
linuron	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6,5	6,0	6,4	
métolachlore ESA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
métolachlore OA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
métolachlore OA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,6	< LQ	2,4	< LQ	4,7	2,7	2,3	2,2	2,9	10,0	11,3	8,5	
ométhoate	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
propiconazole	< LQ	< LQ	< LQ	5,9	7,1	6,9	8,0	9,4	8,5	18,4	15,6	19,4	20,7	22,1	26,9	26,4	32,1	26,7	52,7	63,2	44,0	
simazine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
spiroxamine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
terbutryne	< LQ	< LQ	< LQ	9,6	11,3	9,2	13,0	14,8	12,5	25,5	18,3	26,2	29,2	29,4	30,6	37,5	42,7	36,3	70,2	83,5	70,1	
terbutylazine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1,7	
terbutylazine déséthyle	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
trifloxystrobine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
abacavir	< LQ	< LQ	< LQ	63	81	66	127	140	122	163	130	168	216	223	209	259	320	266	518	627	504	
carbamazépine	< LQ	< LQ	< LQ	199	242	205	307	366	313	503	338	538	576	569	611	628	791	629	1113	1570	1225	
oxazépam	< LQ	< LQ	< LQ	183	216	196	336	401	357	419	352	469	547	570	600	689	882	757	1352	1613	1876	
paracétamol	< LQ	< LQ	< LQ	28350	34520	33331	44831	53936	45798	45598	43119	55684	55208	57912	52602	48736	55764	52264	21045	24230	25586	
sotalol	< LQ	< LQ	< LQ	427	421	391	577	635	679	707	703	956	904	852	958	1168	1294	1160	1637	2041	1924	
<b>Caféine 13C</b>	<b>7623</b>	<b>10592</b>	<b>10591</b>	<b>9236</b>	<b>11594</b>	<b>9764</b>	<b>12838</b>	<b>13880</b>	<b>11076</b>	<b>11773</b>	<b>11097</b>	<b>15289</b>	<b>11885</b>	<b>12011</b>	<b>10346</b>	<b>11751</b>	<b>14158</b>	<b>12653</b>	<b>10034</b>	<b>14357</b>	<b>11921</b>	
<b>DIA d5</b>	<b>4971</b>	<b>6622</b>	<b>6234</b>	<b>4369</b>	<b>6358</b>	<b>4898</b>	<b>4811</b>	<b>5357</b>	<b>4948</b>	<b>4776</b>	<b>4551</b>	<b>5707</b>	<b>4543</b>	<b>4766</b>	<b>4201</b>	<b>4091</b>	<b>6269</b>	<b>4081</b>	<b>2545</b>	<b>3164</b>	<b>3645</b>	
<b>Isoproturon d6</b>	<b>1010</b>	<b>1300</b>	<b>1296</b>	<b>923</b>	<b>1188</b>	<b>1012</b>	<b>1034</b>	<b>1136</b>	<b>919</b>	<b>1087</b>	<b>834</b>	<b>1183</b>	<b>941</b>	<b>922</b>	<b>841</b>	<b>785</b>	<b>1018</b>	<b>903</b>	<b>565</b>	<b>843</b>	<b>677</b>	
<b>Salbutamol d3</b>	<b>4197</b>	<b>6051</b>	<b>5874</b>	<b>4449</b>	<b>5583</b>	<b>4691</b>	<b>5538</b>	<b>6095</b>	<b>4743</b>	<b>5232</b>	<b>4480</b>	<b>6208</b>	<b>4742</b>	<b>4459</b>	<b>4062</b>	<b>3797</b>	<b>5232</b>	<b>4507</b>	<b>2845</b>	<b>3993</b>	<b>3229</b>	



**Annexe 32. Concentrations accumulées dans les POCIS-T dans le cadre de la calibration des nouveaux échantillonneurs passifs dans les eaux brutes de la STEU Louis Fargue (ng.g-1)**

	T0-1	T0-2	T0-3	T1-1	T1-2	T1-3	T2-1	T2-2	T2-3	T3-1	T3-2	T3-3	T5-1	T5-2	T5-3	T7-1	T7-2	T7-3	T15-1	T15-2	T15-3	
124v DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
134 DCPU	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	15,2	26,4	26,7	23,0	25,8	23,7	60,8	95,6	53,0	93,0	72,6	122,9	
1343 DCPMU	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5,5	5,4	6,1	13,8	15,7	12,5	15,9	15,3	12,6	37,8	51,3	43,9	83,2	54,2	86,1	
acétochlore ESA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
alachlore	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
atrazine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,6	5,5	4,9	4,2	4,5	4,5	5,2	5,4	6,2	6,2	18,7	17,5	20,7	34,1	36,4	42,2	
azoxystrobine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1,7	2,1	1,8	2,3	2,6	2,1	2,8	3,0	3,2	10,1	10,0	8,2	10,6	10,2	12,4		
carbendazime	< LQ	< LQ	< LQ	3,8	4,9	4,3	9,9	11,1	10,4	17,5	19,6	15,1	17,2	18,0	17,5	53,1	60,0	49,9	91,0	82,1	119,4	
chlorotoluron	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,7	0,5	0,6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,3	1,0	1,9	0,7	2,5	1,7	2,7	
DEA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4,0	3,3	3,5	4,6	4,8	4,2	
DIA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3,1	< LQ	< LQ	4,7	4,3	< LQ	
dichlorvos	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
diflufenican	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,4	< LQ	2,0	1,0	1,6	5,9	3,4	5,8	5,9	4,3	6,9	
diméthachlore	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
diuron	< LQ	< LQ	< LQ	11,9	13,3	12,0	26,0	27,2	27,9	47,2	54,0	38,9	47,3	49,8	52,3	149,5	159,7	136,1	225,8	196,5	247,4	
DMSA	< LQ	0,9	0,9	5,5	6,3	5,6	11,7	14,3	13,4	12,3	12,0	11,8	14,6	15,2	14,6	50,0	47,8	41,5	60,5	56,8	83,2	
DMST	< LQ	< LQ	< LQ	1,8	2,5	1,8	4,9	5,0	5,8	6,5	6,5	5,9	7,4	7,7	7,4	23,4	23,7	22,8	26,9	25,3	32,0	
fenitrothion	< LQ	< LQ	< LQ	6,9	7,5	6,4	16,2	18,1	18,0	19,9	20,9	16,4	22,4	25,2	24,2	63,7	64,2	60,7	104,6	100,9	103,5	
fenitrothion désulfinyl	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1,5	< LQ	1,6
fenitrothion sulfide	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1,8	1,5	1,7	2,9	2,8	3,2	
fenitrothion sulfone	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3,2	3,1	2,7	11,1	9,4	9,3	19,9	17,1	20,7	
flazasulfuron	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,0	1,8	1,6	1,9	2,6	3,2	6,5	9,4	5,5	41,9	29,5	43,8	
hexazinone	< LQ	< LQ	< LQ	1,7	1,8	1,8	3,8	4,3	4,0	4,1	4,0	3,3	5,0	5,0	4,4	12,2	12,6	11,4	16,1	14,4	17,1	
hydroxyatrazine	0,1	0,3	0,4	11,8	11,3	11,6	19,2	21,8	22,6	18,8	23,4	19,4	25,4	28,6	24,7	57,7	58,3	50,0	58,2	62,9	58,5	
hydroxysimazine	< LQ	< LQ	< LQ	4,6	5,3	4,7	8,0	8,8	9,1	8,0	9,2	7,2	9,3	8,9	9,2	17,8	16,2	19,8	18,7	17,9	16,0	
imidaclopride	< LQ	< LQ	< LQ	22,9	28,2	21,8	45,8	54,5	55,2	43,2	38,0	30,5	51,1	53,7	54,4	192,2	154,7	125,3	244,9	161,6	212,4	
isoproturon	< LQ	0,1	< LQ	0,3	0,3	0,2	0,6	0,5	0,4	1,4	1,4	1,3	1,3	1,6	1,6	2,8	2,4	2,6	8,1	7,5	8,8	
linuron	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1,6	2,7	2,1	2,6	2,9	1,9	4,2	2,6	3,3	11,1	6,9	8,2	24,5	16,6	19,9	
métolachlore ESA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
métolachlore OA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
métolachlore OA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
ométhoate	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
propiconazole	< LQ	< LQ	< LQ	8,0	7,3	6,8	9,7	10,7	8,2	22,1	17,4	15,8	17,7	13,3	15,0	20,1	24,6	16,1	24,8	24,8	29,1	
simazine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,5	2,0	5,7	4,2	3,6	8,5	9,2	10,0	
spiroxamine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
terbutryne	< LQ	< LQ	< LQ	13,4	16,4	15,0	24,6	26,4	29,2	40,9	38,9	33,0	40,9	44,7	42,0	105,5	105,0	90,8	132,8	135,1	167,6	
terbutylazine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,6	< LQ	0,5	1,1	1,2	0,9	1,2	1,0	1,3	3,7	2,3	3,5	3,9	3,6	5,7	
terbutylazine déséthyle	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1,4	1,1	1,0	1,3	1,8	1,5	3,1	3,8	2,9	3,1	3,0	3,3	
trifloxystrobine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
abacavir	< LQ	< LQ	< LQ	101	119	107	242	260	270	254	262	213	300	320	310	916	802	820	1250	1285	1298	
carbamazépine	< LQ	< LQ	< LQ	273	324	288	633	715	600	614	625	536	691	776	676	2074	2033	1701	3170	2984	3119	
oxazépam	< LQ	< LQ	< LQ	285	363	294	667	681	671	642	738	549	773	835	774	2042	1959	1960	3064	3531	3185	
paracétamol	< LQ	< LQ	< LQ	54951	58361	55306	68933	83636	89341	53491	55866	51997	62899	64771	64040	22927	25314	38651	11047	12357	9546	
sotalol	< LQ	< LQ	< LQ	600	614	558	1169	1479	1240	1157	1263	1050	1257	1497	1239	3553	3290	3510	4257	4305	4519	
<b>Caféine 13C</b>	<b>7670</b>	<b>7876</b>	<b>7938</b>	<b>9422</b>	<b>10072</b>	<b>10319</b>	<b>10910</b>	<b>12035</b>	<b>12202</b>	<b>9656</b>	<b>10386</b>	<b>10059</b>	<b>10422</b>	<b>10552</b>	<b>10265</b>	<b>7232</b>	<b>8901</b>	<b>9582</b>	<b>3688</b>	<b>4201</b>	<b>2742</b>	
<b>DIA d5</b>	<b>6583</b>	<b>6805</b>	<b>6549</b>	<b>5131</b>	<b>5753</b>	<b>5760</b>	<b>4541</b>	<b>4816</b>	<b>5032</b>	<b>4557</b>	<b>4803</b>	<b>5058</b>	<b>4747</b>	<b>4410</b>	<b>4812</b>	<b>2212</b>	<b>2506</b>	<b>2789</b>	<b>1822</b>	<b>1507</b>	<b>1954</b>	
<b>Isoproturon d6</b>	<b>1224</b>	<b>1295</b>	<b>1281</b>	<b>697</b>	<b>680</b>	<b>818</b>	<b>547</b>	<b>566</b>	<b>559</b>	<b>608</b>	<b>552</b>	<b>613</b>	<b>570</b>	<b>468</b>	<b>517</b>	<b>372</b>	<b>338</b>	<b>428</b>	<b>360</b>	<b>513</b>	<b>251</b>	
<b>Salbutamol d3</b>	<b>3478</b>	<b>3502</b>	<b>3707</b>	<b>5600</b>	<b>6028</b>	<b>5832</b>	<b>5246</b>	<b>6538</b>	<b>6680</b>	<b>6132</b>	<b>6394</b>	<b>6458</b>	<b>6284</b>	<b>6224</b>	<b>6387</b>	<b>3875</b>	<b>5141</b>	<b>5775</b>	<b>2791</b>	<b>2414</b>	<b>1813</b>	

**Annexe 33. Concentrations dissoutes des milieux d'expositions de la calibration en laboratoire testant l'impact des membranes sur les cinétiques d'accumulation des POCIS (ng.L<sup>-1</sup>)**

	Membranes	T0	T2	T4	T4 bis	T6	T7	T9	T11	T12	T14	T15
acétochlore	PES 0,1	389	496	576	539	655	595	704	527	656	544	639
	PC 0,1	501	441	388	401	387	474	444	557	469	699	357
	Nylon 0,1	394	532	810	501	549	474	725	397	462	540	495
	Nylon 30	432	614	613	342	419	588	527	528	669	403	500
acétochlore ESA	PES 0,1	661	1155	814	1131	1027	739	797	727	923	828	670
	PC 0,1	822	822	768	439	1156	762	735	682	876	1018	862
	Nylon 0,1	825	772	895	648	766	732	768	851	796	649	825
	Nylon 30	633	1038	804	594	662	831	871	1025	758	757	710
acétochlore OA	PES 0,1	785	955	783	1056	931	812	731	1004	1049	845	1114
	PC 0,1	720	920	597	509	793	874	700	784	983	1139	1380
	Nylon 0,1	829	896	846	785	731	562	1008	705	848	624	932
	Nylon 30	765	792	748	611	767	995	941	948	755	858	920
atrazine	PES 0,1	810	670	728	777	941	847	775	742	839	766	721
	PC 0,1	691	580	540	774	669	762	655	818	703	899	660
	Nylon 0,1	821	777	841	803	723	763	859	705	739	595	865
	Nylon 30	953	468	876	645	841	825	674	895	743	878	755
hydroxyatrazine	PES 0,1	528	248	241	299	299	417	326	341	323	325	314
	PC 0,1	468	379	492	491	397	310	270	332	325	360	361
	Nylon 0,1	514	326	251	316	262	350	602	497	354	238	412
	Nylon 30	618	491	484	458	427	408	332	361	414	431	345
azoxystrobine	PES 0,1	720	760	709	698	657	489	579	595	638	593	636
	PC 0,1	800	472	488	388	545	470	524	598	546	529	636
	Nylon 0,1	733	681	768	715	794	667	706	653	674	659	768
	Nylon 30	774	499	637	622	708	623	637	819	738	729	702
carbendazime	PES 0,1	635	733	719	844	851	791	735	688	792	833	690
	PC 0,1	723	567	608	658	683	717	642	667	822	823	741
	Nylon 0,1	754	765	673	824	639	724	698	658	700	594	667
	Nylon 30	862	624	804	699	903	794	719	794	808	895	745
diuron	PES 0,1	791	659	576	899	686	409	930	714	419	617	593
	PC 0,1	748	639	550	690	745	734	666	530	631	893	901
	Nylon 0,1	882	699	882	1007	819	824	683	594	728	557	797
	Nylon 30	797	639	959	745	515	522	880	674	722	845	867
hydroxysimazine	PES 0,1	661	414	575	656	641	684	569	482	556	639	653
	PC 0,1	550	509	575	567	566	581	550	619	672	659	635
	Nylon 0,1	615	508	529	537	516	662	640	543	528	436	536
	Nylon 30	686	578	635	537	633	580	672	606	618	780	729
irgarol	PES 0,1	759	958	908	978	958	648	769	702	790	688	781
	PC 0,1	812	560	598	534	680	597	627	719	690	774	883
	Nylon 0,1	796	804	869	821	887	763	842	711	767	778	810
	Nylon 30	801	539	731	642	782	767	795	951	859	847	846
métolachlore	PES 0,1	802	809	806	821	831	654	796	776	923	773	733
	PC 0,1	708	583	557	556	777	605	566	713	591	759	726
	Nylon 0,1	782	782	809	809	856	826	838	688	725	697	677
	Nylon 30	749	560	705	603	722	627	729	838	745	801	749
métolachlore ESA	PES 0,1	760	1111	792	1183	836	361	1422	863	1273	563	972
	PC 0,1	967	981	794	695	1539	1294	622	1024	1549	697	981
	Nylon 0,1	843	524	651	662	667	1215	1206	897	951	1099	458
	Nylon 30	1105	508	1740	562	1026	637	2218	891	595	1466	1357
métolachlore OA	PES 0,1	942	1058	1062	1190	1061	925	1060	1113	1300	1215	1042
	PC 0,1	1068	937	1110	981	1323	938	953	1155	1080	1397	1109
	Nylon 0,1	887	849	904	782	960	948	999	744	698	882	741
	Nylon 30	953	1009	1130	983	1084	992	1082	1165	1114	1110	1191
propiconazole	PES 0,1	670	873	844	702	965	472	966	708	727	782	657
	PC 0,1	745	526	521	549	525	588	490	540	475	640	801
	Nylon 0,1	881	776	928	895	845	912	855	644	816	686	808
	Nylon 30	731	454	746	749	614	593	882	906	658	1040	671
simazine	PES 0,1	1070	1200	1051	1097	1079	653	1172	524	1119	840	859
	PC 0,1	998	1032	901	758	960	969	786	761	1217	1163	1199
	Nylon 0,1	1009	1067	1129	669	916	787	875	851	876	704	1228
	Nylon 30	1075	708	897	764	972	990	930	1095	672	893	957
thiaméthoxame	PES 0,1	802	850	705	777	906	780	887	854	1028	761	894
	PC 0,1	772	517	764	689	705	868	745	853	888	810	856
	Nylon 0,1	818	799	926	775	666	765	723	658	681	870	704
	Nylon 30	960	730	940	740	939	823	808	962	912	865	944
abacavir	PES 0,1	705	744	737	841	840	893	856	933	789	845	752
	PC 0,1	885	782	793	582	915	600	855	769	870	1010	753
	Nylon 0,1	864	798	765	700	788	666	675	821	709	705	625
	Nylon 30	796	845	838	693	750	703	934	1014	827	1096	724
acébutolol	PES 0,1	826	916	796	825	893	960	585	830	801	1193	667
	PC 0,1	850	710	732	645	1024	716	763	890	716	849	637
	Nylon 0,1	899	643	761	651	720	725	644	837	770	691	684
	Nylon 30	1046	518	1050	846	907	627	627	933	829	907	651

	Membranes	T0	T2	T4	T4 bis	T6	T7	T9	T11	T12	T14	T15
acide fénofibrique	PES 0,1	962	683	861	833	910	1011	926	957	854	1006	919
	PC 0,1	833	898	727	880	818	844	880	988	670	793	901
	Nylon 0,1	833	898	727	880	818	844	880	988	670	793	901
	Nylon 30	958	536	835	759	957	849	880	930	1130	811	1011
alprazolam	PES 0,1	837	850	630	791	859	505	755	642	610	1086	899
	PC 0,1	772	919	677	551	936	340	873	743	781	525	941
	Nylon 0,1	618	809	529	579	641	653	863	553	695	817	546
	Nylon 30	802	458	617	732	477	786	509	671	860	894	794
amitriptyline	PES 0,1	215	189	330	443	356	400	521	460	639	521	567
	PC 0,1	298	112	187	169	505	311	266	437	313	557	353
	Nylon 0,1	233	226	230	295	378	291	410	429	518	382	619
	Nylon 30	202	207	319	342	498	325	718	581	660	445	558
aténolol	PES 0,1	711	1119	731	877	1005	1035	646	913	896	1198	795
	PC 0,1	753	635	922	1034	1212	965	945	1128	1048	1097	696
	Nylon 0,1	582	750	972	821	714	1035	880	730	744	745	961
	Nylon 30	931	738	1239	831	830	796	1003	941	842	1050	854
atorvastatine	PES 0,1	1451	1331	2311	3691	2009	2023	1567	3301	1722	1763	1830
	PC 0,1	864	5037	2217	1803	1428	1150	2903	2890	1918	2793	1537
	Nylon 0,1	864	5037	2217	1803	1428	1150	2903	2890	1918	2793	1537
	Nylon 30	2166	1451	2396	3108	3465	3302	1794	2686	3660	2343	2803
bézafibrate	PES 0,1	946	1115	601	712	769	596	1126	793	1411	838	966
	PC 0,1	585	723	708	630	829	1021	791	937	660	705	764
	Nylon 0,1	814	680	654	678	652	723	894	488	633	599	804
	Nylon 30	834	684	853	504	863	905	947	1284	1192	777	995
bisoprolol	PES 0,1	996	1015	900	909	892	1043	761	987	958	1095	742
	PC 0,1	1139	725	743	867	1150	694	671	839	883	728	796
	Nylon 0,1	878	963	895	714	911	784	958	1033	872	766	840
	Nylon 30	1138	811	1017	778	913	786	855	1106	985	895	650
bromazépam	PES 0,1	1439	355	978	592	310	537	757	640	648	757	601
	PC 0,1	943	782	800	694	531	325	359	255	951	797	678
	Nylon 0,1	664	474	997	858	691	438	576	250	704	658	231
	Nylon 30	600	396	395	515	650	488	723	476	1236	475	623
caféine	PES 0,1	8588	6829	9160	9045	9579	8746	9817	11307	9612	11387	6864
	PC 0,1	9046	6892	8523	7126	9114	8336	9853	10800	10397	10230	7975
	Nylon 0,1	12011	7528	7828	7056	7549	6965	8842	8970	10654	6839	6407
	Nylon 30	7218	8093	9483	9823	8165	9024	9588	8344	11124	12586	8561
carbamazépine	PES 0,1	848	693	870	894	642	1084	785	841	723	973	752
	PC 0,1	1126	1076	781	709	874	710	870	636	1079	666	647
	Nylon 0,1	1240	766	778	727	850	689	995	683	844	805	827
	Nylon 30	1180	912	1221	841	716	689	891	985	1001	875	602
cétirizine	PES 0,1	603	751	1002	493	822	646	463	526	873	609	778
	PC 0,1	491	773	687	496	627	582	706	1031	942	562	701
	Nylon 0,1	816	512	775	473	623	802	709	456	526	827	895
	Nylon 30	911	498	694	759	862	434	527	621	608	580	497
clenbutérol	PES 0,1	816	844	701	723	814	862	685	764	707	975	768
	PC 0,1	796	699	817	702	989	628	654	971	794	841	906
	Nylon 0,1	822	625	849	737	666	849	829	947	670	769	732
	Nylon 30	1077	675	957	931	874	618	873	890	757	700	724
clonazépam	PES 0,1	687	469	510	491	763	275	344	729	415	887	599
	PC 0,1	628	544	302	287	500	370	562	510	509	564	559
	Nylon 0,1	514	708	871	483	698	444	429	636	605	634	455
	Nylon 30	875	405	605	498	598	571	777	486	443	497	515
clopidogrel	PES 0,1	459	242	373	322	436	326	453	653	367	565	567
	PC 0,1	357	320	247	237	462	374	318	365	360	441	490
	Nylon 0,1	411	407	562	366	442	485	466	407	542	508	571
	Nylon 30	463	343	500	491	306	370	620	598	663	465	577
diazépam	PES 0,1	1126	559	642	823	643	769	687	843	612	689	554
	PC 0,1	1320	949	628	551	1081	745	797	426	717	662	412
	Nylon 0,1	925	1063	1510	455	877	824	790	697	708	951	798
	Nylon 30	1076	875	591	786	565	542	1137	706	1003	519	563
diclofénac	PES 0,1	796	643	776	951	934	628	745	784	747	811	881
	PC 0,1	877	600	831	698	741	581	727	765	634	840	743
	Nylon 0,1	877	600	831	698	741	581	727	765	634	840	743
	Nylon 30	896	632	717	665	717	731	957	796	931	926	607
disopyramide	PES 0,1	827	502	773	635	830	642	813	872	698	967	827
	PC 0,1	617	766	571	519	916	579	672	794	901	712	647
	Nylon 0,1	805	794	903	563	578	730	677	612	758	684	772
	Nylon 30	929	576	744	799	611	608	979	684	882	599	725
doxépine	PES 0,1	404	326	568	327	479	403	698	692	794	650	441
	PC 0,1	387	495	408	229	534	329	436	466	538	533	444
	Nylon 0,1	408	394	534	394	484	348	677	616	673	520	574
	Nylon 30	494	359	403	566	580	339	710	618	542	626	672

	Membranes	T0	T2	T4	T4 bis	T6	T7	T9	T11	T12	T14	T15
fluoxétine	PES 0,1	220	179	218	406	505	413	406	541	352	538	367
	PC 0,1	244	105	186	249	297	357	260	177	294	199	93
	Nylon 0,1	184	181	285	399	451	546	351	481	510	415	340
	Nylon 30	332	176	193	142	283	223	190	365	614	344	286
gemfibrozile	PES 0,1	747	742	862	716	807	722	718	800	774	818	783
	PC 0,1	700	773	748	681	810	723	650	590	577	659	655
	Nylon 0,1	700	773	748	681	810	723	650	590	577	659	655
	Nylon 30	781	509	686	608	650	647	778	742	913	804	803
ibuprofène	PES 0,1	3782	3226	3415	3272	4021	3309	3409	4208	3459	4615	4179
	PC 0,1	4144	3546	3324	3453	3125	3290	3429	3570	3500	3171	3675
	Nylon 0,1	4144	3546	3324	3453	3125	3290	3429	3570	3500	3171	3675
	Nylon 30	4178	2994	4420	3180	4128	3683	3326	4136	5294	4786	4177
imipramine	PES 0,1	146	123	180	182	196	225	225	279	266	265	193
	PC 0,1	158	142	147	118	245	159	179	229	145	181	165
	Nylon 0,1	128	160	205	146	194	168	176	231	274	222	214
	Nylon 30	201	157	188	188	224	171	243	272	298	252	245
indinavir	PES 0,1	1388	1277	1361	1752	1603	1918	1780	1939	1560	1274	1528
	PC 0,1	1564	871	1197	889	1546	816	1163	1123	1040	1294	1133
	Nylon 0,1	1305	1648	1268	1355	1478	1174	1370	1460	1628	1381	1311
	Nylon 30	1544	1345	1309	1118	1518	1215	1526	1814	1441	1831	1404
kétoprofène	PES 0,1	647	643	688	550	481	681	724	724	795	750	648
	PC 0,1	536	518	506	756	616	653	579	662	601	549	540
	Nylon 0,1	536	518	506	756	616	653	579	662	601	549	540
	Nylon 30	751	613	800	648	720	595	535	1028	897	642	617
lorazépam	PES 0,1	892	358	578	817	740	474	582	646	657	863	666
	PC 0,1	1023	540	524	491	528	115	535	750	673	281	535
	Nylon 0,1	571	621	821	535	806	387	467	566	632	638	354
	Nylon 30	1194	398	831	748	519	551	958	465	943	707	688
losartan	PES 0,1	662	431	628	681	881	751	571	659	609	896	824
	PC 0,1	671	1025	473	434	583	438	742	773	627	504	585
	Nylon 0,1	745	808	980	536	743	716	608	594	868	625	918
	Nylon 30	868	653	795	763	495	675	1002	739	831	628	841
méprobamate	PES 0,1	3886	4065	4486	3395	4141	3724	2890	3241	4407	4390	3042
	PC 0,1	3177	2582	3903	3438	2271	3107	3001	3371	3843	4360	3790
	Nylon 0,1	2702	3192	4029	3425	3119	3379	3937	3183	3043	2663	4309
	Nylon 30	4060	3166	3481	4094	3098	2699	4517	3041	3700	5637	3113
métoprolol	PES 0,1	925	914	820	851	833	911	628	725	955	1007	670
	PC 0,1	849	747	823	812	1296	737	817	1232	720	833	843
	Nylon 0,1	854	833	1225	1027	801	802	843	692	893	916	604
	Nylon 30	858	773	1104	1010	743	965	819	818	734	1226	867
naproxène	PES 0,1	718	873	1616	928	1091	925	928	965	1464	1289	1299
	PC 0,1	1009	1020	1006	785	907	1002	1010	1172	969	986	744
	Nylon 0,1	1009	1020	1006	785	907	1002	1010	1172	969	986	744
	Nylon 30	1141	1126	1377	829	1044	727	1127	1398	2088	1353	980
nelfinavir	PES 0,1	161	58	115	633	747	437	528	311	267	444	557
	PC 0,1	153	0	102	202	598	377	416	406	441	441	266
	Nylon 0,1	0	115	275	502	507	558	441	688	609	47	171
	Nylon 30	232	107	150	652	701	632	828	538	577	362	641
névirapine	PES 0,1	762	658	1036	707	787	869	846	860	650	809	702
	PC 0,1	841	585	570	688	748	663	695	1024	682	997	742
	Nylon 0,1	836	798	929	483	600	654	778	628	1015	890	657
	Nylon 30	1075	664	735	535	779	707	796	878	980	967	719
nordiazépam	PES 0,1	659	778	901	1228	1031	957	634	1171	592	914	1041
	PC 0,1	941	525	705	449	705	571	659	397	693	878	440
	Nylon 0,1	555	886	1010	894	548	739	824	854	727	841	758
	Nylon 30	1135	768	982	832	603	1172	895	1073	852	858	641
oxazépam	PES 0,1	802	775	890	653	627	527	762	1032	947	925	560
	PC 0,1	879	616	748	401	807	861	605	837	1076	783	935
	Nylon 0,1	936	829	792	687	622	813	761	801	678	685	840
	Nylon 30	1057	725	723	660	728	347	788	652	1015	993	586
paracétamol	PES 0,1	7843	8650	9424	9197	10437	9328	9296	10358	10788	10550	9009
	PC 0,1	7907	8609	10041	9131	10346	9390	10341	11200	10869	10638	11394
	Nylon 0,1	8211	9089	9377	7788	8176	8318	8383	9515	9360	8375	8247
	Nylon 30	6064	8617	10088	7880	10414	8876	10219	10271	12001	12251	9446
primidone	PES 0,1	4442	4691	5729	4081	4167	5290	3766	6337	5788	5068	4997
	PC 0,1	4757	5947	4509	3758	5891	5982	3926	6002	5592	5735	5510
	Nylon 0,1	4439	4863	6236	4509	4232	4170	3800	4879	5130	5477	5101
	Nylon 30	4501	4850	7704	4139	4919	5005	5392	5414	5368	5581	3867
propranolol	PES 0,1	1817	1763	1679	1408	1917	2156	1380	1701	1579	1814	1613
	PC 0,1	2011	1100	1350	1445	2304	1123	1382	1802	1052	1544	1250
	Nylon 0,1	1760	1371	1588	1525	1539	1619	1828	1923	1587	1706	1422
	Nylon 30	2026	1631	1975	1675	2008	1143	1475	1892	1948	1899	1273

	Membranes	T0	T2	T4	T4 bis	T6	T7	T9	T11	T12	T14	T15
ranitidine	PES 0,1	757	561	960	628	660	530	594	719	466	1111	630
	PC 0,1	607	547	386	428	523	483	871	659	665	801	662
	Nylon 0,1	868	575	890	371	576	562	610	617	697	679	674
	Nylon 30	641	605	905	847	480	544	893	693	693	798	795
ritonavir	PES 0,1	809	530	516	2392	1911	1923	1470	1120	685	995	1401
	PC 0,1	824	550	733	1304	1954	1308	1142	913	1046	906	842
	Nylon 0,1	358	749	679	1979	2226	2188	2190	1547	2013	743	1130
	Nylon 30	1504	427	1057	1964	2165	2277	2372	1792	1524	1543	1980
salbutamol	PES 0,1	639	658	948	755	1111	836	938	1160	805	1261	1009
	PC 0,1	893	1019	790	796	1111	809	1003	1181	1020	1171	1045
	Nylon 0,1	786	857	1141	745	815	796	816	717	953	872	928
	Nylon 30	609	803	904	905	745	878	1371	971	1155	927	947
saquinavir	PES 0,1	481	407	429	2901	2825	1261	1520	944	699	404	2274
	PC 0,1	426	370	268	987	1843	993	1153	1472	772	684	482
	Nylon 0,1	0	366	972	1612	1286	1561	1308	1531	1957	0	362
	Nylon 30	1037	113	447	2022	2026	3749	2781	982	880	1255	2699
sildénafil	PES 0,1	891	770	846	987	679	647	736	1098	1098	722	676
	PC 0,1	464	548	514	548	544	521	367	655	547	440	478
	Nylon 0,1	761	898	726	772	841	525	708	884	560	705	963
	Nylon 30	752	864	584	707	795	642	790	870	779	1071	1143
sotalol	PES 0,1	2774	3456	3376	3311	3290	3772	2511	3151	3107	4016	3057
	PC 0,1	3704	2992	3747	3519	4712	3080	3092	4157	3657	4230	3459
	Nylon 0,1	2777	2434	3167	2545	3076	2899	3242	2936	2970	3059	3139
	Nylon 30	3639	3017	4315	3105	3764	2875	3054	3998	3730	4252	3187
terbutaline	PES 0,1	600	572	602	716	869	670	873	865	597	1177	722
	PC 0,1	452	821	643	544	874	797	777	940	907	1004	880
	Nylon 0,1	614	710	613	508	605	669	660	636	804	630	760
	Nylon 30	634	655	864	694	578	764	1157	733	923	790	970
théophylline	PES 0,1	3771	3356	3806	4135	4158	3743	4148	4627	4284	4597	3294
	PC 0,1	3734	3027	3828	3398	3891	3593	4280	4332	4264	4702	3442
	Nylon 0,1	4402	3216	3427	2859	3295	2619	3326	3809	4132	2748	2652
	Nylon 30	3155	4292	4496	3723	3790	4252	3971	3405	4433	5921	3765
timolol	PES 0,1	808	919	691	652	717	984	581	776	632	1036	648
	PC 0,1	858	641	816	805	905	648	682	926	880	774	842
	Nylon 0,1	609	652	864	805	769	823	870	739	701	791	813
	Nylon 30	942	823	937	797	811	684	966	872	912	813	616
zidovudine	PES 0,1	4203	4626	6007	7221	4948	3813	4342	7088	7126	4557	4565
	PC 0,1	3879	5470	6613	4472	6163	5201	5995	4284	4513	4018	5501
	Nylon 0,1	3879	5470	6613	4472	6163	5201	5995	4284	4513	4018	5501
	Nylon 30	7537	5888	4152	4143	6558	5206	6107	7175	7200	5250	6019

**Annexe 34. Concentrations accumulées dans les échantillonneurs passifs dans le cadre de la calibration en laboratoire testant l'impact des membranes sur les cinétiques d'accumulation (ng.L<sup>-1</sup>)**

		T0-1	T0-2	T0-3	T0-4	T0-5	T1-1	T1-2	T1-3	T3-1	T3-2	T3-3	T6-1	T6-2	T6-3	T8-1	T8-2	T8-3	T12-1	T12-2	T12-3	T15-1	T15-2	T15-3
acétochlore	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	637	848	777	2889	3344	2572	5179	6447	5660	9212	7171	8345	9534	8601	11569	15419	15259	10729
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	965	860	960	2939	2747	2996	3895	5897	5865	7689	-	9397	19405	13087	9785	14374	13971	26799
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	589	627	543	1451	1224	1412	2681	2863	2800	5543	5163	4040	5475	5177	6137	5333	6111	6933
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4761	3918	4810	9697	10689	9082	10921	11280	7295	13513	15430	19187	14564	15605	14934	12946	12671	27696
acétochlore ESA	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	755	1012	874	3179	3800	3160	5433	7247	6078	9427	6895	8308	8732	8898	12290	16016	15028	10263
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1128	885	1074	3336	2953	3261	4465	5754	5553	8075	-	9058	18994	13103	9322	14081	13059	26182
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	566	687	537	1716	1308	1526	2813	2990	3141	5850	5875	3744	5346	4858	6549	5447	6145	7097
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4868	4234	5007	9917	10879	9765	12017	11476	7396	13646	15112	21960	14967	15380	14556	12559	12806	25901
acétochlore OA	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	814	1077	1027	3057	2844	2527	3553	3560	4022	6612	4383	5247	5402	5463	6518	7308	5661	5294
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1265	1100	1282	4032	3645	3874	3893	5034	4988	6541	-	7222	7746	8388	7501	8378	7914	7544
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	517	577	490	1079	1144	2112	1902	2197	3941	3836	2698	4231	3598	4226	3648	3907	4106	
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3841	3047	4140	5018	4002	3854	5852	4988	2528	6031	6930	9218	3676	4194	4467	4817	4143	5498
atrazine	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1223	1560	1429	4638	5264	4162	7431	9134	8264	13970	9808	12079	13206	12258	16396	21589	21027	14643
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1748	1483	1660	4625	4476	5090	6311	9268	8877	11522	-	13777	25823	19350	15946	22042	20934	40349
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	921	907	837	2214	1821	2057	3816	4068	4088	7509	7491	5439	6870	6642	8742	7436	8904	9614
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6730	5937	7162	13572	14579	12214	14701	15412	8835	18367	21251	28075	16841	18896	18661	15165	13274	34283
hydroxyatrazine	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	405	568	530	1580	1582	1180	2038	2274	2418	3575	2396	2568	3004	3106	3578	4603	3590	3133
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	615	546	632	1714	1629	1876	2691	3702	3747	3510	-	4223	6565	6154	5525	6660	5943	6986
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	393	444	344	654	567	634	1682	1555	1655	2230	2020	1588	2825	2630	2741	2461	2800	2974
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2384	1893	2510	3317	2884	2405	4272	4261	2298	3598	4740	5857	3458	3960	3961	3717	3025	6026
azoxystrobine	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	11	11	11	687	684	442	3089	3806	3517	6695	7187	5631	9529	7051	18918	14685	11647	7834
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1257	1020	1288	3434	3578	3961	4747	7139	6615	11327	-	13619	23495	12475	10067	13197	11884	25235
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	886	916	859	2028	1655	2053	3885	4107	4152	7392	7042	4821	7079	8850	11086	6426	7015	7841
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	7535	6259	7590	13424	14613	13286	15424	16963	11568	19069	21713	25542	19762	20856	19388	17274	17283	33709
carbendazime	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1230	1620	1482	4736	5198	3758	6261	7353	7044	12564	8265	9390	9651	9312	12337	15056	12517	9804
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1732	1441	1654	4830	4606	5247	6239	8828	8606	10900	-	12877	20138	18156	14312	20622	18186	29147
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	964	1012	863	2077	1777	2006	3600	3788	3731	7338	6775	4914	6502	5888	7263	6533	7462	8029
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6239	5495	6760	10762	10255	8097	9474	10741	6205	13214	16624	21572	10081	12044	11169	10925	8712	20504
diuron	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	268	379	337	2050	2335	1633	4283	5205	4744	8086	7357	6717	8035	7489	10401	14425	14036	9527
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1560	1321	1566	4387	4057	4786	6063	8523	8339	11218	-	13159	25462	18719	14062	20072	19294	39568
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	872	995	790	2252	1764	2035	4100	4243	4287	8010	7545	5486	7499	6978	9261	7666	8761	10357
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6442	5663	6738	13291	14199	12498	14639	15339	9067	17595	21275	27255	18385	19461	19255	15916	14673	35401
hydroxysimazine	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	426	606	536	1747	1491	1329	1762	1759	1950	2913	2283	2309	2399	2450	2621	2894	2476	2392
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	738	682	803	2174	2045	2268	2129	2498	2511	2989	-	3217	2987	3157	3468	3212	2907	2666
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	396	452	394	898	744	842	1632	1351	1565	2040	1752	1609	2197	2207	2175	2064	2264	2308
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2035	1467	1995	2694	2002	2241	2300	2294	1552	2590	2857	3233	2091	2341	2617	2466	2179	2574
irgarol	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	440	599	521	2257	2538	1910	6039	7404	6634	9006	7681	7955	10842	9723	13195	17083	16337	11551
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1248	1050	1215	3090	2996	3393	5007	7191	6879	9114	-	10446	24814	15250	11521	16322	15868	32617
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	799	846	747	2019	1660	1867	3786	4000	4024	7404	7204	5161	7369	6712	8776	7268	8256	9535
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5617	4799	5832	12977	14512	12336	15143	15315	10041	16173	18480	23537	18783	19993	18816	17328	17431	34500
métolachlore	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1009	1300	1193	4254	4835	3788	7454	9117	7955	13200	9564	11661	13324	12167	16441	21619	20930	14561
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1349	1108	1293	3716	3574	4046	5266	7720	7359	9962	-	11772	24533	16540	12267	17954	17439	35879
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	727	773	691	1964	1620	1885	3577	3871	3819	7328	7217	5120	7073	6430	8693	7203	8068	9328
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5974	5264	6284	12907	14103	11917	14972	15118	9696	17809	20683	26229	19288	20410	19984	17175	16869	35713
métolachlore ESA	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	836	1051	1059	3343	4065	2851	4945	5466	4540	8387	6036	6827	8200	6415	10662	13377	10705	7318
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1181	982	1189	3435	3420	3722	4659	6695	5790	8765	-	9604	17704	14047	11010	16214	15440	25439
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	480	582	435	1373	1144	1026	2604	2201	2655	4616	4195	3192	4911	4093	5129	5310	5318	6650
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4526	3965	5167	7222	8127	5740	7994	8284	3834	9343	12952	16385	7591</					

## Annexes

		T0-1	T0-2	T0-3	T0-4	T0-5	T1-1	T1-2	T1-3	T3-1	T3-2	T3-3	T6-1	T6-2	T6-3	T8-1	T8-2	T8-3	T12-1	T12-2	T12-3	T15-1	T15-2	T15-3
métolachlore OA	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	861	1219	1103	3266	3259	2524	3916	4138	4472	7679	5080	5877	6250	6638	7226	8988	6960	6529
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1244	1118	1335	4040	3868	4245	4376	5768	5923	7560	-	8550	11353	11492	9534	11913	11136	11676
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	529	552	487	1333	1143	1271	2287	2111	2433	4456	3681	3180	4410	4049	4599	4556	4720	5205
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4553	3592	5070	6149	5444	4787	7199	6261	3052	7009	9230	11088	4904	5596	5627	5837	5014	8409
propiconazole	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	326	407	398	3223	3407	2462	6637	8122	7190	13353	11340	11176	15261	11628	31668	22008	16665	12375
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1657	1316	1646	4322	4458	4879	5962	8807	8167	13622	-	16559	26854	15458	12216	16349	15028	31148
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1165	1187	1082	2645	2201	2502	4412	4729	4934	8922	8373	5720	8489	10060	12957	7443	8275	9242
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	8533	7155	8685	15923	17725	15026	16396	18254	12845	21280	24605	28752	21138	21823	20877	19038	18465	36172
simazine	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1491	2015	1826	5663	6347	5027	8310	9860	8913	15984	12054	12942	13721	12754	17671	20537	18900	12867
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2064	682	2006	5933	5492	6180	7626	11168	10990	14185	-	16495	29751	22581	16678	23041	21607	42452
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	987	928	894	2488	2021	2353	4316	4793	4441	9029	9260	5964	7519	7419	9212	7323	8554	10199
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	8417	7640	8846	15401	16297	13251	15289	16131	8557	19558	23736	30074	14833	18568	16568	14770	11689	32205
thiaméthoxame	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1161	1541	1402	4481	4786	3571	5770	6657	6255	11841	7633	8771	9231	8667	10576	13693	12301	9609
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1538	1433	1688	5146	4703	5327	5891	8487	8597	10764	-	12576	19749	17872	13484	19855	18046	25313
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	697	729	643	1841	1474	1667	3111	3005	3285	6242	6117	4477	6106	5507	6215	6190	6719	7470
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5423	4562	5940	8518	8340	6661	9294	8353	4706	10804	14277	18262	7835	9625	8609	9703	7235	15702
abacavir	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1032	1330	1189	3883	4592	3457	5845	7042	6444	11393	8077	11197	10625	9915	13483	14942	14128	10726
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1540	1099	1389	4148	3701	4287	5170	7290	7917	9967	-	11106	20530	16130	12072	19636	18057	32389
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	610	649	598	1468	1236	1348	2697	2695	2832	5921	5557	4207	5635	5030	6369	5665	6426	6632
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6101	4976	6427	9800	10532	7884	9748	9895	4918	12133	17694	22346	10367	12214	11233	9725	9209	23177
acébutolol	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	982	1206	1114	4078	4438	3298	5951	8107	6251	10603	6937	8265	9942	8376	11563	15464	14590	10058
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1231	917	1141	3452	3508	4088	5159	6223	6488	8534	-	8996	17891	13274	11852	14939	14919	29804
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	540	593	475	1516	1269	1449	2880	3160	2623	4915	5575	3098	4176	4579	6153	4848	5428	4725
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4665	4465	6088	10029	12716	10213	14486	13182	7739	13010	16198	22608	12444	14118	14267	10604	10449	25311
acide fénofibrique	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1075	1199	1107	3387	4219	3349	6302	7692	6196	11261	7740	9386	11806	10154	13998	17769	16817	12204
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1090	822	974	3403	3353	3856	4503	7395	6810	9302	-	10952	19738	16652	11616	17322	16931	34120
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	553	527	492	1261	1079	1204	2816	2996	2821	5316	4799	3929	5306	4729	6643	5698	5654	5985
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4922	4389	5515	10943	11258	9660	12112	11768	6724	15300	17793	24407	13395	16671	14446	11831	12035	28560
alprazolam	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1375	1661	1769	5862	5453	5016	7712	11945	9054	15576	10235	13364	15141	12301	18989	24224	21127	15903
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1604	1391	1587	5619	4706	5177	5685	8808	8371	13103	-	12334	24546	21230	15868	19301	18317	40340
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	783	764	730	1982	1726	2352	3671	4242	3997	8021	6499	4563	7041	7862	9801	7250	7409	7868
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6189	6981	7606	17144	15265	13493	17510	16459	10133	21316	22553	29461	17427	17425	19160	14618	15032	34899
amitriptyline	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	279	453	381	1422	1756	1127	2996	3829	4214	4707	4827	5348	6343	5361	9278	9120	9863	6117
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	859	668	642	1712	1698	2171	2756	3645	4028	5467	-	5865	13303	8103	6241	8039	7892	17322
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	388	388	357	881	921	1138	1787	2479	2504	4316	3898	2977	4130	3815	4293	4210	4547	4708
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3131	2198	4314	8280	8213	6761	6967	8517	5255	10530	9005	12557	11113	10703	9082	9678	8901	14253
aténolol	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	592	1008	820	2852	2803	2141	3287	3193	3453	5117	3694	4568	4376	4148	4929	7227	5472	4545
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1064	905	1070	3831	2802	3685	3735	4480	4862	5015	-	5307	8398	10381	8023	8834	7904	10349
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	426	415	331	1198	859	1015	1890	1557	1964	3354	2425	2179	3523	3346	3578	3991	3006	2933
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3225	2564	4073	5078	4869	4381	5446	4053	2628	4430	6338	7756	3300	4339	3897	3612	3035	6219
atorvastatine	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1123	1459	801	5766	6203	4437	11832	12605	13792	23589	12817	19679	12414	13555	27530	29707	32422	24523
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	166	131	237	5351	5354	6801	5764	8069	8387	16990	-	13278	17467	18592	8240	13807	18892	25078
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1197	851	1104	1029	1254	1428	4129	4270	4637	7396	8167	6105	5178	4842	9074	8150	7095	9390
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	9582	17754	8074	4018	4180	8332	17022	10770	14111	7640	11051	10330	8633	10631	19426	9340	13487	14086
bézafibrate	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	970	1463	1187	4234	4504	4095	6930	8851	7086	11823	8740	11127	11910	12170	13370	16371	15803	11833
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1417	1104	1639	4176	3976	4011	5011	8414	7101	11279	-	11485	20689	17822	12729	20362	17682	33600
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	646	652	535	1558	1154	1613	2852	3156	3005	6174	5122	3564	5194	5184	7914	5960	5764	6597
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6519	6009	7227	12230	13903	10867	13386	12830	6765	14940	17774	26854	14374	15857	13178	10993	9947	33662

## Annexes

		T0-1	T0-2	T0-3	T0-4	T0-5	T1-1	T1-2	T1-3	T3-1	T3-2	T3-3	T6-1	T6-2	T6-3	T8-1	T8-2	T8-3	T12-1	T12-2	T12-3	T15-1	T15-2	T15-3
bisoprolol	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	918	1211	964	3675	4295	3404	5704	7697	7367	9800	6694	9925	11063	8682	11978	17978	16737	12274
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1292	846	1034	3259	3254	3652	4595	6436	5254	8475	-	10504	16758	13715	11205	13075	14700	29606
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	612	640	511	1465	1103	1260	2983	2709	2738	5872	5415	3142	4953	4649	7432	5188	5140	4952
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6137	4304	6150	10464	13828	11236	14037	13032	9733	17200	15148	23567	15972	16098	15380	13383	13459	30443
bromazépam	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1300	1638	1443	4782	4788	3914	5672	7355	6760	13842	8285	13349	13198	10590	16311	17845	16910	12861
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1492	1244	1454	4145	3905	4254	6502	7892	8352	10814	-	12888	24784	20237	12589	21893	19653	40588
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	742	554	620	1953	1548	1566	3178	3737	3649	6125	5900	5095	5881	5431	7661	7366	7600	7354
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5312	4785	6600	12124	13998	11232	12462	11760	7039	16338	18590	27176	14323	15728	15758	13688	12262	30803
caféine	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	10719	14008	13061	39446	27929	28094	38592	48366	43139	73591	49380	51961	64256	59329	68367	72920	67785	57803
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16207	14458	22723	64246	48998	54811	38173	52014	52357	79965	-	70398	80936	91080	90191	70634	64439	65469
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6879	7771	7160	18428	18406	19590	28882	24504	28631	45970	47178	34144	48644	52755	49873	46045	45091	43107
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	31469	29735	36926	58895	36376	43355	49504	38492	31985	58689	72592	73994	39030	38315	43878	51360	41562	58555
carbamazépine	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1318	1843	1698	5237	6668	4573	9094	11055	8354	15545	12530	13806	15177	12732	20578	21383	28092	15677
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1878	1543	1578	4662	4582	5198	6657	11017	10366	12827	-	16122	27570	23234	16303	22707	23816	48188
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	843	974	839	2324	1873	1706	4043	4711	4103	7900	8380	6250	8744	6740	9540	7986	9320	9038
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	7253	6781	7955	13568	16299	11649	13869	15049	7242	19422	24662	28554	17799	19299	20150	15963	14306	36814
cétirizine	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1060	1221	1233	3681	5492	3246	5561	6782	5621	9587	7639	9303	10692	8899	13670	15515	18479	11770
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1208	914	798	2878	2737	3315	4012	6758	5754	9149	-	9826	20640	15018	10017	15037	12983	28752
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	603	541	513	1453	1014	1360	2701	2725	2752	5645	4265	3961	5606	5078	5910	5405	6085	6953
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5411	5456	6088	10881	13483	11161	11769	13048	8153	15481	16614	22168	15175	15773	14408	13883	12551	28961
clenbutérol	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1211	1633	1579	5239	4856	4430	7605	10868	7590	15232	9142	11359	13265	11073	18038	24059	17558	13581
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1525	1191	1941	5824	4668	5645	5356	7719	7874	11704	-	11942	24839	21932	15983	19263	17585	39309
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	667	702	701	1961	1636	2001	3389	3491	3626	6504	7345	4575	5811	7015	8748	6322	7076	7136
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4987	5634	6581	14321	12441	11525	13464	12432	7929	15738	20659	26011	14212	14645	15669	11226	10904	29212
clonazépam	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1130	1479	1462	5042	4551	4087	8100	11689	7101	15342	10777	12544	13465	11768	18017	23371	19357	15138
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1468	1145	1748	4848	4355	5414	5813	8500	8025	10437	-	13191	24574	20299	15247	20317	16418	42967
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	765	1021	716	2046	1748	1906	4429	3757	3563	7728	7494	5135	6269	7383	9775	6511	7981	8699
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5596	6464	6951	16986	14005	11885	16295	13911	9776	18356	26784	26361	17253	17878	16534	16199	16266	37397
clopidogrel	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2	1	4	237	211	163	1731	2277	1827	3225	3981	2626	5097	4128	6221	9261	7078	5634
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1057	797	1244	3107	2461	3235	3478	5418	5314	7716	-	7867	22512	12779	10166	11185	11327	27550
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	638	680	627	1760	1598	1757	2870	2695	2964	6120	6257	4096	5868	6286	7371	5513	5907	5875
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3798	4135	4850	14005	11760	10813	11570	10882	8681	14133	16434	19825	15270	13618	14382	14037	14290	27362
diazépam	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	867	1162	1068	4497	4071	3479	7579	11237	8235	15137	8753	10292	14201	10647	18875	23882	18934	14175
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1521	1122	1812	4767	3882	4555	5238	7728	7311	11443	-	11579	25677	19813	14007	18592	15217	36946
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	889	837	785	2139	1950	2298	4186	3952	4252	7958	8675	4824	7037	7973	10283	8264	7800	8418
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5370	5594	7084	16299	14201	12060	16072	15819	11576	17816	25228	30559	16888	19650	19072	16458	17708	38796
diclofénac	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1196	1370	1340	3984	4878	3572	6631	8726	7238	13244	9674	11520	12553	10784	15540	18818	18965	12724
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1507	1136	1281	4256	4129	4428	5941	8652	7996	11592	-	12872	21283	17938	13271	19682	16691	30378
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	706	801	708	1844	1512	1748	3381	3981	3852	7773	6907	5618	6762	6037	7801	7230	7272	7522
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3571	3169	3766	8788	9602	8368	13476	12915	7268	14754	17638	22603	14027	15516	15131	11729	10922	26295
disopyramide	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1032	1622	1444	5263	4402	4519	7792	9318	8353	13648	9176	11173	13965	10479	18031	22026	17017	11931
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1615	1097	1717	5941	4779	5684	4493	7990	8089	10094	-	11064	25556	22491	14325	19458	14782	35067
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	707	673	586	1627	1728	1914	2914	3097	2984	6458	5609	4377	5308	6474	7705	5944	6094	6836
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5586	5295	6882	14105	13330	12660	13844	12888	7551	15438	21334	23425	15127	13930	15552	11120	9926	29494
doxépine	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	475	565	564	2187	2685	2096	3857	5510	5455	6982	5510	6901	6731	6350	9682	11575	11140	7648
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	958	689	786	2132	2180	2505	3154	4020	4266	6586	-	6861	15131	8748	6930	10226	8976	18875
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	467	464	436	1215	1000	1301	2191	2545	2529	4912	4739	3015	4000	3583	4735	4023	4951	4972
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3958	3108	4448	9202	8789													



Annexes

		T0-1	T0-2	T0-3	T0-4	T0-5	T1-1	T1-2	T1-3	T3-1	T3-2	T3-3	T6-1	T6-2	T6-3	T8-1	T8-2	T8-3	T12-1	T12-2	T12-3	T15-1	T15-2	T15-3
fluoxétine	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	408	460	452	1781	2217	1698	2723	3267	3052	5919	4913	6020	5638	4711	7295	9514	9398	6257
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	501	400	432	1566	1421	1713	1531	2531	2207	4176	-	5543	9760	5005	4063	6480	5679	13817
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	244	235	258	613	632	624	1378	1375	1224	2878	2341	2083	2755	2570	3810	2896	3346	3341
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2544	2235	2620	4723	5024	5122	4696	4577	3202	8226	9205	10737	7960	8612	8303	9936	9006	14430
gemfibrozile	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1142	1385	1305	4193	4834	3818	7065	7909	7089	11948	8148	10345	11890	10156	14767	18902	17719	13010
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1342	1059	1261	3713	3789	4013	5032	7919	7630	10116	-	11656	21290	17639	13139	18518	17383	34198
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	678	702	599	1662	1291	1641	3000	3222	3230	6614	5962	4354	5638	5091	6766	6066	7078	7031
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6331	5588	6788	12192	14932	11473	13136	13812	6929	14993	19435	25101	14748	16306	15562	12597	11025	31237
ibuprofène	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5220	6927	5909	18155	20765	15590	28168	34961	30056	52072	35806	42532	41061	39078	53401	66417	56613	42095
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	7337	6026	7369	22407	21461	23064	27699	42354	39460	49637	-	59301	100423	82989	61119	94558	89324	137411
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3209	3359	2696	7522	6404	7194	13260	14116	14413	27535	24918	20685	26781	21833	28628	26023	30246	28489
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	29111	25465	32430	46409	49600	38669	49309	47175	23796	61743	80172	106426	40801	51941	46503	46277	38817	91916
imipramine	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	569	726	663	2465	2901	2184	4161	5112	5012	7423	6882	8482	7939	6587	11657	11950	13071	8893
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	993	748	854	2227	2298	2820	3468	4604	4741	6767	-	8435	15424	9435	7439	11002	9254	22250
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	495	478	468	1205	1158	1380	2196	2763	2542	5703	4791	3681	4916	4000	4790	4723	5607	5700
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3849	3038	4981	9091	9110	7640	8121	9937	6444	13507	12469	16559	12643	13244	11625	13013	11101	20096
indinavir	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1181	1577	1313	6294	6216	5843	9244	11703	12846	16514	11658	20484	19793	17764	22169	29897	34296	24709
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1838	1271	1574	6101	4078	6134	5506	12453	9069	11964	-	16463	45214	24239	19928	23221	25373	50682
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1154	917	966	2749	3151	3241	4624	7008	5654	10460	16701	8675	13112	10167	14696	10207	9441	14456
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	11215	8343	11629	22539	26453	18187	26043	24681	17258	33931	36994	43866	35094	39296	32298	35260	35630	64509
kétoprofène	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1300	1382	1314	4893	4735	3930	5701	6714	6139	11462	7658	9450	9857	11123	12298	16827	17078	9820
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1418	1259	1762	4537	4266	4574	5636	7856	7960	10429	-	12079	20780	18156	14295	19226	18332	29388
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	660	711	856	2078	1774	2200	3080	2980	3020	6625	4888	3902	6575	6295	7521	7906	7257	6534
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6521	5232	6899	10864	10129	7904	10847	10093	4641	11419	15676	22202	9749	13517	11519	9947	8403	21811
lorazépam	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1087	1582	1334	4771	4371	3429	6351	8937	7236	13921	9100	11915	11561	9857	14333	18824	20226	14422
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1483	989	1548	4070	3032	4012	5546	7830	7052	9396	-	11220	23518	16942	13383	22007	15762	37611
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	656	614	748	2134	1538	1917	3454	4102	3676	6809	6284	4571	6929	5665	6543	7076	8430	8481
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4282	5395	7500	14279	11718	11286	13671	14765	8671	18084	20113	26072	17987	18637	19137	14961	11856	30682
losartan	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	857	1113	1070	4001	3988	3135	6548	8997	7408	12195	8144	9767	11500	9081	15173	18859	15747	12330
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1080	804	1360	3921	3212	3863	3921	5975	5898	9826	-	8160	16277	13048	9547	13867	12164	26487
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	638	657	649	1708	1288	1737	3369	3301	3606	6025	6739	3854	5278	5426	6290	6219	6237	6139
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4839	5200	6434	11366	8748	8700	12146	10816	9198	12732	15398	17470	10574	11354	12218	9831	9082	19468
méprobamate	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4767	6841	5472	19321	20934	16672	24586	29711	30305	50934	31465	40829	42227	37646	54070	64326	56053	40667
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	7111	5351	6413	25073	19890	23439	27127	40096	35999	48442	-	56650	88029	78538	56524	92407	77115	123227
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3205	3138	2910	6699	6588	6886	11922	13093	13366	30636	23825	19875	24898	21715	27391	24561	27666	28773
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	23565	20040	27577	38548	41290	32142	43576	39230	21704	50342	59512	83121	36668	46511	34592	46652	33935	75901
métoprolol	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	957	1251	1078	4418	4562	3262	5821	8014	6108	9665	6686	7909	8538	9160	10759	16702	15249	11266
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1438	1022	1192	3646	3547	3881	5368	6654	6258	8822	-	9703	17979	13712	11558	15490	14671	29295
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	645	652	454	1338	1156	1373	3141	3133	2973	5021	4370	3302	4116	4761	6632	5208	5021	4874
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5207	4411	6515	10393	12408	10006	13318	11985	7736	13326	15355	21363	11520	14348	14104	11463	8859	25783
naproxène	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1137	1556	1296	4145	4416	3225	4940	5873	5815	9983	6581	8077	7379	7250	9466	12597	10478	8421
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1357	1260	1338	4018	3957	4371	5210	7350	7344	9309	-	10902	16984	15259	11687	17888	14708	23841
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	652	629	615	1527	1217	1538	2647	2534	2929	5013	4651	3796	5255	4622	5344	5485	5868	5539
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5503	4396	5717	8073	8484	6512	8506	8048	4025	9493	12275	18438	7359	8776	7982	8748	6382	14547
nelfinavir	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6	8	7	37	39	53	37	165	89	296	1492	214	961	998	1595	3034	2816	2019
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	713	572	839	2044	1586	2410	3268	4648	4813	6319	-	7090	25962	13518	9992	12643	14434	31475
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	182	160	219	444	371	471	2714	2027	2671	2979	2065	2944	6131	5283	6400	5119	6832	6178
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6482	5216	7356	11550	13438	12157	12592	14234	8727	15191								

Annexes

		T0-1	T0-2	T0-3	T0-4	T0-5	T1-1	T1-2	T1-3	T3-1	T3-2	T3-3	T6-1	T6-2	T6-3	T8-1	T8-2	T8-3	T12-1	T12-2	T12-3	T15-1	T15-2	T15-3
névirapine	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1198	1483	1463	4940	5527	4170	7102	9474	8085	13807	8564	11953	12711	11289	15047	20519	19083	14200
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1534	1404	1457	4477	4453	4859	5790	8554	8363	12210	-	13290	22193	20707	14738	20850	20209	41447
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	701	724	700	2038	1574	1639	3394	3488	3904	6629	6632	4744	6508	5578	7852	6909	7809	7397
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6256	5852	6865	12849	14108	12768	11802	12896	7513	16217	18100	26694	14228	16460	15877	13621	10956	29636
nordiazépam	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	820	1205	1205	4283	4258	3430	7883	9151	7332	12485	9282	11555	12655	10543	14850	21188	18496	14346
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1203	1326	1200	3840	3630	4240	5208	7726	7157	8826	-	10605	25114	17588	12366	16135	17739	37369
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	672	796	680	2319	1569	1895	3761	3542	3648	7006	7811	4456	6300	6479	8670	7293	7909	7694
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5206	5809	6323	13366	12969	12141	14943	13293	9313	15952	23515	25173	16316	18746	18691	15838	17680	37175
oxazépam	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1315	1685	1479	4529	5056	4081	8359	10383	7598	15531	10330	12438	13926	12448	17912	21900	20564	16600
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1594	1062	1713	4942	3946	4459	5745	9048	8465	10788	-	13507	24113	21145	15682	21303	20457	43928
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	818	772	735	2067	1712	1934	4065	3940	3804	7357	7716	5203	6861	7444	7704	7426	7801	7575
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5509	5781	6655	14560	14088	12293	15737	14586	9095	18363	23004	28079	17439	18906	19419	16132	14894	38552
paracétamol	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3833	5706	4633	10874	8910	9586	10193	9338	9538	10867	10737	10660	9738	11068	10260	8711	10482	8912
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6670	5880	7351	12774	12136	12875	9244	9861	8972	12069	-	11832	10780	11942	11780	10206	9644	10271
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3423	3719	3974	8237	7709	7469	8514	8600	8940	9102	8897	9094	8726	10113	9025	8007	8697	7260
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	7962	6863	8192	11627	8983	9836	8298	6498	7821	9391	9754	8917	8448	9552	8771	11082	8108	9975
pravastatine	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	821	1807	701	4815	5536	2982	8080	12790	14486	20797	11433	19308	11203	9330	26148	33282	34942	21625
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1375	1191	1736	4942	4155	5942	10385	11965	12284	19625	-	20093	46150	33472	21763	13920	18622	23955
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	779	686	670	1252	1511	1440	3318	4138	4265	7727	5375	5042	3782	3338	6343	7274	4280	9089
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	22330	36742	17925	44635	85884	88615	48013	85319	11989	40741	39226	54468	30720	35741	52072	34481	19970	52103
primidone	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6934	8254	8210	25744	23966	17852	26985	34935	29931	62679	33915	38931	42937	42275	49824	57954	49910	46054
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	7750	7563	10481	27945	26013	28170	33432	43196	41790	62065	-	69112	83240	77396	61338	93391	71974	91784
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4868	4479	3408	8836	7365	8627	18087	16761	16178	30451	33258	21235	33145	31519	29809	30389	30954	33456
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	26994	21252	26504	40185	34555	31238	45723	40265	23405	50482	61041	86462	32929	41463	38650	47436	32941	67992
propranolol	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2221	2783	2529	9000	9829	7880	16709	20225	15556	25761	19049	22792	25505	23490	26832	38984	40259	24806
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2789	1833	2294	7688	6726	7447	9612	13994	14836	16872	-	18588	46709	27031	23260	32396	28309	68226
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1597	1731	1252	4084	2743	3464	8331	8542	9028	12238	15536	9276	13319	12043	17023	14438	15039	14893
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	10956	9504	11976	23752	26302	24842	34638	34658	21107	30962	39905	46365	34938	36235	40111	31139	29986	60122
ranitidine	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	661	800	851	2359	2300	2000	3369	5361	3832	5615	3708	4419	4877	3650	5394	7415	6975	4981
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	590	438	578	3137	2201	2586	1430	2260	2430	4215	-	4488	6273	7384	4479	6724	5651	11473
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	360	325	301	727	622	781	1340	1398	1373	2345	2169	1418	2069	1862	2232	2405	2256	2003
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2419	2830	3621	4651	3479	3582	2411	1837	1796	4233	5905	5690	1777	2176	1953	1899	1293	3224
ritonavir	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	26	54	23	224	240	223	919	1345	954	2918	10397	2425	9704	8968	10432	20442	22074	15265
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3335	2527	3841	8954	9083	11714	17954	21257	24367	30904	-	31886	107291	53813	40639	58975	58506	127881
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3023	3563	3748	7363	6286	5917	16877	15565	18297	24463	19714	21340	32817	30430	32954	28890	34808	33274
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	30921	27511	32970	57959	65970	55110	72704	79906	52381	72897	88252	128411	105093	108146	98286	111322	105339	185019
salbutamol	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	569	842	768	2550	1750	1721	2296	2756	2428	4544	2989	3332	4308	3702	4528	4768	4020	3636
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1079	975	1429	4665	3320	3522	2307	3134	3262	4746	-	4258	5102	6708	6038	4488	4051	4372
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	409	460	419	1199	1149	1097	1737	1405	1773	2830	2579	2050	2949	3632	3221	2920	2680	2503
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2079	1988	2512	3779	2429	2772	2648	1909	1733	3373	4119	4264	2106	2433	2690	2356	2253	3063
saquinavir	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	45	92	44	201	193	40	1259	2035	706	3559	8815	3180	13410	14797	20256	30690	32160	24443
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2956	1924	3068	7519	5750	9064	11942	17250	15311	24875	-	23249	131579	61986	43894	58461	63868	142160
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2693	3159	3569	3417	2594	2567	17536	12078	16242	14662	6760	16384	37473	31494	36314	28770	32403	28828
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	30303	25101	34082	44220	52892	50193	58639	77752	37056	66499	80782	102799	114049	110393	111452	104004	99636	185319
sildénafil	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	183	251	216	2046	2530	1641	4494	5928	6238	9743	6762	7744	10084	9807	11347	14906	14749	10670
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1138	728	806	2331	2722	3000	4002	5034	5329	7111	-	8543	19661	12020	8529	12468	11966	27705
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	618	644	633	1523	1366	1672	3191	3699	2734	5505	5954	3624	6822	5152	7130	5636	6874	6304
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5723	4967	5264	13073														

Annexes

		T0-1	T0-2	T0-3	T0-4	T0-5	T1-1	T1-2	T1-3	T3-1	T3-2	T3-3	T6-1	T6-2	T6-3	T8-1	T8-2	T8-3	T12-1	T12-2	T12-3	T15-1	T15-2	T15-3
sotalol	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2348	3141	2710	10136	10092	7393	11988	12955	13345	21045	13304	16361	17950	17179	19281	26312	22327	19240
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3996	3095	3445	13140	11628	11717	13070	17574	16515	20607	-	21675	33072	36087	33113	32640	29359	40228
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1581	1636	1343	4340	3254	3596	6876	6418	7179	11356	10675	8228	12174	12561	14594	13266	11710	11508
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	11945	9076	13947	17548	16844	15108	20306	16684	10516	18743	23895	29557	12756	17162	15994	16439	12440	25641
terbutaline	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	573	773	665	2136	1515	1664	2186	2449	2209	3502	2646	2781	3415	3177	3333	3834	3605	3334
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	931	888	1208	4180	2765	3008	1947	2617	2768	4010	-	3659	4583	5729	5223	3973	3725	3434
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	394	418	395	1160	1007	1153	1658	1098	1588	2569	2563	1845	2490	3045	2664	2405	2472	2044
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1731	1655	2116	3244	2101	2297	1979	1349	1369	2959	3895	3688	1601	1782	1817	1814	1452	2339
théophylline	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2407	3104	2752	6670	4487	5882	5349	6887	5480	7269	5677	5109	6712	5961	6676	6583	6014	5872
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3461	2971	4989	9368	7521	8071	4254	4708	4561	9095	-	6195	6226	8190	7549	5979	5050	4811
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1639	1836	1968	4227	4058	4174	4636	4050	4946	5927	5563	4894	4863	6481	5509	5045	3841	3935
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4070	4200	4998	7684	4825	5930	4810	3682	4842	6464	6633	5594	4932	4737	5454	5571	5074	5086
timolol	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	936	1443	1157	4222	4890	3482	6897	7873	7137	10608	7989	10265	11589	10252	12570	17284	15665	11590
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1521	1079	1199	4019	3740	4395	5201	7476	7330	8356	-	10919	21462	16796	13663	15957	15515	37085
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	624	593	493	1500	1386	1416	2897	3059	3176	5833	5598	3799	5369	5360	7346	5346	6406	6234
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5529	4845	6210	11330	12784	11362	13707	12553	7701	13628	17837	22249	13213	15760	14907	11836	11500	29366
zidovudine	PES	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3289	5025	4115	13368	14161	10552	18035	19685	18856	38801	20868	31010	24465	22173	26344	34882	30931	24544
	PC	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5040	4598	5086	16966	16012	18429	18763	25167	29861	35272	-	36093	45896	46046	37910	42331	43063	45203
	Ny 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2086	2288	2009	5263	4890	4830	9978	9724	11316	20682	19497	16407	16573	15563	15953	15054	19115	15993
	Ny 30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	15573	14013	18417	24464	19985	19186	30130	28676	14198	29465	45351	48201	17697	22008	23021	25489	18286	30905
atenolol-d7	PES	6604	6048	6437	6504	6528	4953	5984	5621	5206	4680	5503	4240	4097	3864	3374	4193	3451	3890	3658	3356	3037	4192	2435
	PC	6604	6048	6437	6504	6528	6196	5843	5848	5653	5534	5826	3610	3640	3219	4219	-	3244	2162	2132	3091	1818	1784	1455
	Ny 0,1	6604	6048	6437	6504	6528	4814	5657	6206	5269	6504	5581	5007	5001	4574	5622	4025	4675	4386	4031	3947	3977	3355	3032
	Ny 30	6604	6048	6437	6504	6528	4368	4879	4836	4250	3961	4636	3278	3180	4436	3111	2611	2317	3711	3253	3324	3378	3015	1822
caféine-13C	PES	4318	4063	4039	4369	4770	3573	4547	4023	3790	3232	3638	2710	3104	2978	2668	3099	2722	2839	2450	2455	2090	2253	2154
	PC	4318	4063	4039	4369	4770	3962	4037	4506	3525	3372	3760	3330	2348	2629	3156	-	2678	2275	1887	2175	1823	1561	1450
	Ny 0,1	4318	4063	4039	4369	4770	3732	4284	4486	4202	4255	4142	3502	3810	3534	2760	3011	3115	2225	2817	2539	2275	2110	2588
	Ny 30	4318	4063	4039	4369	4770	3193	3536	3115	3163	3181	2996	2098	2458	3154	2827	3019	2588	2955	2380	2787	2719	2267	1766
cyanazine	PES	6571	7280	6787	6528	7097	12644	13977	13801	12606	12424	13894	12538	12581	12492	12313	13837	11994	12154	12159	11491	11884	12506	11819
	PC	6571	7280	6787	6528	7097	14308	5243	14319	12782	12828	13422	13344	12736	12125	12586	-	12356	12107	12496	12153	11825	11419	11547
	Ny 0,1	6571	7280	6787	6528	7097	11837	13160	13304	13484	13331	13020	13359	12538	13620	12261	12029	12603	11391	12022	11253	11316	11550	12949
	Ny 30	6571	7280	6787	6528	7097	13396	13282	14181	13094	12676	11984	13030	12586	13072	11933	10848	12068	12315	11552	11784	13154	11751	11141
cyromazine	PES	5193	5082	4978	4979	5832	2808	2312	2656	277	580	588	119	113	102	109	163	103	81	82	89	74	81	111
	PC	5193	5082	4978	4979	5832	2941	1317	2071	190	225	212	186	101	94	125	-	120	79	80	82	79	82	61
	Ny 0,1	5193	5082	4978	4979	5832	3149	4149	3713	818	1141	932	276	356	215	122	163	159	80	95	93	80	86	102
	Ny 30	5193	5082	4978	4979	5832	421	1496	637	192	492	170	118	89	511	103	80	68	125	106	101	181	90	80
DIA-d5	PES	9079	8647	9002	8262	9355	7358	8267	8431	6647	6438	8698	5559	5268	5339	3604	4815	4089	4204	4402	3540	2681	3663	3387
	PC	9079	8647	9002	8262	9355	8735	8504	8570	7337	6671	7520	5605	4264	3719	4304	-	3237	1585	1929	2607	1281	1363	831
	Ny 0,1	9079	8647	9002	8262	9355	7994	8508	9455	8605	9747	9137	6742	6489	7474	5208	6047	6032	4289	5437	4996	4678	4198	3055
	Ny 30	9079	8647	9002	8262	9355	6400	8191	6231	6011	6215	6681	4168	3919	6317	3963	2762	2177	5878	5450	5732	4063	4562	1955
isoproturon-d6	PES	9898	9740	10091	10753	10622	9699	11061	10436	10149	9651	10494	9718	10096	10863	9652	10187	9757	10783	10923	11058	9135	12984	9176
	PC	9898	9740	10091	10753	10622	12192	9341	11922	9756	11156	10711	9271	10012	8903	11441	-	9308	9371	10060	10251	8115	8346	9777
	Ny 0,1	9898	9740	10091	10753	10622	9265	10909	11554	11102	11664	11190	9952	11237	10345	12342	11135	9488	10877	10516	8852	10500	8846	8672
	Ny 30	9898	9740	10091	10753	10622	10206	10008	11164	9896	9101	9262	10731	10354	10385	10748	10095	10218	11031	9230	11176	10299	9893	9642
salbutamol-d3	PES	9734	8483	8819	9168	10570	6650	7471	7175	5436	5522	7225	3708	3655	3283	1977	3881	2636	2398	2569	1462	2732	2162	
	PC	9734	8483	8819	9168	10570	8959	7510	7701	5116	5484	5306	3471	2612	2125	2891	-	2081	906	1159	1476	656	674	576
	Ny 0,1	9734	8483	8819	9168	10570	7112	8279	8415	7878	8844	7623	5811	6005	5308	4809	4349	5376	3384	4453	3650	3326	2943	2635
	Ny 30	9734	8483	8819	9168	10570	3850	5140	4252	3436	4243	3961	1453	1809	4716	2619	1275	1062	3997	2757	2819	2674	2295	915

Annexes

		T0-1	T0-2	T0-3	T0-4	T0-5	T1-1	T1-2	T1-3	T3-1	T3-2	T3-3	T6-1	T6-2	T6-3	T8-1	T8-2	T8-3	T12-1	T12-2	T12-3	T15-1	T15-2	T15-3
sotalol-d7	PES	907	714	931	822	746	682	770	797	668	648	899	766	666	743	528	557	417	520	452	511	426	524	419
	PC	907	714	931	822	746	692	655	800	841	630	748	535	525	517	550	-	466	254	363	430	238	251	133
	Ny 0,1	907	714	931	822	746	656	785	672	729	908	769	600	623	862	466	631	505	476	613	605	570	493	402
	Ny 30	907	714	931	822	746	712	702	636	645	691	689	545	469	652	482	412	283	518	537	515	483	405	208



Annexe 36. TWAC estimées à partir des POCIS dans le cadre du suivi de la Jalle de Blanquefort (ng.L<sup>-1</sup>)

	14/03/2016 - 23/03/2016			23/03/2016 - 05/04/2016			05/04/2016 - 15/04/2016			15/04/2016 - 25/04/2016			25/04/2016 - 04/05/16			04/05/2016 - 17/05/2016			17/05/2016 - 27/05/2016			27/05/2016 - 06/06/2016										
	THIII	STEP-1	ROCADE-1	RESERVE-1	THIII	STEP-1	ROCADE-1	RESERVE-1	THIII	STEP-1	ROCADE-1	RESERVE-1	THIII	STEP-1	ROCADE-1	RESERVE-1	THIII	STEP-1	ROCADE-1	RESERVE-1	THIII	STEP-1	ROCADE-1	RESERVE-1	THIII	STEP-1	ROCADE-1	RESERVE-1				
124 DCPU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ				
134 DCPU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ				
1343 DCPMU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3,3	4,3	1,7	3,7	4,3	3,2	3,1	3,1	5,5	6,1	<LQ	<LQ	4,1	<LQ	4,8	5,6	7,7	6,1	4,1	5,7	5,5	10,9	6,1	4,1	10,9	8,7
acétochlore ESA	2,7	3,4	2,6	2,3	2,8	2,4	2,7	3,5	3,3	5,0	5,7	4,0	5,3	5,4	5,3	5,0	5,7	5,7	4,8	5,1	2,8	2,6	2,8	2,1	3,7	2,6	3,3	2,9	3,9	2,5	2,9	2,6
alachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
atrazine	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4	0,5	0,6	<LQ	0,8	1,0	0,7	0,5	0,8	0,7	0,8	0,7	1,3	1,0	1,2	0,9	0,9	1,3	0,6	0,6	6,0	6,2	10,1	0,9	0,9	1,5	1,2
azoxystrobine	<LQ	0,3	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,9	0,2	0,6	0,7	0,9	0,5	0,6	1,0	1,8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,4	1,2	3,1	1,8	2,2	1,7	1,9	3,9	1,6	0,9	2,7	2,3
carbendazime	1,3	3,1	3,5	2,4	2,3	5,6	7,3	9,1	2,2	8,1	8,3	6,9	5,6	14,7	14,5	14,0	6,6	20,2	13,0	14,2	9,5	13,5	14,8	10,8	10,1	10,9	14,5	20,3	11,2	11,8	18,8	15,9
chlorotoluron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,2	0,4	0,4	0,4	0,3	0,2	0,3	0,3	0,4	<LQ	<LQ	<LQ	0,3	<LQ	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2
DEA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,7	<LQ	0,5	<LQ	<LQ	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DIA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
dichlorvos	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diflufenican	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
dimétachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diuron	3,3	5,2	6,9	5,3	5,1	10,6	13,8	18,7	3,8	20,5	26,0	18,4	9,3	25,2	31,2	34,3	12,9	30,8	26,6	21,9	20,7	39,2	53,4	33,7	22,9	58,9	45,1	83,5	19,7	28,1	59,9	59,1
DMSA	2,6	3,5	4,1	2,4	5,4	5,6	7,8	9,3	3,9	8,7	10,2	6,8	8,9	11,7	11,9	10,0	16,4	23,5	13,5	13,8	21,7	13,0	10,8	12,5	13,8	8,0	11,2	16,5	21,5	10,5	18,6	12,2
DMST	0,0	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,1	0,4	0,5	0,3	1,0	2,0	1,9	2,0	0,2	1,0	0,8	0,9	3,1	3,1	3,8	2,1	0,5	0,8	0,8	0,9	1,4	1,0	1,4	0,9
fipronil	0,1	0,5	0,6	0,6	0,3	1,2	1,6	1,8	0,2	1,8	2,3	1,7	0,6	2,7	2,6	2,9	0,9	4,4	3,2	3,1	1,4	3,5	5,2	3,2	0,8	2,5	2,4	3,9	1,0	2,0	4,0	2,8
fipronil désulfinyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fipronil sulfide	0,01	0,02	0,03	0,03	0,06	0,05	0,06	0,36	0,13	0,20	0,11	0,17	0,05	0,10	0,17	0,23	0,06	0,23	0,18	0,15	0,09	0,28	0,38	0,28	0,06	0,17	0,13	0,28	0,08	0,12	0,35	0,28
fipronil sulfone	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flazasulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
hexazinone	3,8	4,9	5,0	3,1	4,8	4,8	6,2	7,1	3,0	8,4	8,5	5,9	7,9	8,6	8,0	7,5	7,9	8,5	6,9	7,3	6,6	5,1	5,7	3,3	3,8	2,8	3,1	3,9	6,3	3,0	4,8	3,5
hydroxyatrazine	19,3	17,7	14,9	13,1	13,0	17,6	26,8	30,9	34,7	40,7	43,5	34,8	46,0	65,2	50,1	61,3	53,5	76,1	81,1	59,7	28,1	64,6	63,4	28,3	64,6	79,8	29,8	36,4	44,8	21,7	32,2	28,9
hydroxysimazine	12,9	13,8	12,2	11,3	19,8	16,7	18,6	28,1	11,1	16,5	16,2	15,1	17,0	19,8	19,4	19,6	25,1	39,9	30,0	25,3	25,2	20,4	25,7	14,6	23,2	16,4	15,0	20,7	27,1	17,4	21,4	22,6
imidaclopride	0,6	5,5	6,2	3,9	1,4	8,0	9,7	14,5	<LQ	11,8	11,3	8,5	<LQ	16,9	14,2	18,8	6,2	41,6	27,4	32,2	7,5	31,5	34,9	22,1	5,3	19,3	22,3	30,5	7,2	20,6	31,3	21,9
isoproturon	0,05	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,4	0,3
linuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore	10,1	11,8	13,4	8,3	13,5	13,2	17,1	19,7	8,7	22,6	24,4	17,2	78,6	83,6	79,9	77,1	213,9	251,3	187,8	203,6	126,5	94,4	114,9	60,8	209,0	122,2	138,0	144,3	161,6	73,4	135,5	102,8
métolachlore ESA	20,3	23,0	16,4	16,2	16,1	18,3	19,5	20,4	19,5	35,8	38,2	28,8	36,0	31,2	35,6	27,1	82,4	99,9	54,1	71,2	34,2	27,2	24,5	21,4	26,1	25,1	26,7	30,3	46,1	28,8	34,6	29,2
Métolachlore OXA	75,8	73,6	45,1	59,6	63,7	63,8	50,0	69,8	76,7	112,7	108,1	98,9	135,6	127,7	125,0	131,4	177,6	219,8	176,2	179,1	97,5	92,8	103,6	65,5	94,6	94,9	82,6	99,5	104,8	80,1	88,6	89,8
propiconazole	1,5	2,9	3,9	3,2	2,7	5,1	6,9	11,2	1,5	7,4	9,9	9,6	3,7	9,0	10,9	14,1	3,8	9,6	10,7	8,4	7,3	16,4	25,7	20,4	6,4	12,3	11,1	28,9	5,7	7,6	18,3	28,5
simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
spiroxamine	0,04	0,04	0,06	0,03	0,04	0,06	0,08	0,10	0,06	0,17	0,17	0,11	0,16	0,25	0,25	0,35	0,15	0,25	0,20	0,21	0,70	0,73	1,21	0,70	0,37	0,35	0,39	0,56	0,41	0,29	0,55	0,50
terbutryne	0,3	1,3	1,6	1,2	0,7	2,5	3,6	4,3	0,4	8,2	10,5	7,4	1,2	7,5	8,4	8,7	1,5	10,9	8,6	8,3	2,7	10,6	15,2	9,0	3,5	11,3	10,8	16,1	2,9	6,1	12,5	9,5
terbutylazine	<LQ	0,4	0,3	0,3	0,3	0,6	0,8	0,9	<LQ	<LQ	0,9	0,7	<LQ	1,0	1,2	1,1	<LQ	<LQ	1,5	<LQ	16,4	10,3	12,3	8,9	1,8	3,2	2,9	4,1	2,4	2,0	4,0	3,4
terbutylazine déséthyle	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
trifloxystrobine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ







# **Productions scientifiques et proposition de publications**



## Plan de la partie

---

<b>Publication .....</b>	<b>414</b>
<b>Communications à des colloques/congrès avec actes .....</b>	<b>414</b>
<b>Présentations par affiches .....</b>	<b>415</b>
<b>Proposition de publications .....</b>	<b>418</b>
PUBLICATION 1: Identification of pesticides sources in a peri-urban context .....	420
PUBLICATION 2: Etude de la contamination de la masse d'eau en pesticides, comparatif entre prélèvements ponctuels et échantillonnage passif – Application à des eaux naturelles et à des effluents de zones industrielles de la région bordelaise .....	444
PUBLICATION 3: Development of polar organic chemical integrative samplers adapted to wastewater monitoring: laboratory and <i>in-situ</i> approaches .....	452
PUBLICATION 4: Impact of membrane nature and porosity on the accumulation kinetic of Polar Organic Chemical Integrative Samplers .....	474



## Publication

---

**PUBLICATION 2 : Etude de la contamination de la masse d'eau en pesticides, comparatif entre prélèvements ponctuels et échantillonnage passif – Application à des eaux naturelles et à des effluents de zones industrielles de la région bordelaise**, V. Dufour, J. Cruz, M. Chambolle, D. Granger, K. Le Menach, P. Pardon, X. Litrico, H. Budzinski, *Revue des Sciences De l'Eau.*, (2015), 28, 223-228. (cf. page 433)

## Communications à des colloques/congrès avec actes

---

**15th International Conference on Environmental Science and Technology – CEST 2017**, (Rhodes, Grèce, 31 août – 2 septembre 2017) - H. Budzinski, V. Dufour, J. Cruz, P. Labadie, C. Simonnet-Laprade, MH. Dévier, D. Granger, MJ. Capdeville, M. Chambolle - Investigating the presence and sources of a wide range of organic micropollutants in urban wastewater

**9th European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment**, (St Jacques de Compostelle, Espagne, 4-7 octobre 2016) - V. Dufour, J. Cruz, K. Le Menach, MJ. Capdeville, D. Granger, M. Chambolle, H. Budzinski - Sources of fipronil in urban areas : an environmental concern

**Forum ECO-TOX Rovaltin**, (Valence, France, 11-13 octobre 2016) - J. Cruz, V. Dufour, C. Chollet, C. Simonnet-Laprade, P. Labadie, MH. Dévier, D. Granger, MJ. Capdeville, C. Mélodie - Investigation des sources d'une large gamme de contaminants organiques dans le réseau d'assainissement de Bordeaux

**International Conference on Emerging Contaminants – EmCon 2016**, (Sydney, Australie, 20 – 23 septembre 2016) - H. Budzinski, V. Dufour, J. Cruz, P. Labadie, C. Simonnet-Laprade, MH. Dévier, D. Granger, MJ. Capdeville, M. Chambolle - Investigating the presence and sources of a wide range of organic micropollutants in urban wastewater

**NOVATECH**, (Lyon, France, 28 juin – 1 juillet 2016) - D. Granger, M-J. Capdeville, C. Dumora, V. Dufour, T. Polard, A. Gonhier, S. Mazerat, T. Ducos, W. Dalcin, J. Cruz, K. Le Menach, N. Pouly, M. Chambolle, H. Budzinski - Micropollutants reduction strategy at the scale of an urban area: comparison between effluents from stormwater overflows and from wastewater treatment plant

**Groupe Français des Pesticides**, (Versailles, France, 27-29 mai 2015) - V. Dufour, J. Cruz, D. Granger, K. Le Menach, P. Pardon, X. Litrico, H. Budzinski - Identification des sources majoritaires en pesticides sur un cours d'eau modèle – Application à l'agglomération Bordelaise

**Journées Information Eaux**, (Poitiers, France, 4-6 novembre 2014) - J. Cruz, V. Dufour, K. Le Menach, P. Pardon, MH. Dévier, H. Budzinski - Sources et devenir des pesticides en milieu urbain : étude du réseau d'assainissement et des stations d'épuration de Bordeaux

**Groupe de Recherche Universitaire sur les Techniques de Traitement et d'Épuration des Eaux**, (Limoges, France, 29-31 octobre 2014) - V. Dufour, J. Cruz, M. Chambolle, D. Granger, K. Le Menach, P. Pardon, X. Litrico, H. Budzinski - Etude de la contamination de la masse d'eau en pesticides, comparatif entre prélèvements ponctuels et échantillonnage passif – Application à des eaux naturelles et à des effluents de zones industrielles de la région bordelaise

## Présentations par affiches

---

**SETAC 2016** (Nantes, France, 22-2 Mai 2016) - V. Dufour, D. Granger, MJ. Capdeville, J. Cruz, K. Le Menach, P. Pardon, N. Pouly, B. Barillon, M. Chambolle, H. Budzinski - Pesticide contributions of urban effluents and storm sewer on a French peri-urban river contamination

**SETAC 2016** (Nantes, France, 22-2 Mai 2016) - V. Dufour, D. Granger, MJ. Capdeville, J. Cruz, K. Le Menach, P. Pardon, N. Pouly, B. Barillon, M. Chambolle, H. Budzinski - Calibration of Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) in WasteWater for pesticide monitoring in wastewater network

**Groupeement Français des Pesticides 2016** (Bordeaux, France, 17-19 Mai 2016) - V. Dufour, J. Cruz, D. Granger, MJ. Capdeville, K. Le Menach, M. Chambolle, H. Budzinski - Le fipronil en milieu urbain bordelais : un enjeu analytique et environnemental

**Groupeement Français des Pesticides 2016** (Bordeaux, France, 17-19 Mai 2016) - V. Dufour, T. Corrales, D. Granger, MJ. Capdeville, P. Pardon, K. Le Menach, M. Chambolle, H. Budzinski - Identification et caractérisation des sources en pesticides de l'agglomération bordelaise

**Journée de l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques 2015** (Bordeaux, France, 17-19 Mai 2016) - V. Dufour, D. Granger, M. Chambolle, P. Pardon, K. Le Menach, X. Litrico, H. Budzinski - Identification des sources majoritaires en pesticides sur un cours d'eau modèle de l'agglomération bordelaise







# Propositions de publications



## **PUBLICATION 1: Identification of pesticides sources in a peri-urban context**

Dufour Vincent<sup>1</sup>, Le Menack Karyn<sup>1</sup>, Pardon Patrick<sup>1</sup>, Capdeville Marion-Justine<sup>2</sup>, Chambolle Mélodie<sup>2</sup>, Granger Damien<sup>1</sup>, Budzinski Hélène<sup>1</sup>

1-EPOC UMR 5805, Université de Bordeaux, 351 cours de la libération, 33405 Talence, France

2-LyRE - SUEZ, centre de R&D, rue Pierre Noailles, Domaine du Haut-Carré Bâtiment C4, 33400 Talence

*(Proposition de publication pour soumission à Science of the Total Environment)*

---

### **Abstract**

In a context of surface water monitoring in Europe as part of European Water Framework Directive, pesticides represent an emblematic class of organic micropollutants, often quantified in aquatic ecosystems. Because of their purpose, these chemicals possess an intrinsic toxicity and some of them like the insecticide fipronil can affect ecosystem at trace level concentrations. Agriculture is an important user of plant protection products but wastewater treatment plants (WWTP) and storm sewer have also been identified as sources of pesticides. In a view of aquatic ecosystem protection, control of pesticide inputs is necessary and can be performed by reduction at source. In this context pesticides were monitored for 4 years in a peri-urban river, storm sewer, WWTP and wastewaters on the territory of Bordeaux Metropolis (France). Agriculture was identified as an important source of plant protection product resulting in important inputs of metolachor and metabolites in the river but also of prohibited herbicides. Storm sewers were responsible of introduction of biocides and plant protection products in the river because of atmospheric deposition and no treatment of the effluent, with the potential of locally increasing pesticides concentrations for rain events. Finally, WWTP were responsible of biocides inputs like diuron, fipronil imidacloprid and terbutryne. While most part of biocides used in building materials protection came from unidentified hotspot of the wastewater network, domestic wastewaters were identified like the major source of veterinary insecticides which are part of the most toxic studied biocides.

**Keywords:** source tracking, pesticides, peri-urban river, wastewater, storm sewer, domestic effluents

## 1. Introduction

Micropollutants are an actual concern for water resources' protection. Numerous organic chemicals such as pharmaceuticals, hormones, pesticides, surfactants, flame retardants, UV filters or personal care products are detected in rivers (Cladière, 2012; Fick et al., 2009; Hoffman et al., 2000; Li et al., 2007; Van Metre et al., 2017), groundwater (Dévier et al., 2012; Dougherty et al., 2010; Gilliom, 2007; Mali et al., 2017) but also in marine waters (Aminot et al., 2017; Minguez et al., 2016; Moschino et al., 2017; Munaron et al., 2012).

Pesticides are part of the most frequently detected molecules in aquatic environments (Busch et al., 2016; Focazio et al., 2008; Hernández et al., 2015). They represent chemicals of particular concern because they possess an intrinsic toxicity in link with their uses. Some of them are toxic at traces levels, around or below  $\text{ng.L}^{-1}$  (INERIS, 2017; Tousova et al., 2017). Organic pesticides were firstly used in culture protection since 1960' and increased production performance. Agricultural runoff is the primary mechanism contributing to herbicide contamination of surface water (Krutz et al., 2005), explaining why concentration of pesticides in agricultural draining rivers are often monitored (Du Preez et al., 2005; Finizio et al., 2005; Frank et al., 1982; Thurman et al., 1994).

Some pesticides can impact aquatic ecosystems because of intrinsic toxicity. Comparison of environmental concentration with Predicted No Effect Concentration (PNEC) allow to easily characterise the risk driven by a molecule in an aquatic environment (Destrieux et al., 2017; Tousova et al., 2017). Moreover in some cases when mixtures of contaminants are present in the same aquatic ecosystem, the toxicity of this mixture can override individual toxicities, leading to the so called cocktail effect and for which precise effects and toxicity mechanisms are not clearly understood yet (Celander, 2011; Kortenkamp, 2007). 25 pesticides are monitored in the context of the Water Framework Directive (European Community, 2000). However many studies highlighted that other pesticides can impact ecosystems at trace levels, such as the fipronil an insecticide used in pets' treatments against fleas with a PNEC estimated at  $0,75 \text{ ng.L}^{-1}$  (ANSES-Agritox). Priorisation exercises have shown the pertinence to monitoring a larger range of pesticides (Busch et al., 2016; Hernández et al., 2015; Malaj et al., 2014).

In this context, it is necessary to (1) evaluate levels of contamination in aquatic environments and (2) identify major sources. This is necessary to efficiently treat contaminants (Eggen et al., 2014) or to establish a source reduction strategy to contain inputs ; it can be done with changes in treatment practices and replacement of dangerous chemicals with safest substances according to environmental concern.

Several works studied pesticide inputs by directly monitoring peri-urban streams (Blanchoud et al., 2007; Hoffman et al., 2000), but urban effluent can also represent a significant source of pesticides. Storm sewers for example are collecting important volumes of runoff waters over the year and discharge them into surface waters, usually without treatment. Several studies highlighted the presence of pesticides in runoff waters

with concentrations sometimes up to several micrograms per liter (Battaglin et al., 2014; Bollmann et al., 2014b; Botta et al., 2009; Gasperi et al., 2014; Quaghebeur et al., 2004; Wulf and Quaghebeur, 2004). Most part of concerned pesticides are biocides used in building material protection or in paints such as diuron, carbendazim or propiconazole, but also some plant protection products like glyphosate, widely used by private consumers and which is likely to be wash out by rain events. Because of a large proportion of combined sewer in wastewaternetworks, pesticides were also found in wastewaters (Launay et al., 2016b), depending on rain events. However, pesticides are likely to be introduced in wastewater network because of private consumer's uses. Fipronil and imidacloprid for example are insecticides used as veterinary treatment against fleas and ticks that can be introduces in wastewater network directly via pet grooming, but also indirectly via transfer from pets to owner and then cleaning operations such as hand washing showering or laundry (Mahler et al., 2009; Sadaria et al., 2017; Teerlink et al., 2017). Pesticide inputs are poorly treated in WWTP involving on secondary treatment (Choubert et al., 2011b; Martin Ruel et al., 2011) so wastewater effluents contribute to surface water contamination. Moreover, recent works identified pesticides as the class responsible for major impact on aquatic ecosystems (Munz et al., 2017; Münze et al., 2017)

This study make a focus on the urban system of Bordeaux Metropolis, considering the contamination of a peri-urban river and monitoring for 3 years pesticides inputs of several urban dispositive (WWTP, storm sewers) over the territory, trying to link presence of chemicals and uses. Polar to medium-polar pesticides were targeted more particularly.

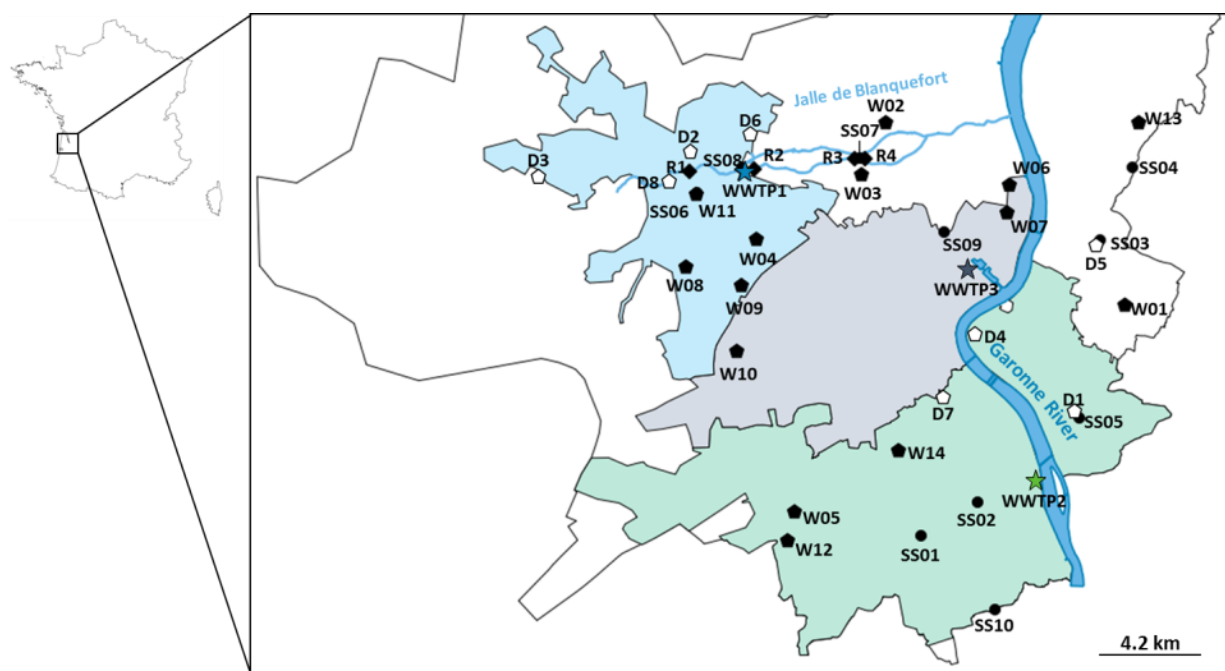
## **2. Material and methods**

### **2.1 Chemicals and materials**

Analytical grade solvents, methanol (MeOH) and were purchased from Atlantic Labo (Eysines, France). Vittel mineral water was supplied by France Boisson (Lormont, France). Ultrapure water was homemade with a Milli-Q system (Millipore SA, St Quentin les Yvelines, France) with resistivity of 18.2 M $\Omega$ .cm at 25°C and total organic carbon < 2 ppb. All certified pesticide standards were purchased from Cluzeau Info Labo (Ste Foy la Grande, France), and pharmaceutical ones were provided by Sigma–Aldrich (Saint Quentin Fallavier, France). Solid phase extraction (SPE) Oasis® HLB cartridges (3cc 60 mg) and Oasis® MCX cartridges (3cc 60 mg) were purchased from Waters (Guyancourt, France).

### **2.2 Sampling strategy**

Sampling sites were located on the territory of Bordeaux Metropolis (Aquitaine, South-West of France). The Fig. 1 represents the sampling sites and the sampling strategy adopted in this study.



	RIVER	STORM SEWER	WASTEWATER	DOMESTIC EFFLUENTS	WWTP
LEGENDS	◆ R1 – R4	● SS01 – SS10	⬢ W01 – W14	◻ D1 – D8	★ WWTP1 – WWTP3
SAMPLING PERIODS	<ul style="list-style-type: none"> <li>-July 2013 (All)</li> <li>-September 2013 (All)</li> <li>-April 2014 (All)</li> <li>-October 2014 (All)</li> <li>-June 2015 (All)</li> <li>-August 2015 (All)</li> <li>-September 2016 (All)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-July 2013 (All)</li> <li>-March 2014 (All)</li> <li>-September 2014 (All)</li> <li>-May 2015 (All)</li> <li>-September 2015 (All)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-July 2013 (W1 to W5)</li> <li>-September 2013 (W1 to W5)</li> <li>-June 2014 (W6 to W10)</li> <li>-October 2014 (W6 to W10)</li> <li>-July 2015 (W11 to W14)</li> <li>-October 2015 (W11 to W14)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-June 2015 (All)</li> <li>-December 2015 (All)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-September 2014 (WWTP1)</li> <li>-March 2015 (WWTP1&amp;3)</li> <li>-September 2015 (All)</li> <li>-December 2015 (All)</li> </ul>

Fig. 1. Locations and sampling strategy of “Jalle de Blanquefort” river, storm sewers, urban effluents, domestic effluents and WWTP, on the territory of Bordeaux Metropolis, associated with the watershed of each sampled WWTP.

### 2.2.1 Peri-urban river

The peri-urban river “Jalle de Blanquefort” was chosen for pesticide monitoring in surface water. This medium river is 32 km long from source to Garonne river mouth, with an average water flow of 155 000 m<sup>3</sup>.day<sup>-1</sup>, making it representative of other peri-urban rivers of France. Numerous activities are referenced on its watershed among others agriculture, forest, urbanization. A WWTP discharge (WWTP1) is located 10 km upstream the Garonne river mouth. WWTP effluent contributes from 1% to 36% of the total water flow depending on the weather and seasons, with a maximum influence on aquatic ecosystem for the period of low-water during summer. A major storm sewer of the metropolis, collecting a part of the metropolis ring road’s runoff waters, also discharges in the river (SS07) 5 km downstream the WWTP discharge and 250 m upstream the natural reserve of Bruges. Four sampling sites were defined on the river: R1 was located 2 km upstream of the WWTP discharge, R2 was 15 m after the discharge while the discharge point of the storm sewer was comprised between sites R3 and R4 respectively located 60 m upstream and

250 m downstream of it. 24h composite samplers (100 mL each minute) were performed on the 4 sampling sites, two times a year for 4 years (sampling periods are specified in Fig. 1).

### *2.2.2 Storm sewers*

The 10 most important storm sewers of the metropolis (SS01 to SS10) were considered, collecting watershed from 16 ha (SS04) to 2087 ha (SS09) with average annual collected volumes between 2013 and 2015 from  $24113 \pm 16013 \text{ m}^3$  to  $2455468 \pm 820923 \text{ m}^3$ , also for SS04 and SS09. They were sampled one time in 2013 and two times in both 2014 and 2015. Due to technical constraints, grab samplings were performed continuously for 5 minutes when the effluent in the pipe significantly increased (+5 cm), allowing to collect the very first runoff waters. A focus was made on SS07 (which discharges in the Jalle of Blanquefort) to control the contaminant behaviour for one rain episode with grab sampling following a kinetic of 5, 10, 16, 20, 17, 35, 40, 53, 66, 75, 94, 116, 145, 183 and 241 minutes after the beginning of the increase of effluent in the pipe.

### *2.2.3 Wastewater*

Domestic wastewaters correspond to samples realized upstream of the wastewater network, exclusively connected with town houses, HLM housing or suburb houses and corresponding to between 50 to 200 families' effluents (D1 to D8). On the other hand, more global effluents were collected (W01 to W14), corresponding to a mix of domestic and industrial effluents. Each of them was sampled two times over the study: generic wastewaters were flow driven sampled over 24h (50 mL every 3 m<sup>3</sup>) while domestic ones were characterized on time based 24h composite samples (60 mL every 10 min).

### *2.3.4 Wastewater treatment plants*

WWTPs were systematically sampled with flow driven composite sampling (50 mL every 60 m<sup>3</sup>) on a three day period following Choubert et al. (2012b) recommendations for both influents and effluents. Influent samples were collected after screening process, in degritting/deoiling basins while effluents were collected at the end of the process, before their release into the environment. WWTPs are all based on biofiltration processes and are so intercomparable.

## **2.3 Sample extractions and instrumental analysis**

### *2.3.1 Pretreatment*

Before extraction, samples were filtrated over 0.7 µm glass fiber filters from Wattman (Fisher Bioblock Scientific, Illkirch, France) and stored at -18°C until extraction. All filters were previously calcinated at 450°C for 8h, while Nalgene bottles were firstly detergent washed and acid rinsed before use.

### *2.3.1 Polar pesticides*

Polar pesticides were extracted following a protocol adapted from different studies (Belles et al., 2014a; Le Coadou et al., 2017). Depending on the sample nature, 200 mL (river water) or 50 mL of sample (storm sewer samples or urban effluents) were acidified to pH 2 with chlorhydric acid and spiked with internal standards

(atrazine-*d*5, carbendazime-*d*3, carbofuran-*d*3, desethylatrazine-*d*7, DEA-*d*7, DIA-*d*5, diuron-*d*6, fipronil-*13C15N*, hexazinone-*d*6, hydroxyatrazine-*d*5, imidaclopride-*d*4, irgarol-*d*9, isoproturon-*d*6, linuron-*d*6, metolachlor-*d*6, omethoate-*d*6, simazine-*d*10, terbutryne-*d*5, terbuthylazine-*d*5, terbuthylazine-desetyl-*d*9). Samples were percolated over Oasis® HLB cartridges previously conditioned with 2x3 mL of MeOH and 2x3 mL of ultrapure water at pH 2. After being vacuum dried, cartridges' elution was performed with 3 mL of MeOH under vacuum at 15 mL.min<sup>-1</sup>. Extracts were concentrated under nitrogen flow until reaching 300 µL and transferred into an injection vial. Characterization was performed by injecting 5 µL and analyzed with LC-MS/MS. Acquisition was performed in dynMRM in mode positive using electrospray with an HPLC Infinity 1290 and a triple quadrupole 6460 from Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA). Separation was performed using a reverse C18 phase Kinetex column (100 x 2.1 mm; 1.7 µm, Phenomenex) at 35°C with methanol and ultrapure water (+5mM ammonium acetate and 0.1% acetic acid) as mobile phase with constant flow of 0,5mL.min<sup>-1</sup>, for 2 different methods (11 min and 18 min). Chromatographic and mass spectrometry conditions are detailed in SI.

### 2.3.2 Fipronil and metabolites

Fipronil and its transformation products were systematically characterized with on-line SPME coupled with an Agilent 7890 gas chromatography system and a 7000C tandem mass spectrometer from Agilent-Technologies (Santa Clara, CA, USA) using electronic impact (70 eV). 9 mL of sample (river water and storm sewer samples) or 4 mL + 5 mL of ultrapure water (urban effluents) were transferred into SPME auto sampler vial, spiked with internal standard (fipronil-*13C15N*). Extraction was performed for 30 min using a PDMS/DVB fiber (65 µm), at 50°C under agitation (250 rpm). Analytes were desorbed for 10 min in the injector of the chromatograph set at 250°C in pulsed splitless mode (25 psi, 1 min). Separation was performed using an Agilent J&W GC column HP 5 MS UI (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm film thickness; 5% phenylmethylsiloxan). Temperature gradient started at 70°C for 2 minutes, then set at 10°C.min<sup>-1</sup> to 300°C (held for 10 min).

### 2.3.4 Glyphosate and AMPA

Glyphosate and AMPA were extracted following the protocol described by Fauvelle et al. (2015), following the recommendation of the project ISO 16308:2014 (Water Quality – Determination of PMG and AMPA – Method using high-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection). 20 µL of the final extract were injected in LC-MS/MS. Acquisition was performed in dynMRM, in mode positive using electrospray with an HPLC Infinity 1290 and a triple quadrupole 6460 from Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA). Separation was performed at 0.6 mL.min<sup>-1</sup> using a reverse C18 phase Acquity BEH column (50 x 2.1 mm; 1.7 µm, Waters) at 35°C with MeOH and ultrapure water (+ammonium acetate until pH9), and ACN, as mobile phases.

### 2.3.3 Quality controls



Artificial samples were made for each extraction series with Vittel water supplemented with known amounts of studied compounds. They followed the whole extraction and analysis protocols and were used to calculate extraction efficiency's yield. Limits of quantification were estimated on the basis of these artificial samples, taking into account the increase due to matrix effect by applying the signal extinction factor of the internal standards to calculated quantification limits (available in SI Table S2). 1 extraction blank was added to each series, introducing only internal standards in Vittel water or clean Oasis® HLB phase. Blanks allow avoiding possible contaminations and making it possible to correct them in sample quantification. Blanks are systematically subtracted from the samples to limit false negative signals. Moreover, if quantities in blanks are less than 3 times inferior to quantities in samples, then quantification limits are calculated on the basis of 10 times the quantities in protocol blanks.

Reference solutions were injected regularly to calculate response factor for each compound and to determine accuracy of the method. Injection blanks were characterized in the same ways as sample to control the contamination of samples due to the analytical system

#### *2.4 Flux calculation*

Flux calculation is made by crossing concentrations and water flow. Generic calculations consist in averaging the concentrations over a period and multiply it with the water flow for this period. However if the same weight is given to each sample it can introduce errors in the case of flow rate variation over the chosen time period. Indeed for example in terms of flow rate, rain periods are supposed to contribute more than low-water ones considering the global flux. It is possible taking into account the daily flow by calculating an average concentration adjusted with water flow which will be multiplied with the average waterflow of the period (Olías et al., 2006) as described by (1, with C the concentration and Q the associated water flow. This approach has been applied for calculation for the different samples on a year basis to limit the variability introduced with storm sewer for wich runoff water volumes can present important variations between rain events over a year.

$$C_{average} = \frac{\sum_n^1 C_n Q_n}{\sum_n^1 C_n} \quad (1)$$

**Table 1. Range, median, RSD and detection frequency (D.F.) of pesticides and pharmaceuticals in the “Jalle de Blanquefort” river, storm sewers effluents, urban effluents, domestic effluents, WWTP influents and WWTP effluents**

	River (ng.L <sup>-1</sup> )			Storm sewer (ng.L <sup>-1</sup> )			Urban effluents (ng.L <sup>-1</sup> )			Domestic effluents (ng.L <sup>-1</sup> )			WWTP influent (ng.L <sup>-1</sup> )			WWTP effluent (ng.L <sup>-1</sup> )		
	min-max	mediane (%RSD)	D.F.	min-max	mediane (%RSD)	D.F.	min-max	mediane (%RSD)	D.F.	min-max	mediane (%RSD)	D.F.	min-max	mediane (%RSD)	D.F.	min-max	mediane (%RSD)	D.F.
<b>Fongicides</b>																		
azoxystrobine	0.1 - 3.5	0.4 (128%)	76%	0.6 - 228.5	2.8 (351%)	58%	1 - 26.4	2.6 (129%)	73%	1.6 - 17.6	5.8 (75%)	63%	0.7 - 12.1	3.9 (60%)	77%	0.7 - 6.6	2.7 (66%)	53%
carbendazim	0.4 - 7.3	2.9 (58%)	100%	2.1 - 17804	35.2 (574%)	94%	1.8 - 214.4	16.8 (140%)	57%	2 - 46	14.5 (78%)	100%	6 - 64.1	14.8 (73%)	100%	5.5 - 65.4	16.3 (80%)	97%
DMSA	3.1 - 16.6	9 (33%)	100%	0.4 - 40	3.1 (121%)	79%	2 - 60.5	7.1 (114%)	97%	2.9 - 209	12 (164%)	100%	4.4 - 30.5	14.6 (45%)	77%	2.8 - 17.4	7.9 (49%)	77%
DMST	0.1 - 2.2	0.9 (62%)	97%	0.2 - 14	1.1 (129%)	73%	0.8 - 28	4.7 (104%)	80%	8.9 - 333.8	22.9 (155%)	63%	2 - 12.9	5.1 (56%)	100%	1 - 8.6	2.6 (61%)	100%
propiconazole	1.5 - 21.2	5.3 (71%)	97%	3.6 - 259	20.2 (128%)	92%	7.7 - 276.1	15.4 (168%)	60%	14.3 - 106	16.7 (114%)	19%	9 - 81.1	12.5 (98%)	60%	6 - 80.3	23.6 (67%)	93%
spiroxamine	0.1 - 0.6	0.1 (99%)	27%	0.2 - 46.2	0.9 (201%)	48%	0.2 - 1.2	0.4 (66%)	23%	-	-	-	0.1 - 909.8	0.7 (236%)	50%	0.1 - 176	0.4 (146%)	57%
trifloxystrobine	0.1 - 0.4	0.1 (77%)	18%	0.3 - 6.9	1.6 (77%)	27%	3.9 - 3.9	-	3%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Herbicides</b>																		
AMPA	92.1 - 2266.7	459.5 (97%)	79%	49.7 - 9193.3	943.6 (133%)	100%	299.5 - 374.5	368.7 (12%)	10%	124.9 - 3563	762.9 (98%)	100%	407.1 - 1687.5	1063.4 (38%)	97%	381.6 - 3664.6	1447 (51%)	97%
124 DCPU	-	-	-	11.8 - 109	60.4 (114%)	4%	1136.7 - 1136.7	-	3%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
134 DCPU	-	-	-	7.6 - 8592	24.8 (254%)	14%	60.4 - 935.1	497.8 (124%)	7%	-	-	-	31.1 - 31.1	-	3%	12.7 - 18.1	15.4 (25%)	7%
acetochlor ESA	1.4 - 19.6	7 (69%)	52%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
alachlor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
atrazine	0.6 - 3.2	1.2 (50%)	67%	2.1 - 129.6	5.1 (216%)	40%	75.7 - 75.7	-	3%	-	-	-	17.3 - 1397	170.9 (129%)	20%	1.1 - 6699.6	30.6 (154%)	23%
DEA	0.8 - 4.1	2.6 (34%)	82%	1.5 - 25.2	9.3 (56%)	32%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22.4 - 22.4	-	3%
DIA	1.2 - 3.8	2.6 (27%)	36%	1.8 - 24.9	9.9 (73%)	26%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
chlorotoluron	0.1 - 0.6	0.3 (81%)	14%	0.8 - 21.7	7.9 (84%)	12%	-	-	-	-	-	-	1.8 - 5.4	3.6 (71%)	7%	0.4 - 6.1	3.5 (70%)	13%
1343DCPMU	2 - 11.5	3.5 (67%)	39%	4.3 - 643.4	23.7 (187%)	70%	11.8 - 70.2	25.8 (71%)	20%	8.8 - 18.9	11.4 (40%)	19%	7.4 - 46.8	22.6 (60%)	23%	6.1 - 22.7	13.3 (45%)	23%
diflufenican	0.3 - 3.3	1.1 (69%)	91%	0.9 - 80.6	6.7 (122%)	96%	0.6 - 31.8	2.5 (156%)	30%	-	-	-	0.8 - 7.3	2.4 (79%)	30%	0.8 - 8.7	1.5 (96%)	33%
dimetachlor	0.5 - 2.3	1 (54%)	24%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
diuron	1.8 - 34.8	6.7 (82%)	100%	12 - 85099.7	79.1 (622%)	100%	1.6 - 541.6	24.6 (184%)	80%	1.5 - 57.5	4.3 (129%)	63%	9.9 - 620.2	57.6 (134%)	100%	11.5 - 1384.4	64.1 (180%)	100%
flazasulfuron	-	-	-	1.8 - 78.6	15.8 (106%)	38%	10.7 - 10.7	-	3%	-	-	-	4.2 - 4.2	-	3%	2 - 2	-	3%
glyphosate	20.2 - 788.1	91.9 (102%)	76%	49.2 - 72824.1	961.5 (247%)	100%	55.8 - 978.2	172.4 (110%)	23%	51.6 - 1591.2	120.5 (140%)	100%	200.5 - 20019.1	582.8 (240%)	97%	116.1 - 8872.6	345.7 (199%)	97%
hexazinone	0.4 - 2.7	0.8 (53%)	88%	0.4 - 30.1	1.3 (133%)	36%	96 - 96	-	3%	-	-	-	1.2 - 16.2	2.9 (91%)	60%	0.6 - 92	2.4 (225%)	57%
hydroxyatrazine	4 - 35.3	16.5 (49%)	100%	1.2 - 141.2	13.2 (129%)	92%	4.5 - 66.2	21.6 (71%)	33%	22.8 - 25.4	24.1 (8%)	13%	3.4 - 20.2	9.5 (42%)	67%	2.5 - 136.1	9.4 (177%)	80%
hydroxysimazine	2.2 - 9.3	5.1 (34%)	100%	2.4 - 267.7	14.6 (151%)	61%	3.9 - 85.1	4.4 (150%)	10%	13.1 - 14.5	13.8 (7%)	13%	8 - 107.3	12.8 (106%)	40%	2 - 89.5	11.9 (122%)	53%
isoproturon	0.1 - 1.6	0.1 (129%)	97%	0.2 - 21.4	1 (168%)	42%	0.6 - 11.6	2 (104%)	20%	0.2 - 0.4	0.3 (33%)	31%	0.1 - 5.9	0.5 (140%)	57%	0.1 - 6.8	0.6 (152%)	60%
linuron	0.6 - 2	1.2 (55%)	10%	1.3 - 6.4	3.9 (94%)	4%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
metolachlor	0.2 - 21.8	3 (118%)	100%	1.9 - 118.4	6.8 (158%)	48%	1.6 - 2.6	2.1 (34%)	7%	-	-	-	1.1 - 2.8	1.4 (48%)	13%	0.6 - 2.5	0.9 (70%)	13%
metolachlor ESA	9 - 363.1	52.3 (105%)	100%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
metolachlor OA	9 - 470.7	54.6 (112%)	100%	11.5 - 11.5	-	2%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
simazine	1.1 - 1.8	1.4 (16%)	39%	2.7 - 102.6	8.6 (166%)	20%	18.2 - 18.2	-	3%	-	-	-	-	-	-	43.8 - 71.4	57.6 (34%)	7%

## Propositions de publications

terbutryn	0.6 - 9.4	4.1 (59%)	100%	1 - 51.2	5.8 (109%)	100%	1.3 - 145	15.8 (109%)	97%	1.5 - 32	2.4 (127%)	94%	8.3 - 111.4	25.6 (78%)	100%	7.4 - 65.4	21.2 (63%)	100%
terbuthylazine	0.2 - 1	0.4 (50%)	52%	0.8 - 8.9	1.4 (115%)	20%	0.4 - 3	0.6 (95%)	20%	-	-	-	2.6 - 4.9	3.7 (31%)	10%	0.4 - 2.8	1.2 (64%)	30%
terbuthylazine desethyl	0.4 - 0.6	0.4 (19%)	18%	1 - 17.1	4.4 (70%)	40%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Insecticides</b>																		
dichlorvos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
fipronil	0.7 - 8.3	3.7 (63%)	88%	0.3 - 17.4	2.1 (120%)	60%	0.7 - 56	7.4 (118%)	73%	2.4 - 139.9	29.9 (98%)	100%	6.3 - 90.1	31.2 (60%)	100%	5.9 - 59.7	24 (46%)	100%
fipronil desulfinyl	0.3 - 1.2	0.4 (61%)	24%	0.1 - 1.4	0.4 (81%)	38%	0.3 - 4	1.1 (102%)	23%	0.4 - 6	1.1 (109%)	56%	0.4 - 1.7	0.6 (55%)	23%	0.6 - 1.5	0.9 (30%)	27%
fipronil sulfide	0.1 - 2.1	0.5 (78%)	67%	0.1 - 3.5	0.4 (114%)	48%	0.1 - 7.6	0.5 (168%)	70%	0.4 - 3.4	0.8 (85%)	69%	0.3 - 2.2	1 (51%)	70%	0.3 - 8.6	1.7 (92%)	80%
fipronil sulfone	0.4 - 2.1	0.9 (51%)	42%	0.5 - 10.8	1.3 (133%)	30%	0.2 - 5.9	2.3 (63%)	67%	1.4 - 24.6	4.4 (85%)	100%	0.9 - 11.9	5 (58%)	83%	1.4 - 5.6	3.2 (38%)	63%
imidacloprid	3.4 - 41	15.2 (64%)	100%	3.3 - 55.8	6.7 (107%)	34%	8.2 - 170.4	62.4 (70%)	57%	3 - 587.7	24.3 (170%)	75%	13.8 - 183.2	82.6 (49%)	100%	9.5 - 168	85.6 (51%)	100%
omethoate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Contamination of the peri-urban river Jalle de Blanquefort

##### 3.1.1 *Spatio-temporal occurrence*

As summarized in Table 1, only 6 were not quantified at least once in the river over the 41 chemicals monitored (124 DCPU, 134DCPU, alachlor, dichlorvos, flazasulfuron, omethoate) while it was systematically the case for 12 ones (carbendazim, DMSA, diuron, hydroxysimazine, imidacloprid, metolachlor, metolachlor ESA, metolachlor OA, terbutryn). Important quantification frequencies of diuron, imidacloprid and metolachlor, were also reported for French streams in other studies (Belles et al., 2014b; Guibal et al., 2017; Mazzella et al., 2008; Poulier et al., 2015, 2014). Total pesticide concentrations were average  $234.0 \pm 273.8$  ng.L<sup>-1</sup> at R1,  $1025.0 \pm 923.5$  ng.L<sup>-1</sup> at R2,  $1043.0 \pm 1045.1$  ng.L<sup>-1</sup> at R3 and  $814.8 \pm 631.2$  ng.L<sup>-1</sup> at R4, with a global variation of dissolved concentrations of a factor two for the 4 years as reported in Fig. 2. AMPA, glyphosate, metolachlor ESA and metolachlor OA explained more than 85% of the total pesticide contamination with respective average individual contribution of 60%, 17%, 7% and 5%, while 12 more chemicals allowed to explain more than 97% of the total contamination: carbendazime (0.3%, fipronil (0.4%), metolachlor (0.4%), propiconazole (0.6%), terbutryne (0.4%), hydroxysimazine (0.5%), DMSA (0.9%), diuron (1%) hydroxyatrazine (1.5%) and imidacloprid (1.5%).

Interestingly concentrations of AMPA were more important than concentrations of the parent chemical (glyphosate), which can be interpreted as important distance between glyphosate input and our sampling sites and/or temporal distance between period of application and sampling period. Similar concentration within were reported in the Bode river catchment in Germany (Münze et al., 2017) for atrazine, carbendazim, DEA, DIA, diuron, imidacloprid, propiconazole and terbutryn, while reported concentrations were about 10 times more important for azoxystrobin, diflufenican, isoproturon, spiroxamine, terbuthylazine and desethyl-terbuthylazine probably due to uses differences between France and Germany. Considering only R1 and R2, fipronil and 1343 DCPMU (metabolite of diuron) were quantified more frequently downstream the discharge than upstream which is an already reported phenomenon due to WWTP effluent contamination (Munz et al., 2017). Moreover, it is possible to distinct 2 kinds of compartments between sampling sites: acetochlor ESA, atrazine, azoxystrobine, DEA, DIA, dimetachlor, DMSA, hexazinone, hydroxyatrazine, hydroxysimazine, isoproturon, metolachlor, metolachlor ESA, metolachlor OA, terbuthylazine were stable between R1 and R2 while an increase 2 to 5 had been observed for AMPA, carbendazim, diuron, DMST, fipronil, fipronil sulfide, fipronil sulfone, glyphosate, imidacloprid, linuron, propiconazole, spiroxamine and terbutryne.

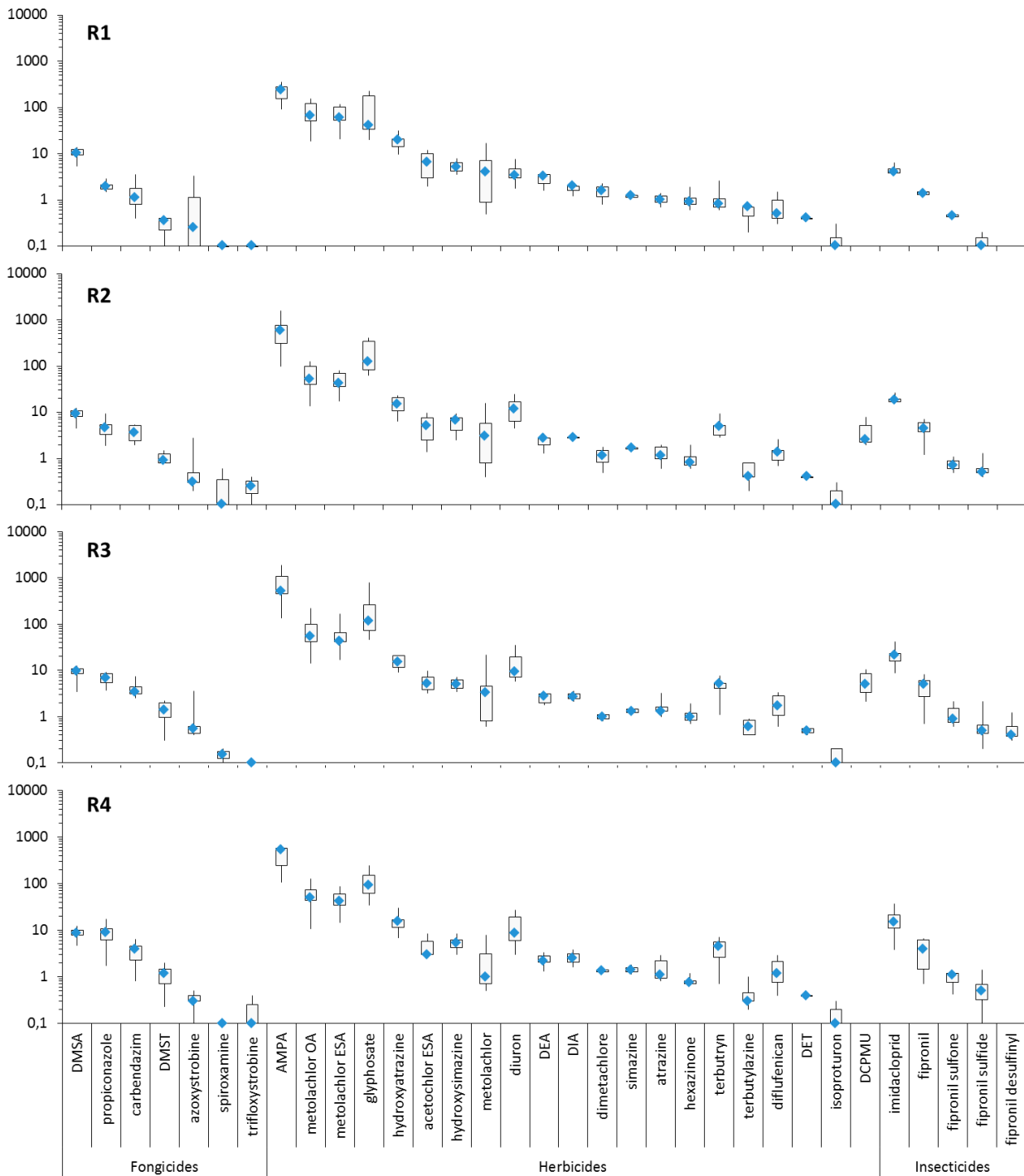


Fig. 2. Pesticides concentrations in the river Jalle de Blanquefort from 2013 to 2016 ( $\text{ng.L}^{-1}$ )

Münze et al. (2017) also reported increase of pesticides concentrations between upstream and downstream of a WWTP discharge, especially for neonicotinoids (imidacloprid) and fungicides (carbendazim). Most part of pesticides which presented concentration increases in the river (Fig. 3) are classified as biocides which means they are susceptible to be employed in urban uses. On the contrary, most part of phytopharmaceuticals or forbidden chemicals were quite stable in the river which leads to suppose that most part of phytopharmaceutical inputs came from corn crops upstream the monitored section of the river. This is particularly visible for metolachlor and its degradations products only used for agriculture purpose and

which presented a ratio around 1 while glyphosate that is also used by private individuals and that may be founded in WWTP effluent (Battaglin et al., 2014; Botta et al., 2009; Kolpin et al., 2006) presented a ratio around 3.

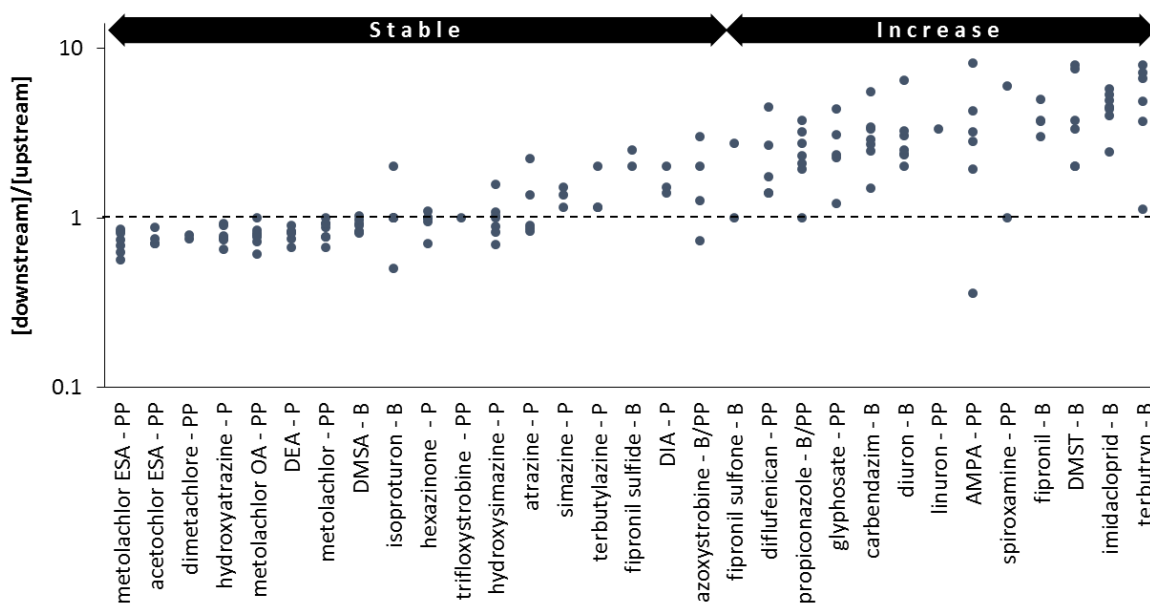


Fig. 3. Concentration ratio between R2 and R1, and characterization of uses according to French legislation (B: biocide, PP: Plant protection products, P: prohibited)

No differences were found between upstream and downstream of the storm sewer discharge with sampling sites R3 and R4. It is convenient with the fact that all samples were collected after a minimum of 5 day of dry weather to ensure comparative conditions between campaigns. However, previous works studied differences of concentrations between dry weather and rain weather in the river and showed no impact of the SS07 discharge, due to stable pesticides concentrations (unpublished data).

Annual fluxes had been calculated for year 2015 and 2016 only because of lack of data concerning river flows in 2013 and 2014. Global mass transfer was less important in 2016 than in 2015 for R1 (19-11 kg.year<sup>-1</sup>), R2 (29-9 kg.year<sup>-1</sup>), R3 (30-12 kg.year<sup>-1</sup>) and R4 (34-13 kg.year<sup>-1</sup>). Individual fluxes calculation confirmed tendencies observed with concentrations: R1 which represented the upstream of the WWTP1's discharge was less impacted with global fluxes 2 times inferior to downstream of the discharge. However, different compartments had been identified. Fluxes of metolachlor and its degradation products decreased from R1 to R4 by -30% in 2015 and -35% in 2016. Similar behaviour were reported for acetochlor ESA, atrazine, DEA, DMSA, hexazinone, hydroxyatrazine, hydroxysimazine and isoproturon with decrease comprised -4% (acetochlor ESA) and -27% (hydroxyatrazine). These chemicals are active substance or degradation products of active substances used as plant protection products. S-metolachlor is still used whereas atrazine or simazine were no longer applied. Traces of banned chemicals are representative of continuous salting out from soils because of ancient spreading.

On the opposite fluxes of AMPA, azoxystrobine, carbendazim, glyphosate, diflufenican, diuron, DMST, fipronil, fipronil sulfide, fipronil sulfone, imidacloprid, propiconazole, spiroxamine, terbuthylazine and terbutryne increased between upstream and downstream of the discharge site from +58% for azoxystrobine to +456% for terbutryn. These observed rises may be linked with diffuse agricultural inputs along the studied section of the river, or linked with the WWTP discharge itself. All substances which presented an increase are classified as biocides, suggesting that the WWTP may be an important vector of pesticides in the system studied. However, concerning propiconazole which is also a plant protection product, diffuse agricultural inputs cannot be set aside.

### *3.1.2 Environmental risk assessment*

Environmental risk assessment was performed taking in account toxicity of chemicals in link with occurrence data. EQS defined by the EFD were used for risk calculation, however when not available, PNEC were considered. Over the pesticides quantified in river, only fipronil presented a potential environmental risk with concentrations  $5 \pm 3$  times superior than PNEC ( $0.8 \text{ ng.L}^{-1}$ , ANSES-Agritox). This molecule is one of the most toxic pesticides studied herein, well known to affect non target organisms (Pisa et al., 2015), often considered with neonicotinoids and more particularly imidacloprid which is also a really toxic substance (van der Sluijs et al., 2015).

In our context, WWTP was suspected to be an important vector for these two concerning chemicals but also for many other pesticides. The confirmation of their main source can lead to identification of uses responsible for their introduction in rivers, and finally to management actions to reduce inputs and prevent risk for aquatic ecosystems.

## **3.2 Contamination of storm sewers**

Because storm sewers are known to be a vector (Botta et al., 2009; Wittmer et al., 2011, 2010), ten were investigated for 3 years on the metropolis of Bordeaux. 4 pesticides on the 41 monitored were systematically quantified (AMPA, diuron, glyphosate, terbutryne) and 10 more were quantified more than 50% times (1343 DCPMU, AMPA, azoxystrobine, carbendazim, diflufenican, DMSA, DMST, fipronil, glyphosate, hydroxyatrazine, hydroxysimazine, propiconazole). Concentration of main pesticides (AMPA, carbendazim, diuron, glyphosate, terbutryn) were close to ones references in literature (Battaglin et al., 2014; Bollmann et al., 2014b; Botta et al., 2009; Gasperi et al., 2014; Quaghebeur et al., 2004). Zgheib et al., (2012, 2011) also reported systematic detection of AMPA, diuron and glyphosate in Parisian storm sewer (France), but also isoproturon which was only detected in 21% of our samples. However, the sampling strategy deferred as fact that they worked on flow proportional samples, more representative than grab sampling due to variations of dissolved concentrations in runoff waters. The difference may not be explained with the particular phase for this chemical because it had been shown that it is not strongly linked to particular phase (Zgheib et al.,

2011b). Moreover, the study was carried out in 2011, when isoproturon was still used in agriculture, while its uses declined progressively in France until a total prohibition in 2017 that can explain differences in quantification frequency.

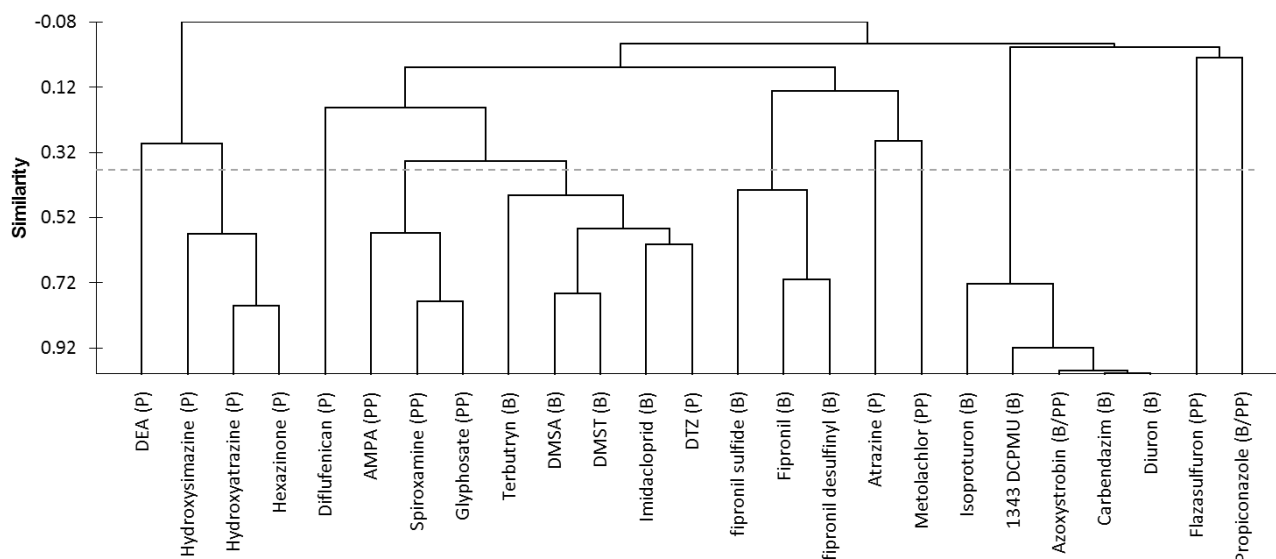


Fig. 4. Ascending Hierarchical Classification of pesticides concentrations in storm sewer (Pearson, middle link), and classification of pesticides as biocides (B), plant protection products (PP) or prohibited chemicals (P)

A range of 8 to 27 pesticides were quantified in storm sewer, for total concentrations comprised between  $362 \text{ ng.L}^{-1}$  and  $113214 \text{ ng.L}^{-1}$ , with AMPA ( $1818 \pm 2412 \text{ ng.L}^{-1}$ ) and glyphosate ( $5425 \pm 13417 \text{ ng.L}^{-1}$ ) for the most part which explained  $81 \pm 19\%$  of the global contamination. Diuron ( $1932 \pm 12012 \text{ ng.L}^{-1}$ ), 134 DCPMU ( $1273 \pm 3228 \text{ ng.L}^{-1}$ ) and carbendazim ( $451 \pm 2589 \text{ ng.L}^{-1}$ ) were part of most concentrated pesticides in storm sewer. Dissolved concentration of diuron, AMPA and glyphosate were more than 4 times greater than ones referenced by Zgheib et al. (2011b) in Parisian storm sewer. Once again differences of involved methodologies have to be considered, but this highlights important variability between storm sewers but also for the same storm sewer between sampling campaigns. Runoff water contamination is rather uneven, depending on application periods of target chemicals, storm sewer's watershed size, storm sewer's watershed activities, rain intensity, rain duration, atmospheric pollution, number of dry weather's day before rain, etc., resulting in large variation of contamination in storm sewer. Nevertheless, a Pearson Ascending Hierarchical Classification can bring to light similarities in pesticides compartment for storm sewer (Fig. 4). It linked for example metabolites of atrazine and hexazinone which do no longer have marketing authorization, but are presents at trace level in storm sewer. It also brought closer plant protection products like AMPA, spiroxamine and glyphosate while s-metolachlor (the second commonly used herbicide on the region behind glyphosate) is far classified from them because of lower quantification frequency and lower concentrations, maybe in link with its specific application in corn cultures while others are more commonly applied on cereals crops. Interestingly, 1343 DCPMU (degradation product of diuron), azoxystrobin, carbendazim, diuron and isoproturon are all biocides TP10 (used in protection of building materials) and are closely classified from



each other. It seems to confirm that uses are linkable to evolution of concentrations in storm sewer effluents and that statistical approach can segregate uses.

Fluxes calculation increased the data variability previously recorded because of important differences in runoff water collected by each storm sewer for each rain event, with fluxes from 27 g.year<sup>-1</sup> (SS05-2015) to 14600 g.year<sup>-1</sup> (SS10-2013). Most important inputs variations over years were recorded for SS05 (157%), SS06 (154%) and SS10 (149%) while the smallest ones were observed for SS01 (49%), SS02 (21%) and SS09 (44%). Even if no French legislation considers pesticide contaminations of storm sewer effluent, it may exist a risk to impact aquatic ecosystem at local scale because of important concentrations and a potential cocktail effects (Celander, 2011).

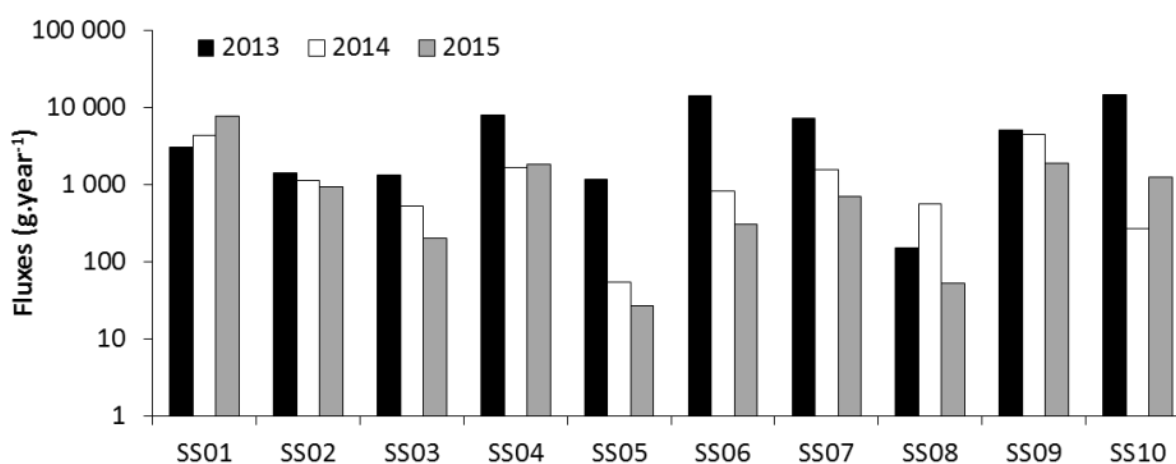


Fig. 5. Pesticides fluxes in storm sewer SS01 to SS10 (g.year<sup>-1</sup>) from 2013 to 2015

### 3.3 Pesticides vectored by wastewaters

#### 3.3.1 Wastewater contamination profile in WWTP

WWTP are well known to represent a source of pesticides because of low performance in micropollutants treatments (Battaglin et al., 2014; Bollmann et al., 2014a; Botta et al., 2009; Campo et al., 2013; Kahle et al., 2008; Köck-Schulmeyer et al., 2013; Kolpin et al., 2006; Loos et al., 2013; Mailler et al., 2016; Martin Ruel et al., 2011; Munz et al., 2017; Münze et al., 2017). Herein, for the three considered WWTP, 12 chemicals were never quantified in both influents and effluents (124 DCPU, acetochlor ESA, alachlor, desethyl-terbutylazine, dichlorvos, dimetachlor, linuron, metolachlor ESA, metolachlor OA, ométhoate, trifloxistrobine) and 8 were systematically detected (AMPA, carbendazim, diuron, DMST, fipronil, glyphosate, imidacloprid, terbutryn). Interestingly, data dispersion is quite low considering the concentrations archived for the three monitored WWTP on both effluents and influents, with average %RSD lower than 100%. The only exceptions were atrazine (129%), diuron (134%), glyphosate (240%), isoproturon (140%) and spiroxamine (236%) in effluents and atrazine (154%), diuron (180%), glyphosate (199%), hexazinone (225%), hydroxyatrazine (177%), isoproturon (152%) and spiroxamine (146%), on the basis of 28 sampling days. It attested a good homogeneity between the different urban effluents, in link with practices, putting in light a global

contamination of on the metropolis territory. Compared to others WWTP, concentrations of atrazine and diuron were of the same order than ones references by Choubert et al. (2011) on 19 WWTP of various types, processes and sizes, but concentrations of isoproturon were herein at least 5 times more important. Compared to a large panel of European WWTP effluents (Loos et al., 2013), concentrations were of the same range of concentration for diuron, isoproturon and simazine. However pics of atrazine were detected on WWTP2 in December 2015 (1200 – 6700 ng.L<sup>-1</sup> in effluent) while habitually detected at less than 30 ng.L<sup>-1</sup>. Furthermore, when quantified, atrazine is only present in the WWTP2 effluent, attesting of a specific source on the watershed compared to others WWTP. Nevertheless, it seemed that pesticides contamination profiles and concentrations are quite similar between WWTP attesting of common uses responsible of inputs. However, differences of concentrations can be explained by the wastewater network structure concerning runoffwater inputs proportion in effluents that may disturb treatment processes.

Fipronil identified previously as a chemical of concern against aquatic ecosystems was quantified from 3.6 to 90.1 ng.L<sup>-1</sup> in influents and from 5.9 to 59.7 ng.L<sup>-1</sup> in effluents, at concentrations close to ones referenced by Sadaria et al. (2017) on Californian WWTP in USA (8.6-74.9 ng.L<sup>-1</sup> in influents against 14.3-48.6 ng.L<sup>-1</sup> in effluents).

### 3.3.2 Pesticides removal efficiency

Fluxes have been calculated following recommendations of Choubert et al. (2017): only couple of values with at least one superior than 10 times the IQ were considered to ensure good reproducibility. Moreover, removal efficiency was evaluated only for chemicals with a quantification frequency superior to 70%: AMPA (-42 ± 54%), diuron (-19 ± 54%), DMSA (39 ± 17%), DMST (43 ± 22%), fipronil (19 ± 35%), glyphosate (16 ± 59%), imidacloprid (-2 ± 25%) and terbutryne (17 ± 33%) for which results were summarized in Fig. S9.

Removal efficiency were inferior to 30% for AMPA, diuron, fipronil and considered as bad according Choubert et al. (2011) and Martin Ruel et al. (2011). To our knowledge, it is the first time fipronil's treatment efficiency was evaluated. One might have expected this chemical was efficiently retained in sludge, taking in account its logP (3.75) and logD at pH 8 (4.49) but other mechanisms than hydrophobicity comes in removal of chemicals like bacterial degradation. Moreover removal efficiency is constant between the different WWTP indicating reproducible treatments between WWTP. Same compartments were recorded to imidacloprid while differences of treatment performance were observed between WWTP1 and WWTP 3 concerning AMPA, diuron, DMSA, DMST, glyphosate and terbutryne. It highlighted variations in treatment performance between WWTP, perhaps on the basis of effluent nature or runoff water proportion in the wastewater composition which can affect treatment performance, while the three structures share the same mechanisms of treatment.

### 3.3.3 Wastewater network characterization

Poor treatment performance associated with strong concentrations of pesticides putted in light interest in wastewater characterization, especially concerning chemicals like fipronil, knew to have impact on aquatic ecosystems at low concentrations.

Over all 44 wastewater samples, 13 were never quantified (acetochlor ESA,alachlor, chlortoluron, DEA, desetyl-terbutylazine,DIA, dichlorvos, dimetachlor, flzasulfuron, linuron, metolachlor ESA, metolachlor OA, ométhoate) but none were quantified systematically although 10 were quantified in 75% of samples or more (AMPA, carbendazim, diuron, DMSA, DMST, fipronil, fipronil sulfide, fipronil sulfone, glyphosate, terbutryn), and plus 2 in more than 50% samples (azoxystrobin, imidacloprid). 28 chemicals were quantified at least once in raw wastewater but only 18 in domestic effluents although AMPA, carbendazim, DMSA, fipronil, fipronil sulfone and glyphosate were systematically quantified in these while respectively in 38%, 54%, 96%, 71%, 68% and 88% in raw wastewaters. Chemicals presents in domestic effluents were systematically quantified in raw wastewaters but the opposite was not true, highlighting the fact that these ones resulted from domestic effluents mixing together but also mixing with others effluent kinds like industrial ones, susceptible dilute them but also to bring specific contaminants (124 DCPU, 134 DCPU, atrazine, diflufenican, hexazinone, metolachlor, simazine, spiroxamin, terbutylazine, trifloxistrobine). The dilution was confirmed with the comparison of concentrations between these two effluent typologies for the common chemicals as shown in Fig. 6: at least fipronil, fipronil sulfone and DMST were significantly more concentrated in DOM than in WW indicating an important source. On the opposite, isoproturon, diuron and terbutryn came from another part of the wastewater network from unidentified source. Fipronil is an insecticide used as biocide TP18 (insecticides, acaricides and products to control other arthropods) as anti-termites or as anti-fleas in a veterinary purpose. The biocide uses were discarded because inputs in WW network are supposedly linked to runoff water while sampling was performed in exclusively after a minimum of 5 days of dry weather. Moreover, recent work (Teerlink et al., 2017) confirmed fipronil inputs in link with treated pets owners after laundry because of spot on transfer from pet to owner, On the same principle, DMST is a transformation product of tolylfluanid, a fungicide used as biocide TP8 (wood protection) and TP21 (antifoaming) that could have been introduced in WW network on the same way than fipronil following transfer to private consumer and cleaning operations.

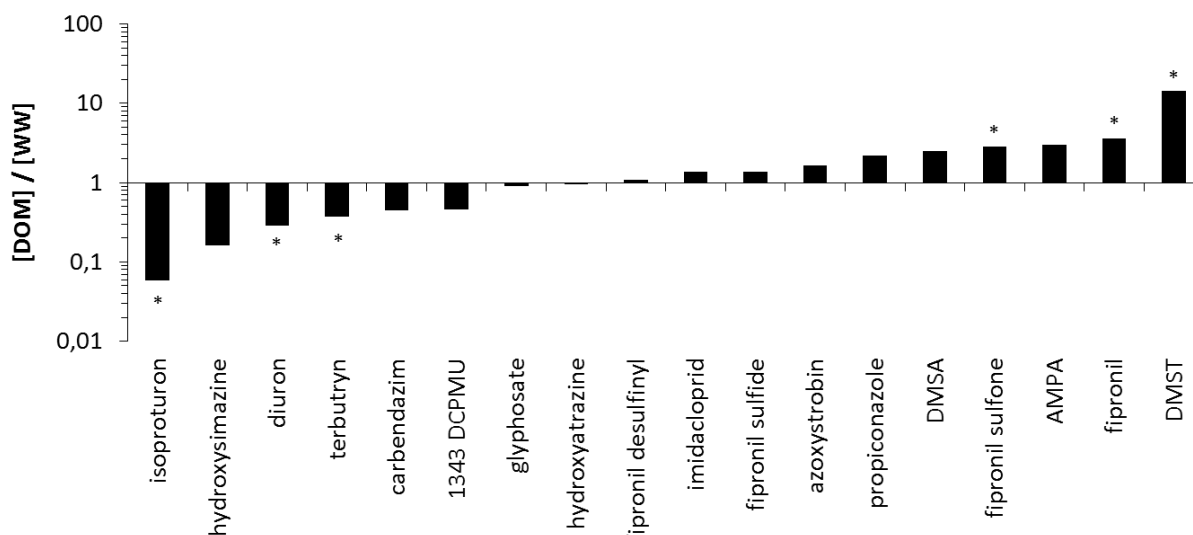


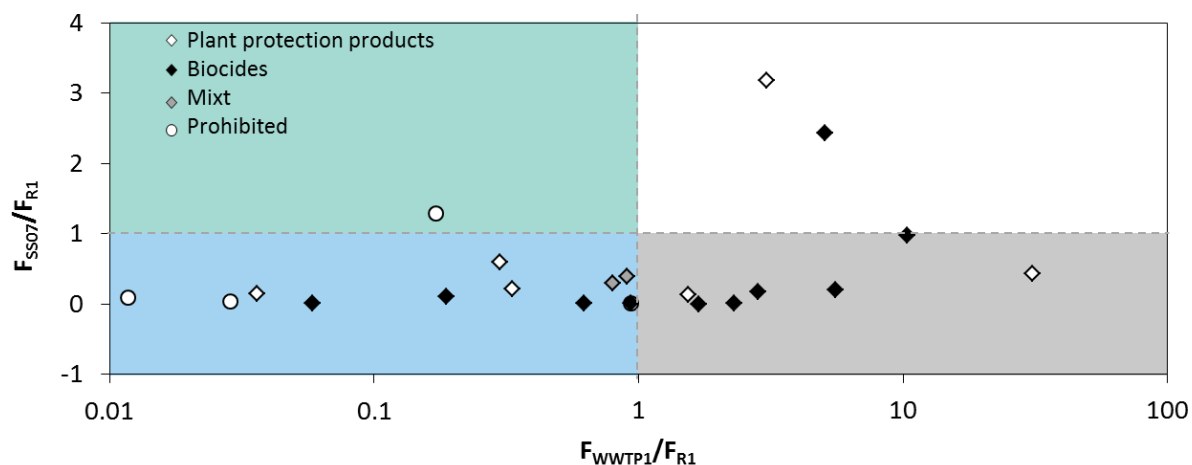
Fig. 6. Concentration ratio between DOM and WW ; \*: significant differences between W and D based on a Mann-Whitney test with  $\alpha=0.05$

According to their position in wastewater network, pesticides' fluxes in DOM ( $28.8 \pm 28.2 \text{ mg.day}^{-1}$ ) were average 10 times less important than WW ones ( $310.4 \pm 481.6 \text{ mg.day}^{-1}$ ).

### **3.4 Pesticides' sources identification on the Jalle de Blanquefort river watershed**

Source tracking had been tested on the Jalle de Blanquefort watershed. Comparison of annual fluxes allowed classifying three potential sources of pesticides: WWTP1's effluent, SS07 and R1 as reference of agricultural uses (Fig. 7). Calculating fluxes on a year basis decrease the variability induced by storm sewer. However because of a lack of data concerning flow rate of the Jalle de Blanquefort, only years 2015 and 2016 were considered in the flux calculation.

WWTP seemed to be the major vector for biocides (diuron, fipronil, fipronil sulfide, imidacloprid, terbutryne), but also one plant protection product (spiroxamine) and AMPA. In addition to being degradation product of glyphosate, AMPA is also a detergent by product (Skark et al., 1998) which probably explained the important concentration in WWTP. However, non-satisfactory explanation was found concerning spiroxamine. Biocides strongly presents in WWTP are veterinary insecticides (fipronil and transformation products or imidaclopride), also as building materials' protection products (diuron, terbutryn). As reminded before fipronil is brought in waster network because of veterinary uses and input result of direct transfer (pet bathing) or indirect transfer after deposit on indoor surfaces and cleaning operation like laundry, washing hand or showering (Sadaria et al., 2017; Teerlink et al., 2017). It had been shown that fipronil and it's degradation products can be sorbed on indoor dust, resulting in an ambient of contamination (Mahler et al., 2009). There is a strong probability that imidacloprid inputs resulted also of these transfer mechanisms while this chemical is involved in same uses as fipronil (Teerlink et al., 2017).



	$F_{WWTP1} < F_{R1}$	$F_{WWTP1} > F_{R1}$
$F_{SS07} < F_{R1}$	Atrazine (P), acetochlor ESA (P), azoxystrobine (M), chlortoluron (PP), DEA (P), DIA (P), diflufenican (PP), DMSA (B), DMST (B), fipronil sulfone (B), hexazinone (P), hydroxyatrazine (P), hydroxysimazine (P), isoproturon (B), metolachlor (PP), metolachlor ESA (PP), metolachlor OA (PP), propiconazole (M), simazine (P), trifloxystrobine (PP)	AMPA (PP), diuron (B), fipronil (B), fipronil sulfide (B), imidacloprid (B), spiroxamine (PP), terbutryn (B)
$F_{SS07} > F_{R1}$	Flazasulfuron (PP), desethyl-terbutylazine (P), terbutylazine (P)	1343 DCPMU (B), carbendazim (B), fipronil desulfinyl (B), glyphosate (PP),

Fig. 7. Pesticides classification for the Jalle de Blanquefort's watershed on the basis of annual fluxes ratio  $F_{SS07}/F_{R1}$  and  $F_{WWTP1}/F_{R1}$ , according to uses as plant protection products (PP), biocides (B), mixed uses (M) or prohibited chemicals (P)

SS inputs were less important than upstream of the river or WWTP effluent, but are still major concerning terbutylazine (anciently used in viticulture, forbidden since 2004 in France) and its degradation product desethyl-terbutylazine possibly presents in runoff waters as a result of atmospheric projection due to tillage operations. Same way of contribution can be incriminated for flazasulfuron, but atmospheric deposit can also be involved during periods of treatment as it is still used in viticulture or by private consumers.

### 3.5 Private consumers impacts

Interestingly, it seemed that carbendazim, DMSA, glyphosate and terbutryne which were mostly brought by WWTP effluents were also major constituents of domestic wastewaters. It indicates that private consumers contribute without awareness to pesticides inputs. To estimate the contribution of domestic effluents to WWTP, WWTP1 annual fluxes were calculated for 50 to 200 household (110 to 440 habitants according to the National Institute of Statistics for Economic Studies (Jacquot, 2006), and compared to average fluxes in domestic wastewaters taking in account the water flow ((1) on the basis of average water flow of WWTP1.

This approach is based on too few samples from different watersheds, introducing high variability as a result. However, considering a factor 5 of uncertainties, it clearly separates two tendencies.

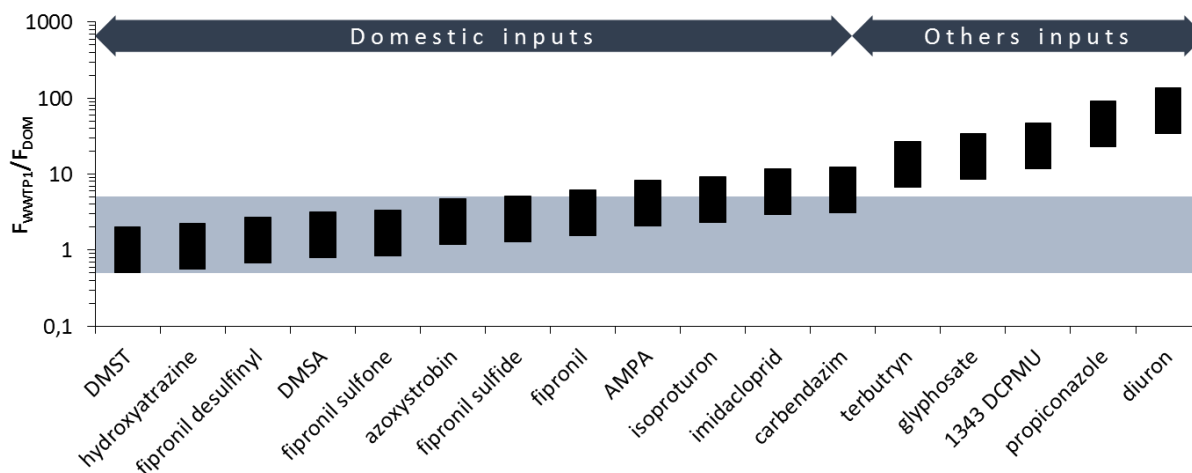


Fig. 8. Minimal and maximal value of ratio between annual WWTP fluxes and domestic effluent fluxes considering 50 to 200 families.

It identified AMPA, azoxystrobin, carbendazim, DMSA, DMST, fipronil, fipronil desulfinyl, fipronil sulfide, hydroxymazine and imidacloprid as mostly introduced via domestic wastewater network while 1343 DCPMU, diuron, glyphosate, propiconazole and terbutryne were introduced elsewhere in the wastewater network. Biocides used in building material protection were less susceptible to result from domestic inputs while this is clearly the case for fipronil as assumed by Teerlink et al. (2017) and to a lesser extent to imidacloprid. A sampling focus on a unique WWTP watershed could give us more information about pesticides' origin in wastewater, especially considering not only dry weather samples but also samples made for rain periods to understand part brought by runoff waters.

#### 4. Conclusion

This study focused on pesticides inputs in surface water in an urban context. It characterized the contamination of a peri-urban river for which it confirmed the major role played by agriculture concerning plant protection product. On the other hand, biocides involved in wood protection or construction material protection were mainly introduced via WWTP with low treatment efficiency according to literature. Storm sewer presented strong variations in both concentrations and contamination profiles between the different selected storm sewers but also between sampling campaigns, highlighting the necessity to consider them in a reduction at source logic. Some pesticides seemed to be linked with a unique source like fipronil or imidacloprid (veterinary treatment against fleas) introduced via wastewaters or terbuthylazine via storm sewer, while others like glyphosate or carbendazim appeared to be shared between both storm sewer and WWTP.

Wastewaters contributed in inputs of the most concerning pesticides, representing a major axis in a reduction at source context especially considering the fact that most part of biocides found in WWTP effluents were brought in wastewater network at head-end by private consumers without their knowledge.

#### Acknowledgements

This study was funded by RESEAU, REGARD and “Plan Micropolluants Bordeaux Métropole” projects (associating as partners: Bordeaux Métropole, SUEZ, IRSTEA, Water Agency, French Biodiversity Agency, CNRS, University of Bordeaux, CHU and Aquitaine Regional Council). This work was also funded by the Aquitaine Regional Council and has been carried out with financial support from the French National Research Agency (ANR) in the frame on the Investments for the future program, within the Cluster of Excellence COTE (ANR-10-LABX-45).

Supplementary informations

**Table S2. Information about monitored pesticides with mode of action (F: fungicide; H: herbicide; I: insecticide; TP: transformation product), PNEC (\*: INERIS, (2017); \*\*: Tousova et al. (2017); \*\*\*: ANSES (2017)), EQS from European Water Framework Directive (European Community, 2000) and quantification limits in river, storm sewer (storm sewers) and WW (wastewaters and wastewater treatment plant)**

Chemical	No. CAS	Action	Uses	PNEC (ng.L <sup>-1</sup> )	EQS-MA (ng.L <sup>-1</sup> )	EQS-CMA (ng.L <sup>-1</sup> )	LQ River (ng.L <sup>-1</sup> )	LQ storm sewer (ng.L <sup>-1</sup> )	LQ WW (ng.L <sup>-1</sup> )
1-(3,4-dichlorophenyl)-3-methyluree	3567-62-2	H (TP diuron)	P	-	-	-	5,3 ± 2	20,1 ± 12,2	24,5 ± 12,9
1,2,4-dichlorophenyl uree	5428-50-2	H (TP diuron)	P	-	-	-	5,1 ± 1,6	19,6 ± 11,3	25,4 ± 16,1
1,3,4-dichlorophenyl uree	2327-02-8	H (TP diuron)	P	-	-	-	1,9 ± 0,6	5,6 ± 6,5	14,2 ± 7,7
acetochlore -ESA	187022-11-3	H (TP acetochlor)	P	-	-	-	1,4 ± 1	2,9 ± 1,4	6,6 ± 4,3
alachlor	15972-60-8	H	P	250*/300**	300	700	2,3 ± 1,3	17,7 ± 16,6	17,5 ± 14,8
aminomethylphosphonic acid	1066-51-9	H (TP glyphosate + detergents)	P	80 000*	452000	-	61,5 ± 28	35 ± 12,2	31,8 ± 31,6
atrazine	1912-24-9	H	P	600*	600	2 000	0,6 ± 0,3	2,1 ± 0,9	5,3 ± 4,8
azoxystrobine	131860-33-8	F	B/PP	56**/950*	950	-	0,2 ± 0,2	0,8 ± 0,1	1,5 ± 0,8
carbendazim	10605-21-7	F	B	150*/**	-	-	0,4 ± 0,2	1,9 ± 1	3,6 ± 2,8
chlorotoluron	15545-48-9	H	PP	100*/**	100	-	0,4 ± 0,4	1,2 ± 1,1	1,5 ± 1
desethylatrazine	6190-65-4	H (TP atrazine)	P	300**	-	-	1 ± 0,2	4,5 ± 2,1	10,4 ± 11,6
desethylterbuthylazine	30125-63-4	H (TP terbuthylazine)	P	2.4**	-	-	0,4 ± 0,3	2,8 ± 3,4	5,9 ± 5,6
desisopropylatrazine	1007-28-9	H (TP atrazine)	P	-	-	-	1,4 ± 0,9	6,6 ± 4,2	17,9 ± 10,3
dichlorvos	62-73-7	I	P	0,6**/0,01*	0,6	0,7	13,4 ± 10,4	35,7 ± 28,2	53,3 ± 48,3
diflufenican	83164-33-4	H	PP	-	10	-	0,3 ± 0,1	0,8 ± 0,2	1,8 ± 1
dimetachlor	50563-36-5	H	PP	-	-	-	0,5 ± 0,3	2,6 ± 2	3 ± 2,6
diuron	330-54-1	H	B	200*/200**	200	1 800	0,8 ± 0,6	3,5 ± 4,4	3 ± 2,4
DMSA	4710-17-2	F (TP dichlofluanid)	P	-	-	-	0,2 ± 0,1	0,7 ± 0,7	1,1 ± 0,6
DMST	731-27-1	F (TP toliifluanid)	P	-	-	-	0,2 ± 0,1	0,5 ± 0,3	0,6 ± 0,3
fipronil	120068-37-3	I	B	0,77***/12**	-	-	0,6 ± 0,2	0,7 ± 0,2	1,5 ± 1,5
fipronil desulfinil	205650-65-3	I (TP fipronil)	P	-	-	-	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,2	0,7 ± 0,6
fipronil sulfide	120067-83-6	I (TP fipronil)	P	-	-	-	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,3
fipronil sulfone	120068-36-2	I (TP fipronil)	P	-	-	-	0,6 ± 0,4	0,6 ± 0,4	1,1 ± 1,2
flazasulfuron	104040-78-0	H	PP	-	-	-	0,8 ± 0,5	2,9 ± 1,2	5,9 ± 4,5
glyphosate	1071-83-6	H	PP	28 000*	28000	-	20,8 ± 12	16,8 ± 10,2	9,1 ± 10,3
hexazinone	51235-04-2	H	P	-	-	-	0,2 ± 0,1	0,8 ± 0,3	1,6 ± 1,1
hydroxyatrazine	2163-68-0	H (TP atrazine)	P	-	-	-	0,4 ± 0,2	2 ± 1	3 ± 2,2
hydroxysimazine	2599-11-3	H (TP simazine)	P	-	-	-	1 ± 1,1	3,1 ± 3,1	5,3 ± 5,2
imidacloprid	138261-41-3	I	B/PP	200*	200	-	0,6 ± 0,6	2,1 ± 0,7	6,2 ± 5,3
isoproturon	34123-59-6	H	B	300**/320*	300	1000	0,1 ± 0	1,3 ± 1,8	0,5 ± 0,6
linuron	330-55-2	H	PP	1 000*	1000	-	0,4 ± 0,2	1,3 ± 1,6	2,6 ± 2,1
metolachlor	51218-45-2	H	P	-	-	-	0,2 ± 0,1	2,6 ± 2,8	3,5 ± 3,8
metolachlor-ESA	947601-85-6	H (TP metolachlor)	P	-	-	-	2,9 ± 1,1	11 ± 8,3	19,6 ± 16,6
metolachlor-OA	152019-73-3	H (TP metolachlor)	P	-	-	-	1,7 ± 1,3	12,1 ± 10	14,7 ± 12,2
omethoate	1113-02-6	I	P	0,84*	-	-	0,8 ± 0,7	2,6 ± 1,7	4,6 ± 7,9
propiconazole	60207-90-1	F	B/PP	230**/1600*	-	-	1,3 ± 0,6	4,4 ± 4,1	6 ± 3,5
simazine	122-34-9	H	P	500*/1000*	1000	4 000	1,9 ± 1,7	6,7 ± 4	17,2 ± 8,5
spiroxamine	118134-30-8	F	PP	-	-	-	0,5 ± 0,5	0,6 ± 0,8	0,5 ± 0,4
terbuthylazine	5915-41-3	H	P	60*/220**	-	-	0,2 ± 0,1	1,8 ± 1,5	3 ± 4
terbutryn	886-50-0	H	B	6,5**	65	340	0,2 ± 0,1	0,5 ± 0,5	0,9 ± 1,2
trifloxystrobin	141517-21-7	F	P	-	-	-	0,1 ± 0,1	1 ± 1,3	0,8 ± 0,4



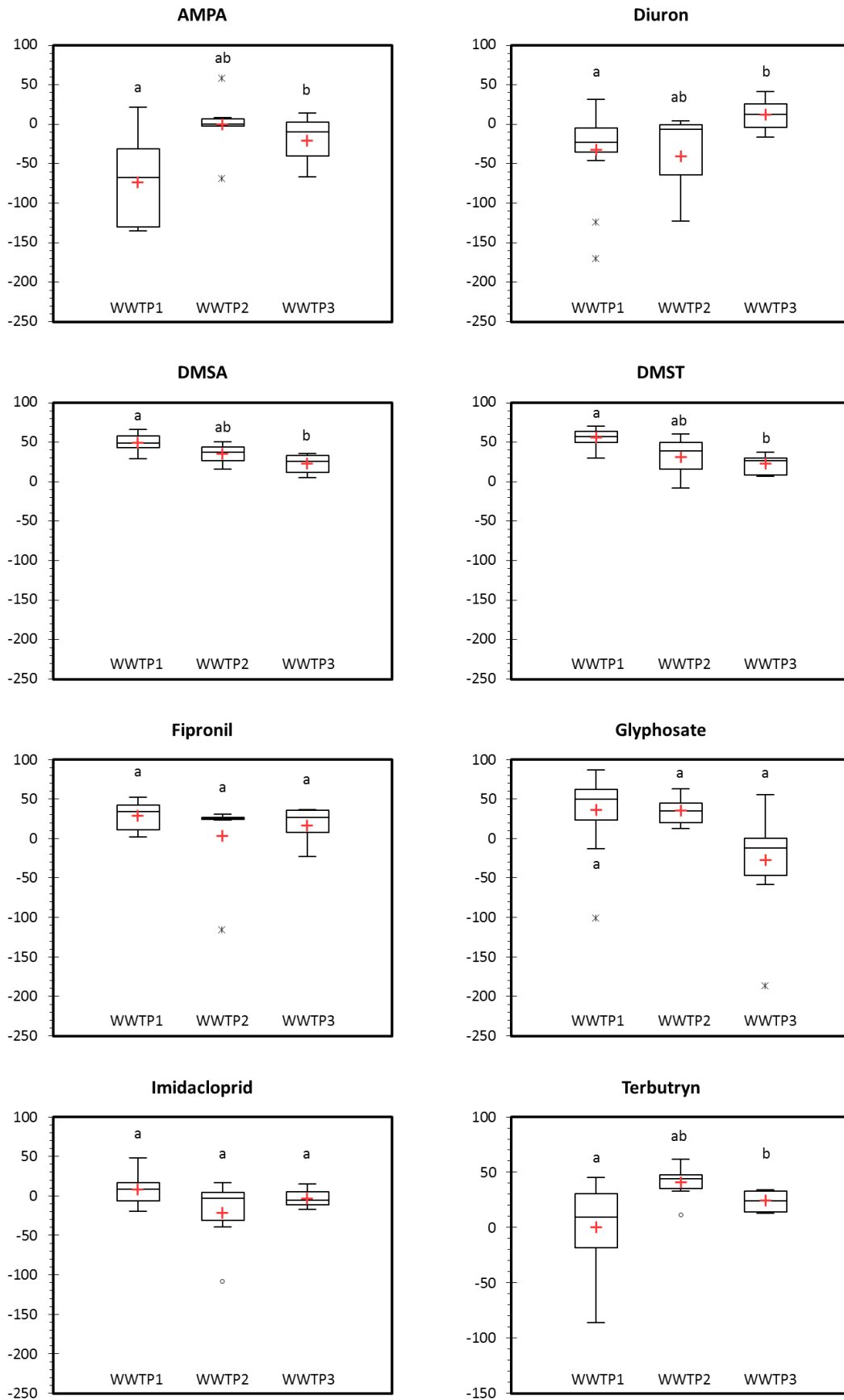


Fig. S9. Pesticides removal efficiency in WWTP1, WWTP2 and WWTP3 based on significant data according to Choubert et al. (2017) – Kruskal Wallis and Cover Inman pairwise comparison ( $\alpha$ : 0.05)



**PUBLICATION 2: Etude de la contamination de la masse d'eau en pesticides, comparatif entre prélèvements ponctuels et échantillonnage passif – Application à des eaux naturelles et à des effluents de zones industrielles de la région bordelaise**

Vincent DUFOUR<sup>1</sup>, Justine CRUZ<sup>1</sup>, Mélodie CHAMBOLLE<sup>2</sup>, Damien GRANGER<sup>2</sup>, Karyn LE MENACH<sup>1</sup>, Patrick PARDON<sup>1</sup>, Xavier LITRICO<sup>2</sup>, Hélène BUDZINSKI<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>UMR CNRS 5805 EPOC, Université de Bordeaux, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence, France

<sup>2</sup>LyRE - Université de Bordeaux, Domaine du Haut-Carré, Bâtiment C4, 2<sup>e</sup> étage, aile gauche, 33400 Talence, France

Revue des Sciences de l'Eau

Reçu le 12 décembre 2014, accepté le 4 février 2015



---

Résumé

Cent dix-neuf pesticides ont été recherchés dans des eaux naturelles de la Jalle d'Eysines, un cours d'eau aquitain, et dans des effluents de zones industrielles bordelaises, au cours de deux campagnes de prélèvement. Les molécules ont été quantifiées à partir de prélèvements moyennés sur 24 h. En parallèle, des échantillonneurs passifs de type POCIS (Polar Organic Chemicals Integrative Sampler) ont permis d'établir un suivi qualitatif. Les profils moléculaires au sein d'un même type de masse d'eaux sont identiques, mais différent entre une eau naturelle et un effluent de zone industrielle. L'approche qualitative *via* les POCIS a permis de quantifier des molécules non détectées lors des prélèvements moyennés, tant pour les eaux de la Jalle d'Eysines que pour celles des zones industrielles. Les échantillonneurs passifs semblent donc prometteurs pour la caractérisation de masses d'eaux de différentes origines, en ce qui concerne les pesticides dont le log  $K_{ow}$  est compris entre un et quatre. Il est cependant nécessaire de développer la démarche PRC (Performance Reference Compounds) afin d'y ajouter une visée quantitative.

Mots clés : Pesticides, eaux de rivière, effluent, POCIS, échantillonnage passif.

---

**Abstract**

One hundred nineteen pesticides were investigated in the Aquitaine river “la Jalle d’Eysines”, and in industrial-zone sewage waters from Bordeaux in France, for two sampling campaigns. Compounds were quantified with average grab sampling and Polar Organic Chemical Integrative Samplers (POCIS) were used at these sampling points for screening purposes. Waters of the same origin had similar contamination profiles. However these profiles were different in structure and concentration between waters of different origins. The qualitative approach with passive samplers demonstrates that some compounds are not quantified in grab samples for both natural and sewage waters. POCIS seem to be interesting for pesticide analysis for the different kinds of water, provided that the targeted compounds have a log KOW value between one and four. The development of Performance Reference Compounds appears to be necessary to implement a quantitative approach based on passive sampling.

*Key words: Pesticides, river water, sewage, POCIS, passive sampling.*

## **Introduction**

L’eau douce représente seulement 2,6 % de la ressource et nécessite une attention toute particulière au regard de la multiplicité des usages qui en sont faits. Cependant, de plus en plus de masses d’eaux sont impactées par la présence de contaminants organiques. Les pesticides sont des composés biocides, utilisés pour réguler les espèces nuisibles. Les entrées dans l’environnement, et notamment les cours d’eau, se font généralement par le lessivage des surfaces contaminées lors des précipitations. Les pesticides peuvent alors être retrouvés dans les eaux environnementales à des niveaux proches des limites de détection ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ), mais aussi à des concentrations pouvant atteindre le  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Certains composés restent préoccupants même à de faibles teneurs : le fipronil par exemple est un insecticide utilisé (de façon non exclusive) dans différentes formulations antipuces, antitiques et antitermites, et possède une concentration prédite sans effet (PNEC) de  $0,77 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ . De plus ses produits de dégradation semblent tout aussi toxiques que lui, comme le rappellent les travaux de GUNAZEKARA et al. (2007). Il semble majoritairement apporté dans l’environnement via les rejets de stations d’épuration, qui ne sont pas prévues pour traiter ce type de contaminant comme le rappellent CHOUBERT et al. (2012). Il est donc important de suivre et caractériser la teneur en pesticides de différentes masses d’eaux afin de cerner les apports et de faire évoluer nos systèmes de traitement et d’exploitation de l’eau.

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1. Composés et matériaux

Les solvants employés (Scharlau; ICS, Belin-Béliet, France) ont un grade de pureté HPLC : méthanol (MeOH), et dichlorométhane (DCM). La fraction particulaire et la fraction dissoute ont été séparées à l'aide de filtres en fibres de verre (Whatman; GF/F; 0,7 µm). Les membranes des échantillonneurs passifs sont en polyethersulfone (VWR; 0,1 µm, 90 mm de diamètre). La phase Oasis® HLB (60 µm) et les cartouches SPE Oasis® HLB (3 cc, 60 mg) proviennent de la société Waters (Guyancourt, France). Les 119 pesticides sont de haute pureté chimique (> 90 %) et ont été fournis par Cluzeau Info Labo (Sainte-Foy-la-Grande, France) et Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France). Ils sont référencés dans le tableau 1.

### 2.2. Plan d'échantillonnage

L'étude porte sur deux types d'eau différents : (1) la Jalle d'Eysines, un cours d'eau de la région bordelaise (caractérisée sur quatre points de prélèvements différents) et (2) les effluents de cinq zones industrielles de la région bordelaise. Deux campagnes d'échantillonnage ont été conduites en juillet et septembre 2013, à la fois par prélèvement moyenné sur 24 h à l'aide d'un préleveur automatique (bouteilles en polypropylène) et par échantillonnage passif via la pose de POCIS, dans une visée qualitative.

### 2.3. Analyses des eaux

Avant de procéder aux extractions, l'eau est filtrée en laboratoire afin de séparer la fraction particulaire de la fraction dissoute. Les pesticides ont été extraits et analysés selon deux techniques différentes. L'extraction des pesticides polaires à moyennement apolaires (78 molécules) se fait par Solid Phase Extraction (SPE), adapté des travaux de BELLES (2012). Les cartouches contenant de la phase Oasis® HLB (3 cc, 60 mg) sont conditionnées par 5 mL de méthanol et 5 mL d'eau dépourvue de matière organique dissoute (MOD) amenée à pH 2 par de l'acide chlorhydrique. L'échantillon (200 mL) est acidifié à pH 2 (HCl) et dopé en étalons internes en fonction de la contamination supposée de l'eau, avant d'être mis à percoler au travers de la cartouche à une vitesse de 15 mL·min<sup>-1</sup>. Les cartouches sont ensuite séchées sous vide durant 30 min. Les composés sont élués avec 3 mL de méthanol, qui seront reconcentrés à 300 µL sous flux d'azote. L'extrait est analysé en chromatographie liquide (Agilent 1200) couplée à de la spectrométrie de masse en tandem (Agilent 6460). Des échantillons artificiels créés à partir d'eau dépourvue de MOD dopée en composés natifs à une concentration de 50 ng·L<sup>-1</sup>, sont extraits en parallèle pour calculer des rendements d'extraction.

Les pesticides les moins polaires (41 molécules) sont extraits par Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE). Un barreau en PDMS (polydiméthylsiloxane) est introduit dans l'eau (100 mL) préalablement dopée en étalons internes. L'ensemble est mis à agiter durant 16 h à l'abri de la lumière afin de permettre l'adsorption

des composés sur le barreau. Le barreau est rincé à l'eau ultrapure Millipore (dépourvue de MOD et de minéraux) puis séché afin de le débarrasser de tout matériau pouvant entrer en combustion. La désorption thermique a lieu à 280 °C au niveau du Thermal Desorption Unit (TDU) et l'injection se fait au niveau du Cool Injection System (CIS) vers un système de chromatographie gazeuse (Agilent 7890) couplée à la spectrométrie de masse en tandem (Agilent 7000A QQQ).

Les rendements d'extraction sont évalués par le biais de l'extraction d'échantillons artificiels créés à partir d'eau ultrapure Millipore (100 mL) dopée en composés natifs à des concentrations de 5 et 20 ng·L<sup>-1</sup>.

**Tableau 1. Liste des pesticides étudiés – classement par cible**

Anti-fouling	Fongicide	Herbicide	Insecticide	Produit de dégradation
Chlorothalonil	Azoxystrobine	Acétochlore	Acrinathrine	1,2,4-dichlorophénylurée
Irgarol	Carbendazim	Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique	Bifenthrine	1,3,4-dichlorophénylurée
	Dichlofluanide	Acide 4-chloro-2-méthylphénoxy acétique	Carbofuran	1-(3,4-dichlorophényl)-3-méthylurée
	Difenoconazole	Alachlore	Chlorfenvinphos	Acétochlore ESA
	Epoxiconazole	Ametryne	Chlormephos	Acétochlore OXA
	Famoxadone	Asulame	Chlorpyrifos-ethyl	Alachlore OXA
	Fenarimol	Atrazine	Chlorpyrifos-methyl	Atrazine 2 hydroxy
	Fenbuconazole	Carbetamide	Cyfluthrine	Atrazine déséthyl
	Fenpropidine	Chlorotoluron	Cypermethrine	Atrazine desisopropyl
	Fipronil	Chlorsulfuron	Cyromazine	Diméthylaminosulfanilide
	Fluquinconazole	Cyanazine	Diazinon	Endosulfan sulfate
	Flusilazole	Diflufenican	Dichlorvos	Fipronil desulfanyl
	Flutriafol	Dimetachlore	Diflubenzuron	Fipronil sulfide
	Hexaconazole	Diuron	Dimethoate	Fipronil sulfone
	Penconazole	Flazasulfuron	Endosulfan	Hydroxysimazine
	Prochloraz	Fluazifop-p-butyl	Esfenvalerate	Metolachlor ESA
	Propiconazole	Foramsulfuron	Ethrophos	Metolachlor OA
	Spiroxamine	Hexazinone	Fenithrothion	N,N-diméthyl-N'-p-tolylsulfamide
	Tebuconazole	Isoflaxaflutole	Fenvalerate	Terbutylazine desethyl
	Tetraconazole	Isoproturon	Fosthiazate	
	Thiram	Linuron	Imidaclopride	
	Tolclophos-methyl	Metazachlore	Lambda-cyhalothrine	
	Tolyfluanide	Metolachlor	Malathion	
	Triadimefon	Metoxuron	Monocrotophos	
	Triclocarban	Metribuzin	Ométhoate	
	Trifloxystrobine	Metsulfuron-methyl	Permethrine	
		Monolinuron	Phosalone	
		Nicosulfuron	Phosmet	
		Piclorame	Phoxime	
		Promethryne	Pymetrozine	
		Propachlore	Tau-fluvalinate	
		Propazine	Tebufenozide	
		Prosulfuron	Thiamethoxam	
		Quizalofop	Trichlorfon	
		Quizalofop-p-tefuryl		
		Simazine		
		Terbutryn		
		Terbutylazine		
		Trifluraline		

## **2.4. Échantillonnage passif**

Les POCIS sont montés en laboratoire. Ils se composent de 0,2 g de phase Oasis® HLB piégée par deux membranes en PES maintenues ensemble par deux anneaux en acier inoxydable. La surface exposée est de 45,8 cm<sup>2</sup>. La phase et les membranes sont préalablement nettoyées trois fois 15 min au méthanol (MeOH). Trois POCIS sont immergés par point durant dix jours, protégés par une cage en acier inoxydable.

Après récupération et démontage des POCIS, la phase est mise dans des cartouches SPE en verre, entre deux frittés en polypropylène. Elle est séchée sous vide durant 1 h puis l'élution est effectuée, comme décrit dans les travaux de TAPIE et al. (2011), à l'aide de trois solvants : 10 mL de MeOH, 10 mL de MeOH/DCM (50:50), et 10 mL de DCM. Les extraits d'un même triplicata de POCIS sont rassemblés en un seul afin d'augmenter la quantité de matériel disponible à l'analyse. Cet extrait « cumulé » est reconcentré à un volume de 3 mL dont 40 µL seront transférés dans un flacon d'injection contenant les étalons internes.

L'analyse se fait par injection liquide en chromatographie gazeuse (Agilent 7890) couplée à la spectrométrie de masse en tandem (Agilent 7000A QQQ) pour les pesticides les plus apolaires, et en chromatographie liquide (Agilent 1200) couplée à de la spectrométrie de masse en tandem (Agilent 6460) pour les composés les plus polaires.

## **3. Résultats et discussion**

### **3.1. Caractérisation de la contamination en pesticides**

Au maximum, 26 des 119 pesticides recherchés sont détectés sur la Jalle d'Eysines. Les concentrations extrêmes sont mesurées au niveau du point « Aval collecteur Rocade » : 0,3 ng·L<sup>-1</sup> et 164 ng·L<sup>-1</sup> respectivement pour le fipronil sulfide (un métabolite du fipronil) et le métolachlore ESA (un métabolite du S-métolachlore, un herbicide). Les « concentrations cumulées » en pesticides le long de la Jalle d'Eysines présentent une plus forte contamination en se dirigeant vers l'aval : elles fluctuent de 185 à 281 ng·L<sup>-1</sup> lors de la première campagne et de 152 à 221 ng·L<sup>-1</sup> lors de la seconde (Figure 1). En revanche, les « concentrations cumulées » sont stables entre les deux campagnes. Certains pesticides sont retrouvés de façon systématique : l'atrazine-2-hydroxy (produit de dégradation de l'atrazine, un herbicide interdit en France depuis 2003), le diuron et l'hexazinone (des herbicides), le DMSA (produit de dégradation du tolyfluanide, un fongicide), l'imidaclopride (un insecticide), le S-métolachlore et le métolachlore ESA. Les pesticides suivants ont été retrouvés sept fois sur huit pour l'ensemble des points sur les deux campagnes de prélèvement : l'acétochlore ESA, (produit de dégradation de l'herbicide acétochlore), le carbendazime (un fongicide), le diflufenican et la terbuthryne (deux herbicides). Il faut noter l'apparition du fipronil à partir du point « Aval STEP Cantinole », à des concentrations dépassant sa PNEC (0,77 ng·L<sup>-1</sup>). Le fipronil n'étant pas retrouvé au point amont de la station d'épuration (STEP), il est donc légitime de supposer que le rejet de la

STEP représente une source d'apport dans le milieu pour ce composé ainsi que pour d'autres pesticides comme cela a été mis en avant par Choubert et al. (2012).

Concernant l'analyse des contaminants dans les zones industrielles bordelaises, les concentrations cumulées varient de 200 ng·L<sup>-1</sup> à 830 ng·L<sup>-1</sup> respectivement pour les zones industrielles d'Artigues campagne n° 2 et Bruges campagne n° 1. Les concentrations cumulées de la deuxième campagne sont de 10 à 40 % inférieures à celles de la première campagne, avec des profils de contamination différents d'une campagne sur l'autre selon le point considéré. On peut aussi observer que le profil des effluents diffère de celui des eaux naturelles de par la forte présence de perméthrine, d'imidaclopride, de flutriafol, de carbendazime et d'hexazinone. La concentration maximale est observée pour le futriafol sur la zone industrielle de Pessac, deuxième campagne avec 170 ng·L<sup>-1</sup>.

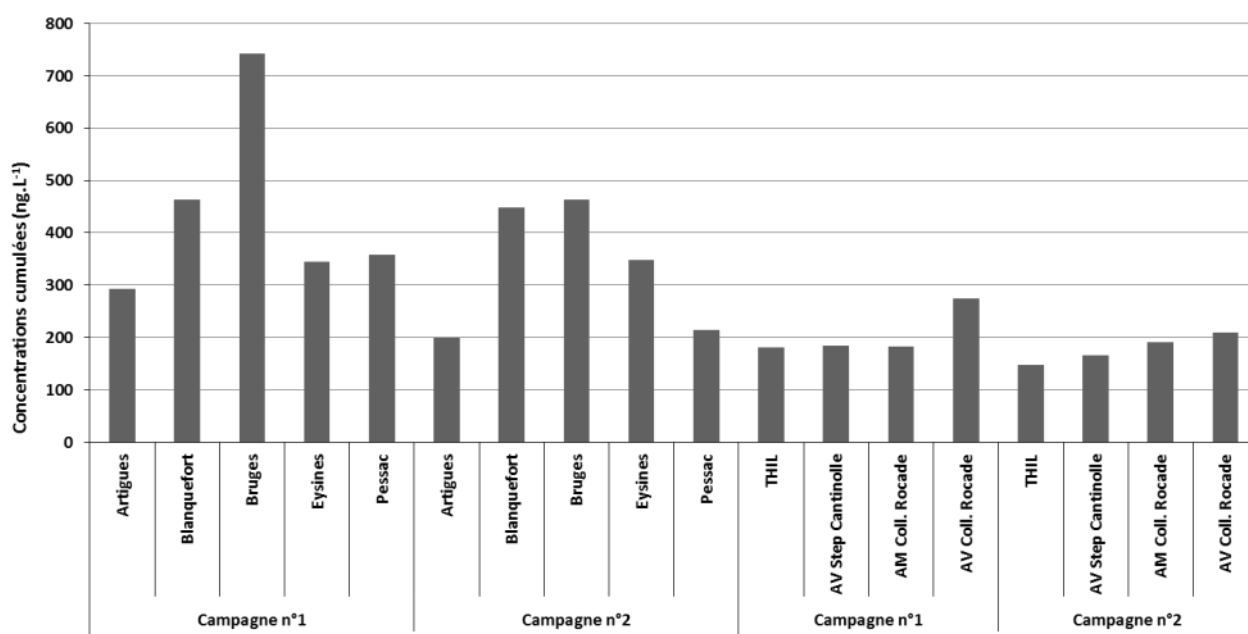


Figure 1. Concentration des masses d'eaux en pesticides en fonction de la campagne et des points de prélèvements

### 3.2. Comparatif échantillonnage ponctuel/passif

L'échantillonnage passif a été utilisé dans un but qualitatif, afin de mettre en évidence des molécules indétectables via l'échantillonnage ponctuel. Les données ont été exprimées en ng·g<sup>-1</sup> de phase. La démarche PRC n'ayant pas été utilisée dans le cadre de ces campagnes, il n'est donc pas possible de remonter jusqu'à des concentrations moyennes en ng·L<sup>-1</sup>.

Si l'on se concentre sur les points de la Jalle, les échantillonneurs passifs permettent la détection de 43 pesticides, tous sites et campagnes confondus, contre 26 pour les prélèvements ponctuels (Figure 2). Ils révèlent en outre que les eaux de la Jalle d'Eysines échantillonnées contiennent de façon systématique de l'acétochlore ESA, amétryne, atrazine, atrazine déséthyle, carbendazime, DMST, hydroxysimazine, irgarol, isoproturon, metribuzin, prométhrine, propiconazole, simazine, spiroxamine et terbutylazine, alors que leur



présence n'avait jamais été mise en évidence par la méthode ponctuelle, ce qui met bien en avant le caractère accumulateur de cet outil. Par exemple, il est possible de comparer l'échantillonnage passif et l'échantillonnage ponctuel sur le point le plus amont de la Jalle d'Eysines (THIL) lors de la première campagne. Seules neuf molécules sont quantifiées par échantillonnage ponctuel contre 33 molécules détectées via l'échantillonnage passif.

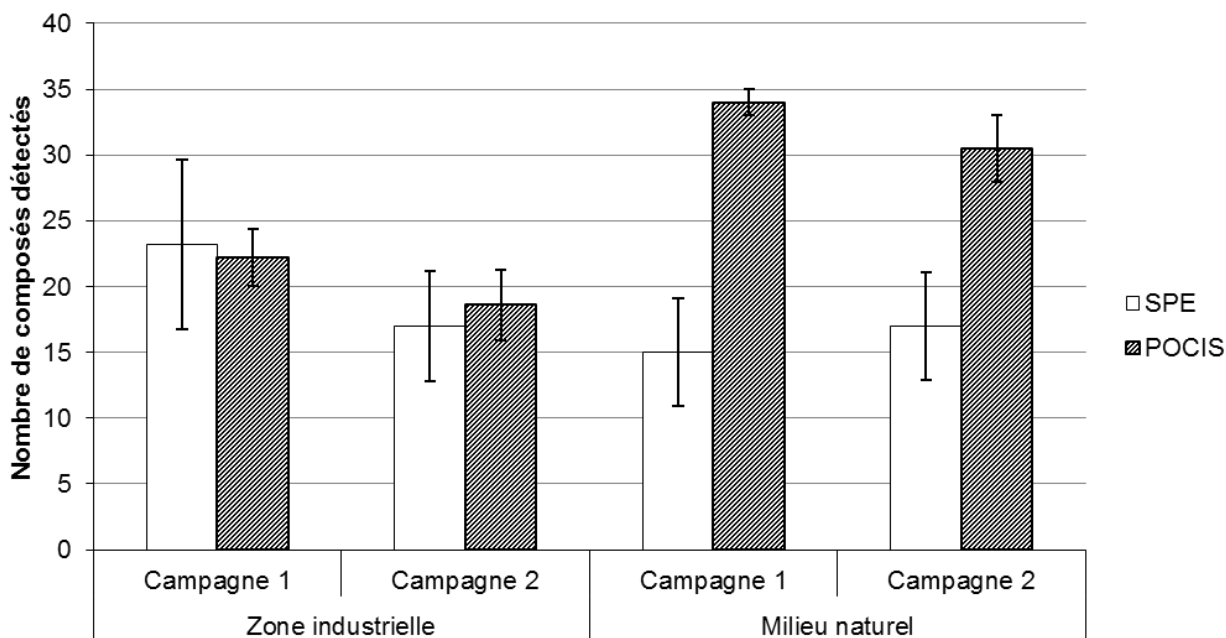


Figure 2. Nombre moyen de composés détectés par point de prélèvement en fonction du mode d'échantillonnage

De même, certains pesticides sont observables par échantillonnage passif et non par SPE dans le cadre de l'étude des zones industrielles : 2,4-D, amétryne, atrazine, chlorpyriphos-éthyl, fosthiazate, hexazinone, isoproturon, malathion, MCPA, metolachlore, prométhryne, propiconazole, simazine, spiroxamine, tébuconazole, terbutylazine. En revanche, certaines molécules (acrinathrine, chlorotoluron, cyfluthryne, cyperméthryne, défenconazole, époxiconazole, éthopophos, famoxadone, fenbuconazole, fluquinconazole, flutriafol, lambda-cyhalothrine, permétrine, phosalone, prosulfuron, tau-fluvalinate et terbutryne) n'ont pu être quantifiées via l'échantillonnage passif (défaut d'accumulation). La cause la plus probable est l'hydrophobicité de ces composés puisque la majorité des molécules non accumulées dans les POCIS mais quantifiables par prélèvement ponctuel sont relativement hydrophobes. Il faut rappeler que les POCIS accumulent principalement les composés ayant un log KOW compris entre un et quatre. Or, certains des composés non accumulés ont des coefficients de partage octanol/eau supérieurs à cette gamme, tels que l'acrinathrine (6,3), la cyperméthrine (5,3) ou encore la famoxadone (4,8). En revanche, certains composés ne sont pas accumulés malgré leurs log KOW compris entre un et quatre, tels que : chlorotoluron (2,5), epoxiconazole (3,3), éthopophos (2,9).

#### 4. Conclusion

L'échantillonnage de masses d'eau d'origines différentes a mis en évidence une différence de profil de contamination entre milieu naturel et effluents, tant au niveau des composés retrouvés qu'au niveau des concentrations qui vont évoluer différemment selon le composé considéré. L'échantillonnage passif a permis l'identification d'une plus large gamme de contaminants, que ce soit dans le milieu naturel ou les effluents de zones industrielles. Il est cependant nécessaire pour le futur de développer l'approche PRC dans l'optique de rendre les POCIS quantitatifs et de comparer les concentrations estimées à celles obtenues par échantillonnage ponctuel. L'objectif à long terme serait l'utilisation des POCIS pour la surveillance rapprochée de différentes masses d'eaux.

### **Remerciements**

Merci aux membres participants au projet RESEAU : la CUB (Communauté Urbaine de Bordeaux), la Lyonnaise des Eaux, le LyRE et la Région Aquitaine. Ce projet est cofinancé par le LyRE et la Région Aquitaine. Cette étude a été réalisée avec le soutien financier de l'Agence Nationale de la Recherche française (ANR) dans le cadre du programme investissements d'avenir, au sein du Laboratoire d'excellence COTE (ANR-10-labx-45).

## **PUBLICATION 3: Development of polar organic chemical integrative samplers adapted to wastewater monitoring: laboratory and *in-situ* approaches**

Dufour Vincent<sup>1</sup>, Dévier Marie-Hélène<sup>1</sup>, Granger Damien<sup>2</sup>, Chambolle Mélodie<sup>2</sup> and Budzinski Hélène<sup>1</sup>

<sup>1</sup>EPOC UMR 5805, Université de Bordeaux, 351 cours de la libération, 33405 Talence, France

<sup>2</sup>LyRE - SUEZ, centre de R&D, rue Pierre Noailles, Domaine du Haut-Carré Bâtiment C4, 33400 Talence

*(Proposition pour soumission à Science of the Total Environment)*

---

### **Abstract**

Aquatic ecosystems play the role of final recipients for micropollutants which can impact water resource quality. Among them pesticides are emblematic organic contaminants which can present toxicity at trace levels. They are brought in environment because of agriculture practices, but wastewater treatment plants (WWTP) are also identified as important vectors resulting from urban uses. Identification of sources of pesticides can give clues to scientific community about uses responsible of inputs inside wastewater network, to reduce them and protect water resources. Passive sampling can be used for pesticide monitoring in surface waters but this approach is limited in wastewater because of a non-adapted design against specific constraints (size, immersion, floating matters) and matrix effects. Polar organic chemical integrative samplers (POCIS) and two new designs of this passive sampler (“mini POCIS” and “POCIS-T”) were calibrated both in laboratory and *in-situ* in WWTP influent to identify a device adapted to the monitoring of organic contaminants in wastewaters. Sampling rates and desorption constants were generated for 39 pesticides, and 4 pharmaceuticals as referent chemicals, for the 3 devices. Mini-POCIS suffered from higher quantification limits due to a less important mass of accumulative phase which can represent a drawback in trace levels analysis. However they seemed to be more adapted to wastewater monitoring than POCIS and POCIS-T which presented curvilinear uptake kinetics in *in-situ* WWTP calibration. This observation is linked with sampling rates, less important in mini-POCIS than in other devices, allowing accumulating contaminants over a longer period. Application in wastewater confirmed the interest of “mini-POCIS”, and allow for the detection of pesticides concentrations ranged from 0.4 ng.L<sup>-1</sup> for diflufenican to 50 ng.L<sup>-1</sup> for diuron.

**Keywords:** POCIS, development, wastewater, pesticides, pharmaceuticals

---

## 1. Introduction

Surface and ground waters represent vital natural resources for multiple uses. They play the role of final recipients for numerous contaminants that may threaten both quality of the resource and aquatic ecosystems. Organic chemicals represent a non-negligible part of these contaminants, released in environment because of human activities (pharmaceuticals, pesticides, flame retardants, surfactants, and so on). Firstly applied in agriculture since 1960's, pesticides are nowadays associated to multiple uses (individual gardening, building material protection, textile protection, polymer protection, wood protection, etc.). They represent a large class of contaminants often toxic at trace levels (Tousova et al., 2017) and frequently quantified in surface water (Focazio et al., 2008; Luo et al., 2014). Fipronil is for example a broad spectrum insecticide frequently used as anti-fleas veterinary treats, with a PNEC below  $\text{ng.L}^{-1}$  while presents in surface waters at concentrations between 1 and 100  $\text{ng.L}^{-1}$  (Gunasekara et al., 2007). Identification of major pesticides sources conducted to identify wastewater treatment plants (WWTP) as important vectors of biocides like fipronil, with potential impact in receiving environments (Köck-Schulmeyer et al., 2013; Munz et al., 2017; Münze et al., 2017). WWTP are ineffective removing pesticide contaminants in urban effluents (Choubert et al., 2011b), highlighting the fact that wastewater monitoring could give clues on compartments and uses responsible of pesticides introduction in wastewater network to reduce inputs at source.

Passive samplers are often deployed for environmental monitoring: these tools can integrate fluctuations of concentration concerning dissolved contaminants, over a medium to long term sampling period and lead to calculate time weighted average concentrations (TWAC) (Alvarez et al., 2007; Booij et al., 2007; Martínez Bueno et al., 2009; Vrana et al., 2016). Among the multiplicity of passive samplers, polar organic chemical integrative samplers (POCIS) are often used in environmental monitoring of polar pesticides (Belles et al., 2014b; Carpinteiro et al., 2016; Gonzalez-Rey et al., 2015; Martínez Bueno et al., 2009; Van Metre et al., 2017; Zhang et al., 2016): this tool developed by Alvarez (1999), allow the characterization of polar chemicals at trace levels with generally better quantifications limits than grab sampling (Alvarez et al., 2005), and can cover large sampling periods without recurrent human interventions nor energy sources as it is the case for auto sampling procedures (Alvarez et al., 2007; Vrana et al., 2005a). However their potential for wastewater for micropollutants monitoring is misled: they are for most part deployed upstream and downstream of WWTP discharge (Bartelt-Hunt et al., 2009) and when deployed into urban effluents, it is often for pharmaceutical monitoring (Amdany et al., 2014; Bailly et al., 2013; Baz-Lomba et al., 2017; Harman et al., 2011b). To our knowledge, pesticides uptakes for POCIS immersed in wastewaters are not referenced yet. However they can be helpful in wastewater network pesticide source tracking to link uses and pesticides inputs in order to reduce them at source when possible, and so contain impact of these chemicals on water resources and aquatic ecosystems in general.

The aims of the current study were the development of POCIS adapted to wastewaters monitoring: actual version is not designed to wastewater monitoring because of the bulkiness of the protective cage that could

limit the immersion in pipes, the presence of floating objects like wipes that could accumulate on cages and both disrupt accumulation or accumulate until rupture of the anchor point, and finally the complexity of the matrix that can roughly interfere with uptake kinetics for pesticides. Calibration of this tool both in controlled conditions and in WWTP influent, more representative of wastewater constraints (Booij et al., 2007; Mazzella et al., 2010), could represent a first step in wastewater pesticides monitoring via passive sampling. Two new designs of POCIS (“mini-POCIS” and “POCIS-Teabag”) were tested here in parallel of the classical POCIS device to evaluate their potential as replacement tools for these particular uses. Their low weight and small size represent advantages in this very heterogeneous matrix, limiting suspensive matter settling or floating objects’ adherence. Moreover in wastewater pipes these new tools can be totally immersed in effluent where POCIS cannot because of their bulkiness, ensuring better suitability for wastewater monitoring. By anticipation of future potential uses and to ensure comparison of tool functioning in wastewater, some pharmaceuticals were calibrated in parallel of pesticides, as urban uses trackers.

A total of 3 passive samplers (POCIS, “mini-POCIS” and “POCIS-T”) were calibrated in parallel in both laboratory condition and *in-situ* in WWTP influent to compare their respective sampling aptitudes.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Chemicals and materials

Analytical grade solvents, methanol (MeOH) was purchased from Atlantic Labo (Eysines, France), while ethyl acetate (EA) and dichloromethane (DCM) were purchased from ICS (Belin-Beliet, France). Ultrapure water was homemade with a Milli-Q system (Millipore SA, St Quentin les Yvelines, France) with resistivity of 18.2 MΩ at 25°C and total organic carbon < 2 ppb. All certified pesticides standards were of high purity and were purchased from Cluzeau Info Labo (Ste Foy la Grande, France), while pharmaceutical ones, also of high purity were provided by Sigma–Aldrich (Saint Quentin Fallavier, France). Solid phase extraction (SPE) Oasis® HLB cartridges (3cc, 60 mg) were purchased from Waters (Guyancourt, France). Glass SPE cartridges and polyethylene frits were provided by Supelco (Saint Quentin Fallavier, France). Polyether sulfone membranes (PES) (0.1µm x 90mm membrane diameter) were purchased from VWR (Fontenay-sous-Bois, France), Oasis® HLB bulk sorbent (60 µm) was purchased from Waters (Guyancourt, France) and POCIS stainless steel rings were provided by Alaser (Talence, France). Mini-POCIS’s rings were made of polyvinylchloride (PVC), provided by Lorton (Pessac, France).

### 2.2. Theory and modelling

#### 2.2.1 *Uptake kinetics*

Passive samples accumulate chemicals following a first order uptake kinetics (Eq. 1) which links the concentrations in the sampler ( $C_{\text{POCIS}}$ , in  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) with the concentration of the molecule in water ( $C_{\text{water}}$ , in  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ), the elimination rate constant of the chemical ( $k_e$ , in  $\text{d}^{-1}$ ), the uptake rate constant ( $k_u$  in  $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ) and the time of exposure ( $t$  in  $\text{d}$ ). Uptake kinetics are usually linear at first and then reached an equilibrium in link with the sorber-water partition coefficient ( $K_{\text{SW}}$ , in  $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ ) which is the ratio between  $k_u$  and  $k_e$ . POCIS are

generally used in a quantitative way, focusing on the first part of the kinetic (Eq. 1) when concentration in POCIS is directly linked with water concentration, time of exposure, sampling rate ( $R_s$ , in  $L \cdot g^{-1}$ ) and the mass of accumulative phase ( $m_s$ , in g).

$$C_{POCIS} = C_{water} \frac{k_u}{k_e} (1 - e^{-k_e t}) \leftrightarrow C_{water} = \frac{C_{POCIS}}{R_s t} \quad \text{Eq. 1.}$$

### 2.2.2 $R_s$ correction with PRC

Environmental parameters can influence uptake kinetics also as  $R_s$  (Alvarez et al., 2007; Booij et al., 2007; Vrana et al., 2005a), especially water flow (Alvarez et al., 2007; Baz-Lomba et al., 2017; Charlestra et al., 2012; Li et al., 2010b) and temperature (Li et al., 2010a; Togola and Budzinski, 2007), leading to TWAC misestimating (Kingston et al., 2000; Vrana et al., 2005a). Performance Reference Compounds approach derives from lipophilic passive samplers (Booij et al., 2002a; Huckins et al., 2002), and were firstly applied in POCIS by Mazzella et al., (2010, 2007): reference compounds were introduced in the accumulative phase before sampler assembling and will run out of it throughout the sampling period, allowing to calculate the elimination rate of the PRC (Eq. 2). It considers initial and final PRC concentrations ( $C_t$  and  $C_0$  in  $ng \cdot g^{-1}$ ), also as the exposure time, assuming that PRC desorption and chemical accumulation are influenced by same parameters, to correct the theoretical  $R_s$  on the basis of differences between theoretical and *in-situ*  $k_e$  of the PRC (Eq. 3).

$$k_e = \ln \left( \frac{C_t}{C_0} \right) / t \quad \text{Eq. 2.}$$

$$R_{s_{in-situ}} = R_{s_{labo}} \times \frac{k_{e_{in-situ}}}{k_{e_{labo}}} \quad \text{Eq. 3.}$$

### 2.3. Passive sampler preparation

PES membranes were previously cleaned up three times for 15 min in an excess of methanol (MeOH) and dried under fume cupboard at room temperature for one night. Oasis HLB bulk phase was first cleaned three times for 15 min in an excess of MeOH and dried under fume cupboard under vacuum, at room temperature for 5h. It was then spiked with desisopropylatrazine-*d*5 (DIA-*d*5) as PRC (Belles et al., 2014a, 2014b; Mazzella et al., 2010; Morrison and Belden, 2016b), following a protocol adapted from Mazzella et al. (2007) and Belles et al. (2014a).

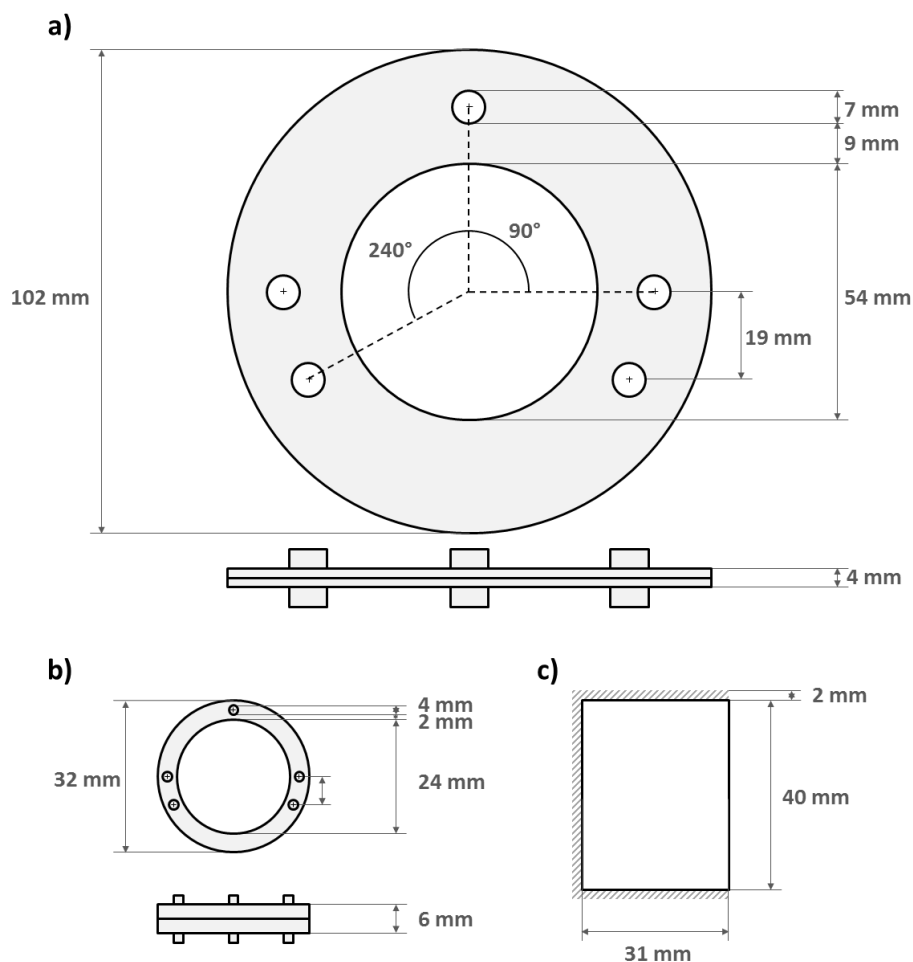


Fig. 10. Technical representation of the 3 tools with respect of relative scale (a: POCIS ; b: mini-POCIS ; c: POCIS-T)

POCIS were homemade with two stainless steel rings, two polyetersulfone membranes (porosity  $0.1 \mu\text{m}$ ) and 200 mg of Oasis<sup>®</sup> HLB sorbent phase. For “mini-POCIS”, membranes were stamped to 24 mm diameter rings for mini-POCIS and filled with 80 mg of Oasis<sup>®</sup> HLB phase and maintained closed with PVC rings. Concerning POCIS-T, PES membrane was heat-sealed in a 30 x 40 mm shape with a Sealboy from Franco pack (Creteil, France) and filled with 200 mg of Oasis<sup>®</sup> HLB phase. Structural characteristics of all samplers are summarized in Fig. 10 and Table 3. Mini-POCIS and POCIS-T were protected by nylon nets.

Table 3. Main characteristics of classical POCIS and new devices ( $S$ : surface ;  $m_s$ : mass of phase)

	POCIS	MINI-POCIS	POCIS-T
Size (cm)	10 $\emptyset$	3.5 $\emptyset$	3x4
$S$ (cm <sup>2</sup> )	46	9	24
Weight (g)	200	8.2	0.55
$m_s$ (g)	0,20	0,08	0,20
Ratio $S/m_s$ (cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	229	113	120

## 2.4. Extractions and analysis

### 2.4.1. Dissolved phase

43 analytes were calibrated, considering 39 pesticides [(124 DCPU (124), 134 DCPU (134), 1343 DCPMU (1343), acetochlor ESA (ACESA), alachlor (ALAC), atrazine (ATR), azoxystrobine (AZOX), carbendazim (CARB),

chlorotoluron (CHLO), DEA, desethylterbutylazine (DET), DIA, dichlorvos (DIC), diflufenican (DIFL), dimetachlor (DIME), diuron (DIUR), DMSA, DMST, fipronil (FIP), fipronil desulfinyl (FIP-D), fipronil sulfide (FIP-SI), fipronil sulfone (FIP-SU), flazasulfuron (FLAZ), hexazinone (HEXA), hydroxyatrazine (OH-ATR), hydroxysimazine (OH-SMZ), imidacloprid (IMID), isoproturon (ISO), linuron (LINU), metolachlor (METO), metolachlor ESA (METESA), metolachlor OA (METOA), omethoate (OMET), propiconazole (PROP), simazine (SMZ), spiroxamine (SPIR), terbutryn (TERB), terbutylazine (TBZ), trifloxystrobin (TRIF)], and 4 pharmaceuticals (carbamazepine (CBZ), oxazepam (OXA), paracetamol (PARA), sotalol (SOT)) that may play the role of anthropic tracers. Details on analytical methods are given in SI (Table S4 and Table S5).

Regardless of the nature of samples, dissolved pharmaceuticals were characterized by direct injection in liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) of 100  $\mu$ L of sample after it was spiked with internal standards (carbamazepine-*d10*, oxazepam-*d5*, paracetamol-*d4*, sotalol-*d7*). Analyses were performed on an HPLC 1200 and a triple quadrupole 6410 from Agilent-Technologies (Santa Clara, CA, USA). Analytes were separated over a reverse SB-C18 phase Zorbax column (50 x 2.1 mm, 1.8  $\mu$ m) in positive electrospray mode with a dynamic MRM method (dynMRM).

Fipronil and its transformation products, were systematically characterized with on-line SPME coupled with an Agilent 7890 gas chromatography system and a 7000C tandem mass spectrometer from Agilent-Technologies (Santa Clara, CA, USA) with electronic impact (70 eV). 9 mL of sample was transferred into SPME auto sampler vial, spiked with internal standard (fipronil-*13C15N*). Extraction was performed in 30 min using a PDMS/DVB fiber (65  $\mu$ m), at 50°C under agitation (250 rpm). Analytes were then desorbed for 10 min in the injector of the chromatograph set at 250°C in pulsed splitless mode (25 psi, 1 min). Separation was performed over an Agilent J&W GC column HP 5 MS UI (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m film thickness; 5% phenylmethylsiloxan).

Concerning other pesticides, waters of the laboratory calibration were analyzed by direct injection while urban effluents were extracted with SPE, both methods followed by LC-MS/MS analysis and quantified by isotopic dilution. Acquisition was performed in dynMRM in positive electrospray mode (ESI+) with an HPLC Infinity 1290 and a triple quadrupole 6460 from Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA). Separation was performed on a C18 column (Kinetx, 100 x 2.1 mm; 1.7  $\mu$ m, Phenomenex) maintained at 35°C, using MeOH and ultrapure water containing 5mM ammonium acetate and 0.1% acetic acid as mobile phases.

In the first case analyses were performed by injection of 100  $\mu$ L of sample previously spiked with 1 ng of internal standards (atrazine-*d5*, carbendazime-*d3*, carbofuran-*d3*, desethylatrazine-*d7*, DEA-*d7*, DIA-*d5*, diuron-*d6*, fipronil-*13C15N*, hexazinone-*d6*, hydroxyatrazine-*d5*, imidaclopride-*d4*, irgarol-*d9*, isoproturon-*d6*, linuron-*d6*, metolachlor-*d6*, omethoate-*d6*, simazine-*d10*, terbutryne-*d5*, terbutylazine-*d5*, terbutylazine-desetyl-*d9*). In the second case, solid phase extraction was performed on wastewaters following a previously developed protocol (Belles et al., 2014a; Le Coadou et al., 2017; Tapie et al., 2011) : 50 mL of sample were filtrated over a 0.7 glass fiber filter, acidified to pH 2 with chlorhydric acid (10%) then spiked with 7 ng of



each internal standard. Samples were percolated over Oasis HLB cartridges (3cc, 60 mg) previously conditioned with 2x3 mL of MeOH and 2x3 mL of pH 2 ultrapure water. After drying under vacuum, elution was performed with 3 mL of MeOH. Extracts were concentrated under nitrogen flow until reaching 300  $\mu$ L and transferred in an injection vial. Characterization was performed with a 5  $\mu$ L injected volume following method described by Le Coadou et al. (2017).

#### 2.4.2. Passive samplers

Extraction of POCIS was adapted from previous works (Belles et al., 2014b; Tapie et al., 2011). POCIS were disassembled and OASIS<sup>®</sup> HLB sorbent was transferred in glass SPE cartridge with about 3 mL of Vittel water. Sorbent was dried under vacuum during about 2h. Internal standards (atrazine-*d*5, carbendazime-*d*3, carbofuran-*d*3, DEA-*d*7, desethylatrazine-*d*7, diuron-*d*6, hexazinone-*d*6, hydroxyatrazine-*d*5, imidaclopride-*d*4, irgarol-*d*9, linuron-*d*6, metolachlor-*d*6, omethoate-*d*6, simazine-*d*10, terbutryne-*d*5, terbutylazine-*d*5, terbutylazine-desethyl-*d*9) were added in elution flask before elution of sorbent by 10 mL of MeOH, 10 mL of a mixture of MeOH / DCM (50/50; v/v) and then 10 mL of DCM. Extracts were then evaporated not to dryness under a flow of nitrogen, transferred to injection vials and reconstituted with 1 mL of methanol before injection. An aliquot of the extract was evaporated to dryness and reconstituted into EA to the analysis of fipronil and its metabolites (1  $\mu$ L 7000C GC-MS/MS). Pharmaceuticals analysis necessitates the evaporation to dryness of an aliquot of the extract and its reconstitution with ultrapure water, while pesticides were directly injected. Analyses were conducted using the same methods as for dissolved phase analysis but injection volumes for pesticides and pharmaceuticals were reduced to 5  $\mu$ L.

#### 2.4.3. Quality controls

Two artificial samples were made for each extraction series: bottled water or cleaned phase Oasis<sup>®</sup> HLB (POCIS sorbent extraction) is supplemented with known amounts of studied compounds. Target concentrations were of 1 000 ng.L<sup>-1</sup> (water) and 1 000 ng.g<sup>-1</sup> (POCIS) for laboratory calibration, and of 10 ng.L<sup>-1</sup> (water) and 50 ng.g<sup>-1</sup> (POCIS) for *in-situ* calibration. They followed the whole extraction and analysis protocol and were used to calculate extraction efficiency's yield. At the same time, one extraction blank was added to each series, introducing only internal standard in Vittel water or clean Oasis<sup>®</sup> HLB phase. Blanks highlight possible contaminations and make it possible to be corrected, systematically soustracting quantity in blanks from samples.

For analysis, reference solutions were injected regularly to calculate response factor for each compound and determine accuracy of the method. Injections blanks were injected the same ways as sample to control the contamination of samples over analysis.

### 2.5. Laboratory calibration

POCIS were calibrated in a continuous flow system in 25L exposure system agitated with stainless steel helix (80 RPM) following protocol described by Belles et al. (2014a). Peristaltic pumps continuously provided tap

water while contaminant solutions ( $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , MeOH) were provided with a multichannel syringe pump to keep constant the water concentration of the studied compounds. Each kind of tool was immersed in an independent exposure system in parallel. To evaluate the daily variation of the water pollutant concentrations, spot water samples of 50 mL were analysed every day for each condition. Passive samplers were immersed by two triplicates lots. Each time a triplicate was removed, another was exposed to maintain the number of tools constant in tanks and limit variation of concentrations, following a kinetic of 1, 2, 3, 5, 8 and 15 days over the 17 days of the experiment. Temperature ( $12.8 \pm 0.7^\circ\text{C}$ ), pH ( $8.5 \pm 0.1$ ) and conductivity ( $411 \pm 1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) of water were daily controlled, and remained stable. The concentration factor (in litres per gramme) for each compound was calculated as the ratio between the analyte concentration in the POCIS and the mean analyte concentration in water at the corresponding sampler exposure time.

## **2.6. Calibration *in-situ***

An *in-situ* calibration was performed in March 2016 in the Louis Fargue WWTP's influent ( $44.866422^\circ$ ;  $-0.565801^\circ$ ) in the city of Bordeaux (Aquitaine, South-West of France). Louis Fargue treats sewage of more than 286 000 inhabitants (lamellar decantation and biological filtration) and discharge into the Garonne river. Calibration took place in march 2016. POCIS were exposed simultaneously in triplicates between screening and settling processes, and removed progressively on days 1, 2, 3, 5, 7 and 15. Characterization of the influent was performed on 24h composite samples (grabbed every 15 min) by a Glacier portable refrigerated sampler from ISCO (Argenteuil, France). Samples were filtrated over glass filters (porosity  $0.7 \mu\text{m}$ ) and stored at  $-18^\circ\text{C}$  until extraction. Temperature ( $20.0 \pm 2.1^\circ\text{C}$ ), pH ( $7.7 \pm 0.2$ ) and conductivity ( $806 \pm 148 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) were dayly measured during the experiment.

## **2.7. Wastewater application**

Validation of the calibration was performed in wastewater network ( $44.826895^\circ$ ;  $-0.601615^\circ$ ), in parallel of the *in-situ* calibration, to comparer average concentrations determined with passive samplers and grab sampling. Fifteen tools of each 3 type of samplers were exposed simultaneously in raw water and were taken out by triplicates after 1, 2, 3, 5, 8 and 15 days. Contrary to *in-situ* calibration, only grab sampling was performed, at the beginning of the experiment and each time a triplicate of sampler was removed. Water samples were pre-treated and stored the same way as for *in-situ* calibration. Temperature ( $17.4 \pm 2.1$ ), pH ( $7.8 \pm 0.1$ ) and conductivity ( $626 \pm 67 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) were monitored each time a grab sample was performed.

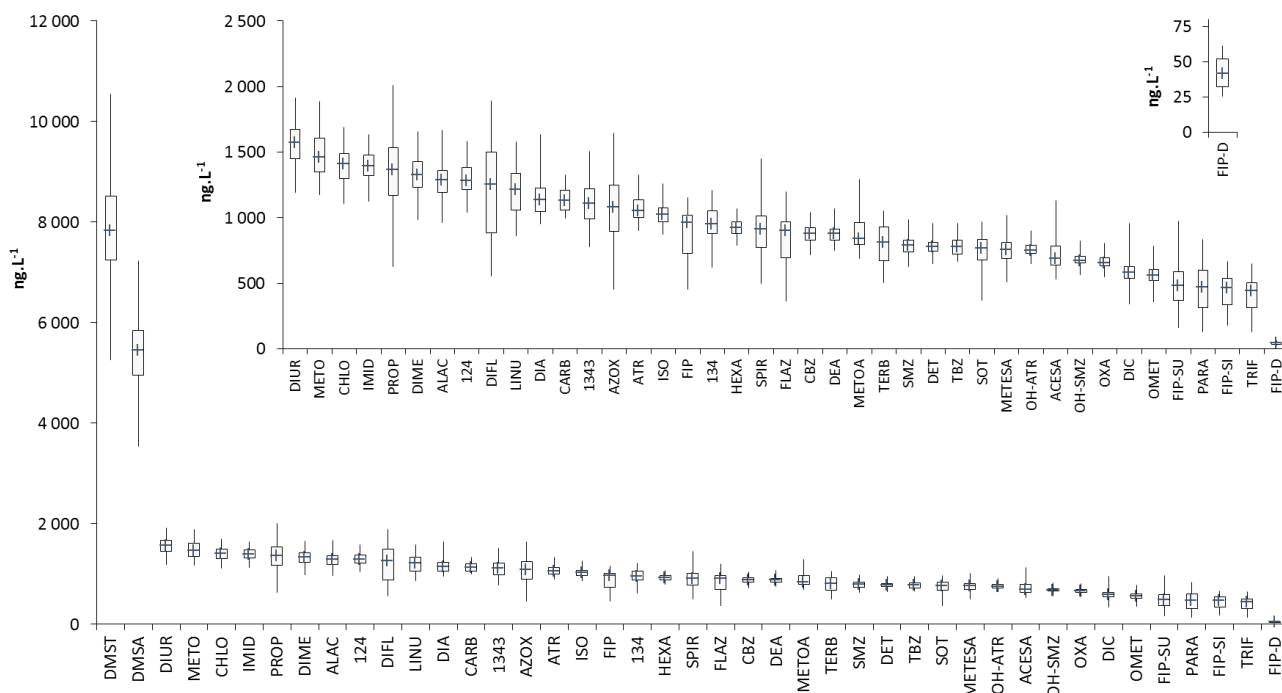
# **3. Results and discussions**

## **3.1. Laboratory calibration**

### *3.1.1. Water phase qualification*

Dissolved concentrations (Fig. 11) in exposure tanks were stable with RSD inferior to 25% excepted for DIFL (29%), FIP-D (26%), FIP-SI (30%), FIP-SU (38%), PARA (37%) and TRIF (32%). These molecules were 1.5 time average less concentrated in the POCIS' exposure tank than mini-POCIS and POCIS-T's ones. Interestingly the

variability increased if log D of considered molecules was superior to 4: hydrophobicity may reduce their solubilization homogeneity despite mixing.



**Fig. 11. Pesticides and pharmaceuticals in laboratory exposure tanks (ng.L<sup>-1</sup>) over the all period of exposure (n=51) – minimum, maximum, 1<sup>st</sup> quartile, 3<sup>rd</sup> quartile and median concentrations**

Moreover a decrease of concentration was observed in each tank between T0 and T1, resulting of POCIS first immersion and increasing mean concentration RSD, even though number of simultaneously immersed POCIS was correct considering exposure media renewal (50%.day<sup>-1</sup>) according to (Booij et al., 2007). This approach assumed that concentrations can be maintained stable if the flushing rate Q (in L.j<sup>-1</sup>) is much more important than the total uptake of all immersed samplers (Eq. 4) below, and in our case Q was about 12.5 L.j<sup>-1</sup> while the global sampling rate was estimated to 2.6, considering an individual Rs of 0.4 L.j<sup>-1</sup> for 6 POCIS immersed together, representing a factor 5.2. However this approach neglected the uptake potential of PES membranes which can also accumulate analytes, especially most nonpolar ones (Kingston et al., 2000). It may be necessary considering this aspect for future experiments, tending toward 100% of renewal when possible. Even with this variability, the continuous flow is still one of the best way calibrating a passive sampler (Booij et al., 2007; Harman et al., 2012), reducing the concentration variability by preventing the depletion of concentrations in water phase and ensuring better uptake kinetics determination.

$$Q \gg n. R_s$$

Eq. 4

### 3.1.2. Uptake kinetics description

Analytes were quantified systematically in passive samplers, allowing calculation of sampling rates. On the 44 molecules calibrated, most part of uptake kinetics were linear but PARA was curvilinear in all tested samplers while OMET uptake kinetics were linear in classical devices and curvilinear in mini-POCIS and POCIS-

T. Lag-effect impacted five compounds in mini-POCIS (AZOX, DIFL, FIP-SI, FIP-SO, LINU), and one more in POCIS and POCIS-T: TRIF. Burst-effects were identified on three uptakes kinetics in POCIS (CARB, OH-SMZ, SOT), and 5 in mini-POCIS (DIA, FLAZ, OH-ATZ, OH-SMZ, SOT) and POCIS-T (CARB, DIA, FLAZ, OH-ATZ, OH-SMZ, SOT). According with literature POCIS are quantitative in a logP range of 0 to 4 (Alvarez, 1999; Alvarez et al., 2007; Vrana et al., 2005a). The Fig. 12 classifies uptake kinetic models for the 3 types of POCIS in relation to the logD of compounds (obtained with Chemaxon LogD predictor for pH8) and confirms this observation, enlarging the range from -1 to 4 in most of the cases.

### 3.1.3. Sampling rates determination

Following recommendations of Booij et al., (2007) for passive samplers, Rs were determined with linear regression, and if not adapted ( $r^2 < 0.9$ ) with first order regression. If none gets satisfactory determination coefficient the best one was chosen (values available in supplementary data's Table S6).

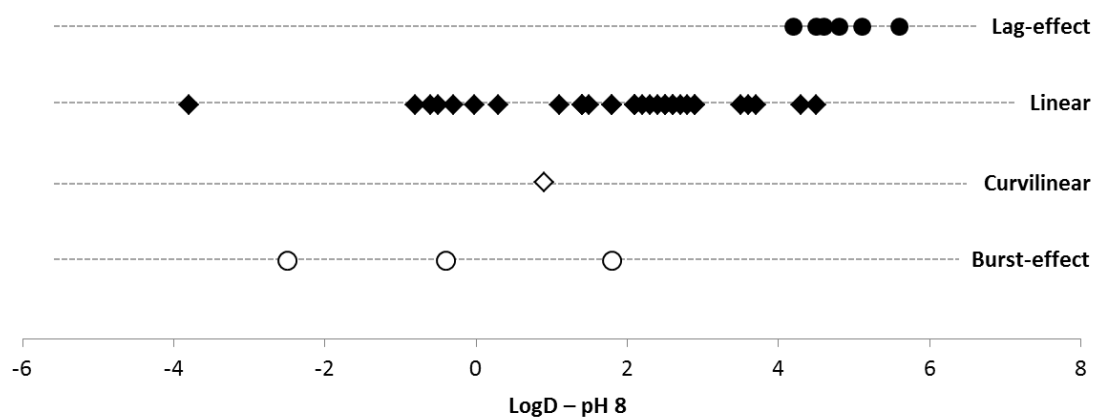


Fig. 12. Uptake kinetics classification for classical POCIS, considering LogD (pH8) of the monitored compounds

Sampling rates were average three times lower in mini-POCIS than in POCIS, and average two times higher in POCIS-T. Studies showed that Rs are proportional with the surface of exposure for a constant mass of phase in passive samplers and so in POCIS (Huckins et al., 2002; Vrana et al., 2005b; Zhang et al., 2008). The increase of mass of phase against the exposed surface area conducted (Fig. 1) herein to lower Rs and explained the factor 3 between POCIS and mini-POCIS. However POCIS-T should have the same comportment as mini-POCIS due to the same ratio  $S/m_s$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). The lack of reliefs at the surface of POCIS-T may have conducted to a greater impact of water flow which is a major influencing parameter concerning sampling rates (Alvarez et al., 2004; Baz-Lomba et al., 2017; Belles et al., 2014b; Charlestra et al., 2012). Water boundary layer diminution at the surface of the tool may have resulted in a quicker uptake than in classical devices which outweighed the impact of the  $S/m_s$  ratio.

At the opposite, ratio between exposed surface and water boundary layer is more unfavorable in mini-POCIS (0.3 cm) than in POCIS (0.2 cm) due to ring thickness which may have resulted in a lower diffusion and a lower accumulation. Calculated Rs,  $K_{SW}$  and  $t_{1/2}$  are available in SI (Table S6). Examples of uptake kinetics for FIP are presented in Fig. 13. For classical POCIS, Rs are close to those referenced in literature (Alvarez et al., 2004;

Fauvelle et al., 2012; Li et al., 2010a; Lissalde et al., 2011; Mazzella et al., 2010, 2007) with a factor 2-3 which is consistent due to differences in experimental protocol and methodologies. Mini-POCIS seemed more reliable to wastewater monitoring than other devices due to their small size and their low Rs that may increase the maximal exposure time of monitoring and ensuring a better immersion in urban effluents. No link between Rs and logD nor logP was highlighted.

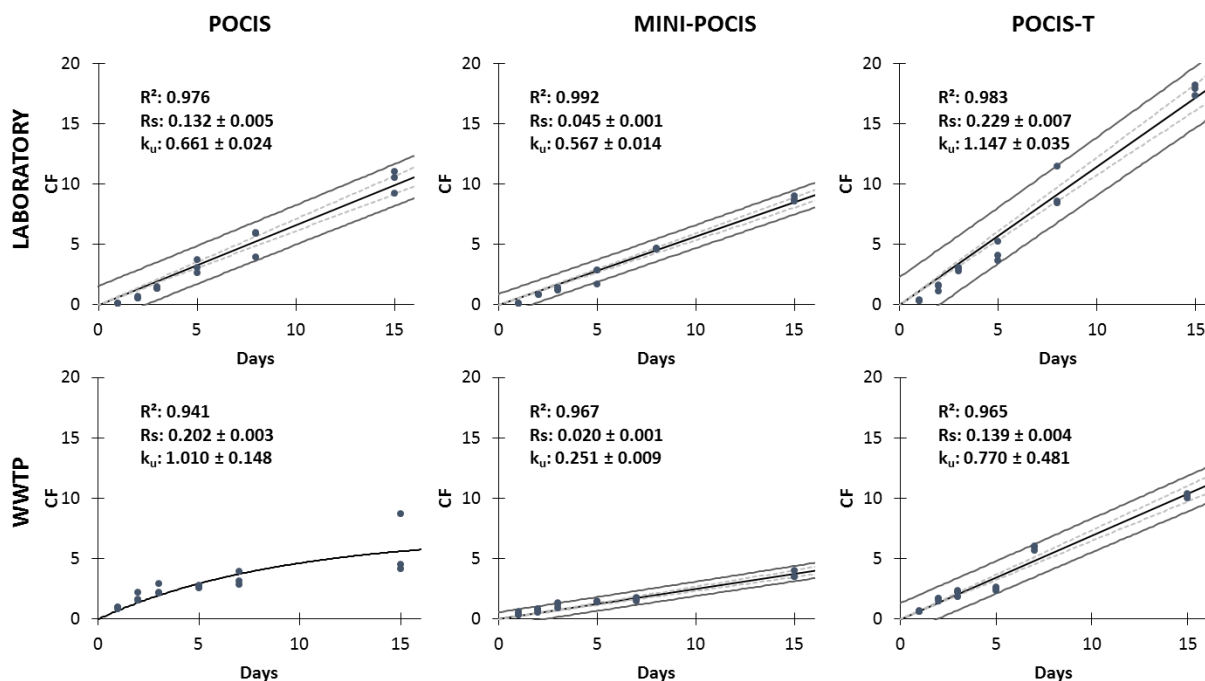


Fig. 13. Uptake kinetics for FIP in POCIS, mini-POCIS and POCIS T - Evolution of the concentration factor (CF) according to exposure time (n=21)

### 3.2. Calibration *in-situ*

#### 3.2.1. Passive samplers deployment

On a practical aspect, passive samplers are a potential support for suspended material of the wastewater. After 15 days of exposure, POCIS were covered of sludge, as it was reported elsewhere (Harman et al., 2012). Mini-POCIS seemed less impacted by this phenomenon and POCIS-T were almost mud-free due to the absence of reliefs at their surface. POCIS are considered as multilayer samplers in which each layer can be an obstacle to analyte accumulation (Alvarez et al., 2007). Sludge deposit on membrane can be compared to biofouling phenomenon, closing membrane pores or thickening the membrane itself by direct deposit (Harman et al., 2012). It can be considered as a supplementary layer of diffusion for analytes (with  $\delta_B$  the thickness of biofilm,  $D_B$  the diffusion coefficient of the chemical in the biofilm and  $K_{BW}$  the partitioning coefficient of the chemical between biofilm and water), resulting in a lower uptake (Vrana et al., 2007).

$$\frac{1}{k_0} = \frac{\delta_W}{D_W} + \frac{\delta_M}{D_M K_{MW}} + \frac{\delta_B}{D_B K_{BW}} \quad \text{Eq. 5}$$

#### 3.2.2. Effluent characterisation

On the 44 molecules monitored in WWTP influent, 31 were quantified a least one time (Fig. 14), but only 22 were quantified all over the experiment (quantification frequency up to 90%). Pharmaceuticals were presents at average concentrations up to 100 ng.L<sup>-1</sup>, with a maximum average concentration of 129655 ± 44910 ng.L<sup>-1</sup> for PARA. These concentrations are 10 to 100000 times more important than pesticides ones, ranging from 0.18 ± 0.03 ng.L<sup>-1</sup> for FIP-D to 29.7 ± 10.4 ng.L<sup>-1</sup> for DIUR. Concentrations in WWTP influent were comparable to literature for both pesticides (Bollmann et al., 2014a; Campo et al., 2013; Köck-Schulmeyer et al., 2013) and pharmaceuticals (Nakada et al., 2006). According to the fact that most part of pesticides and some pharmaceuticals as CBZ (which plays the role of an anthropic tracker) are not efficiently treated in WWTP (Choubert et al., 2011b), it is possible to compare contamination of WWTP influents and WWTP effluents. Average concentrations are close to literature for both pesticides and pharmaceuticals (Choubert et al., 2011b; De la Cruz et al., 2012; Loos et al., 2013; Mailler et al., 2016, 2015; Martin Ruel et al., 2011).

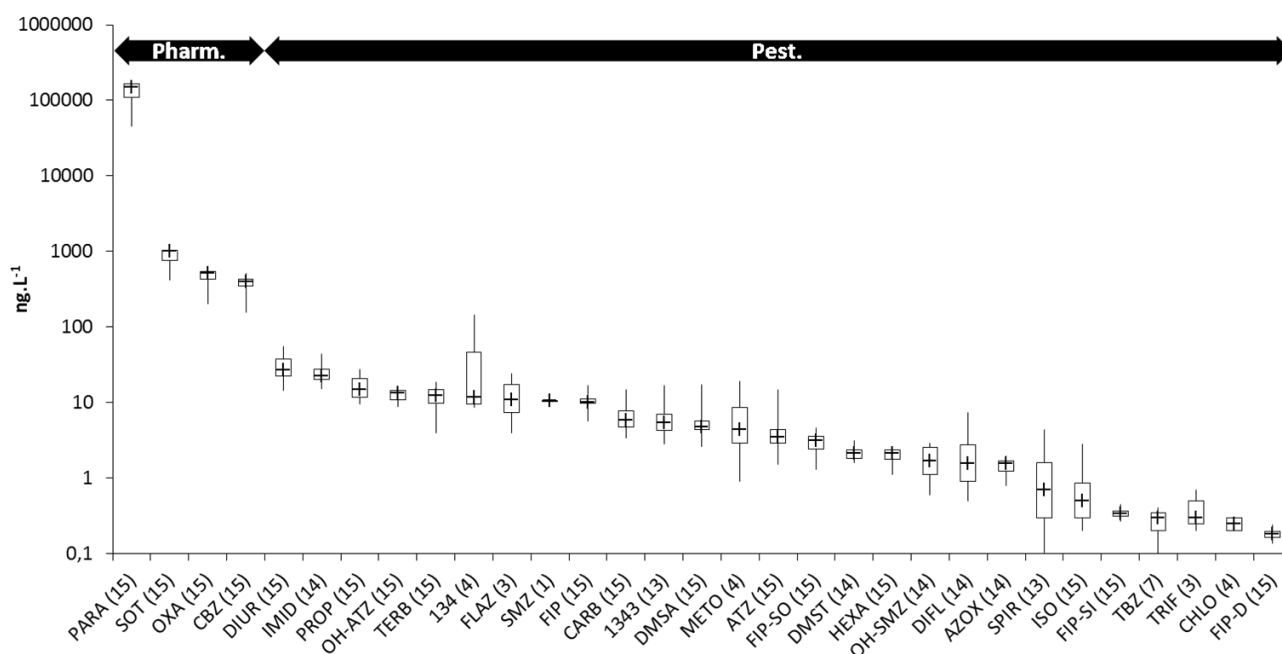


Fig. 14. Pesticides and pharmaceutical concentration in WWTP influent (ng.L<sup>-1</sup>) associated with number of quantification (minimum, quartile 1, median, quartile 3 and maximum)

However, pharmaceutical concentrations decreased at time 3, 12 and 15 because of rain events that increased the WWTP influent's flow (average 154845 ± 31586 m<sup>3</sup>.d<sup>-1</sup>) due to combine wastewater system, while pesticides were not affected.

### 3.2.3. Sampling rates determination

An average of 33 molecules were quantified in passive samplers, but due to lack of quantification frequency in samplers or dissolved phase, only 18 molecules were quantified for POCIS and POCIS-T (ATZ, AZOX, CBZ, CARB, DIUR, DMSA, DMST, FIP, HEXA, OH-ATZ, OH-SMZ, IMID, ISO, OXA, PARA, PROP, SOT, TERB). Same substances were quantified in mini-POCIS but ATZ and AZOX, because of the lower mass of phase used, resulting in LQ average twice inferior than other devices.

Uptake kinetics were linear or curvilinear: no lag-effects or burst-effects were observed. Compared with laboratory calibration,  $R_s$  were 1 to 2 times lower *in-situ* which is consistent with literature (Mazzella et al., 2010). Baz-Lomba et al., (2017) reported also curvilinear uptake kinetic for CBZ in WWTP influent, and a linear one for OXA, associated with sampling rates respectively around  $0.082 \text{ L.d}^{-1}$  and  $0.154 \text{ L.d}^{-1}$  while estimated at  $0.148 \pm 0.044$  and  $0.053 \pm 0.004 \text{ L.d}^{-1}$  herein.

Sampling rates were five times less important in mini-POCIS than in POCIS and one time and a half more important in POCIS-T than in POCIS which is in accordance with the first calibration. Even with two non-calibrated analytes, mini-POCIS presented more linear uptake kinetics (13) than POCIS (8) or POCIS-T (6) (fipronil's example is exposed in Fig. 13). This linearization of kinetics for CBZ, DIUR, DMSA, DMST, FIP, PROP and TERB is linked with an average of four times lower  $R_s$  than for POCIS, probably thanks to water boundary layer thickness and the diminution of the exposed surface, or sludge deposit as told previously. On the basis of  $t_{1/2}$  of curvilinear kinetics, mini-POCIS increased the maximal exposure time of the tool which could result in more integrative wastewater monitoring than classical devices. On the opposite, uptake kinetics of CBZ and FIP were linear in POCIS-T, but ones of AZOX, OH-ATZ, IMID and SOT were curvilinear. However  $t_{1/2}$  were generally more important in POCIS-T than in POCIS for curvilinear uptake kinetics making it more interesting than POCIS for short term wastewater monitoring at least.

### **3.3. PRC approach**

PRC approach was conducted during these experiments with DIA-d5. Determination of  $k_e$  was made following the theoretical law as presented in Fig. 15. Elimination rate constants of the laboratory calibration were of  $0.040 \pm 0.004 \text{ d}^{-1}$  for POCIS,  $0.031 \pm 0.002 \text{ d}^{-1}$  for mini-POCIS and  $0.027 \pm 0.004 \text{ d}^{-1}$  for POCIS-T. Considering only classical device  $k_e$  was close to one determined by Mazzella et al., (2010) in laboratory, but was two times higher than for Belles et al., (2014b) even in the condition under strong agitation which presented the quickest kinetics. However it is difficult comparing calibration between them (Morin et al., 2012), and a factor 2 is acceptable considering the fact that experiments were conducted in different conditions. Interestingly PRC desorption of POCIS-T was closer to mini-POCIS's one than POCIS. It is in opposition with what was observed for  $R_s$  which were more important in POCIS and POCIS-T than in mini-POCIS.

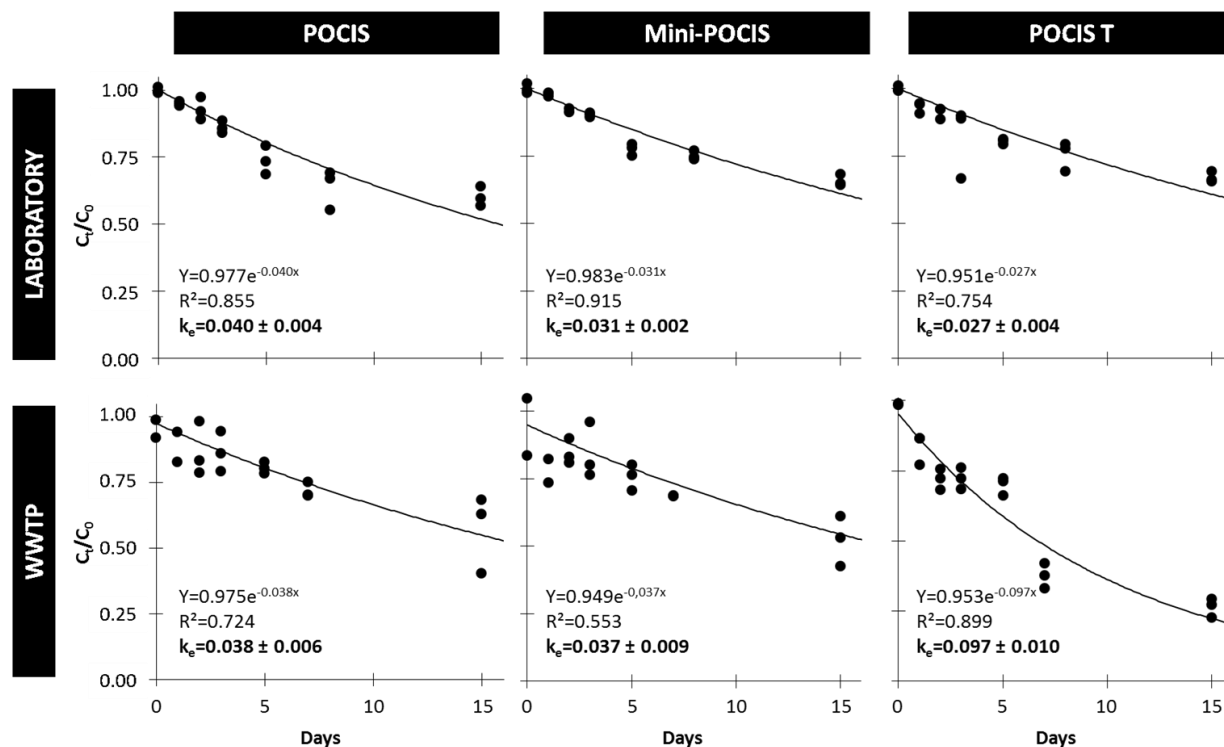


Fig. 15. Determination of  $k_e$  (days<sup>-1</sup>) for DIA-d5 by exponential regression for laboratory and WWTP calibrations, according to the evolution of the initial ( $C_0$ ) and final concentration in POCIS ( $C_t$ ) with exposure time

The determination of  $k_e$  was also performed for WWTP calibration:  $0.038 \pm 0.006$  d<sup>-1</sup> in POCIS,  $0.037 \pm 0.009$  d<sup>-1</sup> in mini-POCIS and  $0.097 \pm 0.010$  d<sup>-1</sup> in POCIS-T. Variability is more important than for the laboratory experiment certainly due to matrix effects. Desorption of DIA-d5 in POCIS and mini-POCIS were close together while more than two and a half times superior in POCIS-T which is in contradiction with the observation from the laboratory calibration's experimentation. It confirmed that sorption and desorption processes are controlled by different parameters which can represent a bias in the case of environmental monitoring, leading in dissolved concentrations misestimating. Actually PRC are not widely used in POCIS which make inter-comparison harder.

### 3.4. Field validation

Passive samplers were exposed in wastewater network to validate parameters determined previously ( $R_s$ ,  $k_e$ ) and characterise the dissolved contamination in comparison with grab sampling approach. The sampling site was chosen in link with is large diameter allowing a unique exposure for all samplers. However wastewater flow inside the pipe (around 20 000 m<sup>3</sup>.d<sup>-1</sup>) is about ten times superior to wastewater flow in the rest of the wastewater network. This caused membrane ruptures for 2 mini-POCIS (15 days of exposure) and POCIS-T (7, 15 and one 4 days of exposure): PES membranes are fragile against tearing and the cage replacement by nylon net directly exposed mini-POCIS and POCIS-T to environment. Nevertheless these conditions are quite unusual and samplers should not suffer of this parameter in more classical deployment.



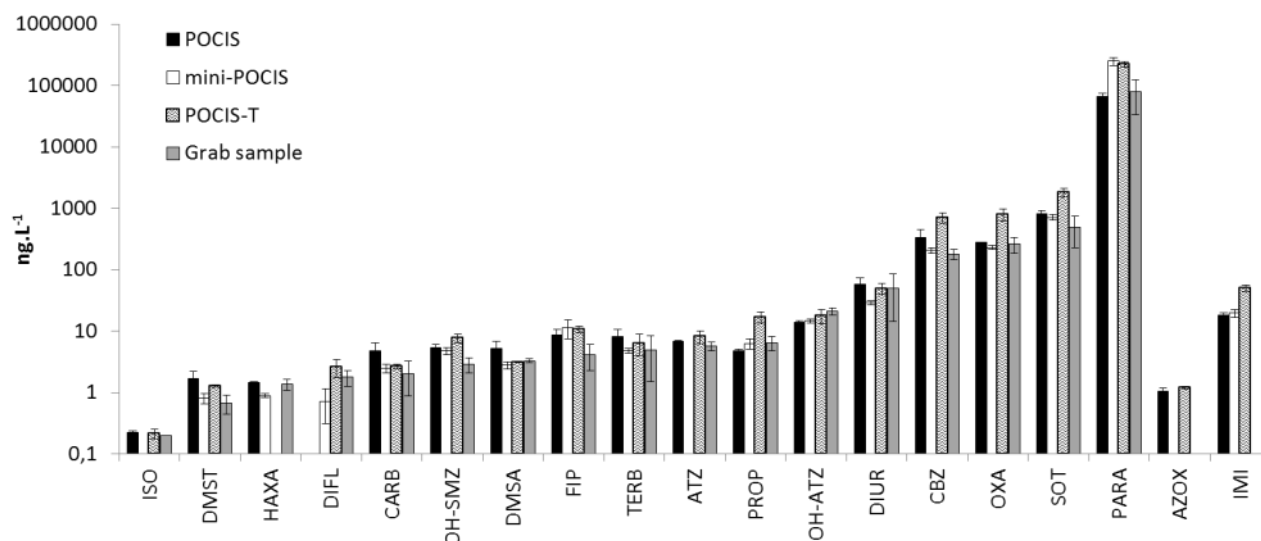


Fig. 16. TWAC determined with the 3 POCIS samplers (n=3) and with grab sampling (n=4) between day 0 and day 4 (ng.L<sup>-1</sup>)

DIA-*d*5 desorbed between 10% and 90% for the experiment. However two POCIS (T1) presented a non-desorption of the PRC and were removed from TWAC estimation. This phenomenon can be due to matrix effect that may have altered the theoretical desorption kinetic of the chemical. TWAC were calculated with  $R_s$  acquired from the calibration *in-situ*, with the PRC corrective approach. When exposure period is superior to  $t_{1/2}$ , passive samplers were considered in the equilibrium with wastewater and concentrations were estimated with  $K_{sw}$  determined *in-situ* (available in supplementary data's Table S7). The Fig. 16 presents TWAC estimated with passive samplers and grab sampling after four days of exposure, which is the longest time with all passive sampler available together. TWAC are close to average concentrations calculated in a range of a factor 0.4 (DIFL in mini-POCIS) to 3.9 (CBZ with POCIS-T). These variations are quite low taking into account the high variability of urban effluents on a day period, added to the complexity of the matrix. Moreover passive samplers allowed the quantification of AZO and IMI that weren't detected with grab sampling which is interesting in source tracking.

#### 4. Conclusions

Because of their size POCIS do not fit in all wastewater pipes or the triplicate is not totally immersed in the effluent, making them not suitable for wastewater monitoring. Moreover uptakes kinetics often quickly reach equilibrium reducing the interest of this tool. However mini-POCIS and POCIS are new designed version of this tool perfectly suitable for this task due to a change of protection system, a smaller size and a smaller clutter. In the case of mini-POCIS, uptake kinetics are significantly longer and are linear over 15 days in most of the cases. Results herein concerning PRC approach highlight the difference of compartment between PRC and chemicals which can lead to a misestimating in the determination of dissolved concentrations that seemed to be linked to the matrix complexity. However understanding of contaminants fluxes through wastewater network can give clues in the identification of polar organic micropollutants sources in urban context and provide information on wastewater network users' habits.

#### 5. Acknowledgement

This study benefited from funds in relation with RESEAU, REGARD and “Plan Micropolluants Bordeaux Métropole” projects (associating as partners: Bordeaux Métropole, SUEZ, IRSTEA, Water Agency, CNRS, University of Bordeaux, CHU and Aquitaine Regional Council). This work was funded by the Aquitaine Regional Council and SUEZ.

This study has been carried out with financial support from the French National Research Agency (ANR) in the frame on the Investments for the future programme, within the Cluster of Excellence COTE (ANR-10-LABX-45)

## 6. Supplementary data

**Table S4. Methods parameters** (1: LC-MS/MS over a reverse C18 phase Kinetex column (100 x 2.1 mm; 1.7 µm, Phenomenex) in ESI+ with HPLC Infinity 1290 and a QQQ6460 from Agilent Technologies ; 2: LC-MS/MS over reverse SB-C18 phase Zorbax column (50 x 2.1 mm, 1.8 µm) in ESI+ with HPLC Infinity 1200 and QQQ6410 from Agilent-Technologies ;3: GC-MS/MS over an Agilent J&W GC column HP 5 MS UI (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm film thickness; 5% phenylmethylsiloxan)with Helium 6.0 as carrier gas (1,1 mL.min<sup>-1</sup>) on a 7000C GC-MS QQQ From Agilent Technologies)

COMPOUND	INSTRUMENT	Fragmentor (V)	QUANTIFICATION		QUALIFICATION	
			Transition	Collision energy (eV)	Transition	Collision energy (eV)
124 DCPU	1	93	205.0 -> 127.0	28	205.0 > 161.9	8
134 DCPU	1	93	205.0 -> 127.0	28	205.0 > 161.9	8
1343 DCPMU	2	103	219.0 > 127.0	24	219.0 > 161.9	8
acetochlor ESA	2	108	270.1 > 148.1	16	270.1 > 120.1	28
alachlor	1	83	270.1 -> 238.0	4	270.1 > 162.1	12
atrazine	2	109	216.1 > 174.0	12	216.1 > 68.0	40
atrazine-d5	2	116	221.1 > 179.0	16	-	-
azoxystrobin	2	102	404.1 > 372.1	8	404.1 > 344.1	24
cafeine-13C	5	130	196.0 > 139.0	20	-	-
cafeine-d9	5	131	204.1 > 144.1	16	-	-
carbamazepine	3	130	237.1 > 194.0	20	237.1 > 192.0	20
carbamazepine-d10	3	119	247.1 > 204.1	16	-	-
carbendazime	2	102	192.1 > 160.0	12	192.1 > 105.0	40
carbendazime-d3	2	99	195.1 > 160.1	16	-	-
carbofuran-d3	1-2	82	225.1 > 165.1	4	-	-
chlortoluron	2	98	213.1 > 72.0	16	213.1 > 46.1	12
chlortoluron-d6	2	94	219.1 > 78.1	24	-	-
DEA	2	103	188.1 > 146.0	12	188.1 > 43.1	40
DEA-d7	2-5	104	195.1 > 146.9	12	-	-
DIA	2	119	174.1 > 68.0	32	174.1 > 96.0	16
DIA-d5	1-2-5	119	179.1 > 101.0	16	-	-
dichlorvos	1	89	221.0 -> 109.0	16	223.0 > 109.0	28
diflufenican	2	156	395.1 > 266.0	24	395.1 > 246.0	40
dimetachlor	2	93	256.1 > 224.0	8	256.1 > 148.1	20
diuron	3	114	233.0 > 72.0	16	233.0 > 46.1	12
diuron-d6	1-2	109	239.1 > 78.0	24	-	-
DMSA	2	77	201.1 > 92.1	12	201.1 > 65.1	36
DMST	2	72	215.1 > 106.1	8	215.1 > 77.1	48
fipronil	4	-	367.0 > 213.0	25	367.0 > 255.0	25
fipronil desulfinyl	4	-	388.0 > 333.0	10	388.0 > 281.0	25
fipronil sulfide	4	-	351.0 > 255.0	15	351.0 > 288.0	35
fipronil sulfone	4	-	213.0 > 178.0	15	383.0 > 255.0	25
fipronil-13C15N	4	-	371.0 > 213.0	30	-	30
flazasulfuron	2	104	408.1 > 182.0	16	408.1 > 83.0	50
hexazinone	2	103	253.2 > 171.0	8	253.2 > 71.0	32
hexazinone-d6	2	114	259.2 > 177.1	12	-	-
hydroxyatrazine	2	132	198.1 > 156.0	12	198.1 > 86.0	20
hydroxyatrazine-d5	2	136	203.2 > 161.1	16	-	-
imidacloprid	2	92	256.0 > 175.0	12	256.0 > 209.0	12
imidacloprid-d4		62	260.1 > 213.1	12	-	-
isoproturon	2	103	207.2 > 72.0	12	207.2 > 46.1	12
isoproturon-d6	2-5	114	213.2 > 78.0	20	-	-
linuron	2	99	249.0 > 159.9	12	249.0 > 182.0	12
linuron-d6	2	89	255.1 > 160.0	16	-	-
metolachlor	2	97	284.1 > 252.0	12	284.1 > 176.1	24
metolachlor ESA	2	124	352.1 > 230.1	12	352.1 > 208.1	12
metolachlor OA	2	92	280.2 -> 248.1	8	280.2 > 146.1	20
metolachlore-d6	2	84	290.2 > 258.1	8	-	-
omethoate	2	82	214.0 > 124.9	20	214.0 > 182.9	4
omethoate-d6	2	87	220.1 > 130.9	20	-	-
oxazepam	3	132	278.1 > 240.9	8	287.1 > 268.9	20
oxazepam-d5	3	121	292.1 > 246.0	20	-	-
paracetamol	3	100	152.0 > 110.0	16	152.0 > 93.0	26
paracetamol-d4	3	100	156.0 > 114.0	18	-	-
propiconazole	2	134	342.1 -> 158.9	20	342.1 > 69.0	32
salbutamol-d3	5	100	243.0 > 151.0	18	-	-
simazine	1	108	202.1 -> 68.0	32	202.1 > 103.9	24
simazine-2OH	2	127	184.1 > 114.0	16	184.1 > 69.0	32
simazine-d10	1-2	121	212.1 > 104.9	24	-	-
sotalol	3	110	255 > 212.9	10	255.0 > 133.0	30
sotalol-d7	3	103	280.2 > 262.1	4	-	-
spiroxamine	2	114	298.3 > 144.0	16	298.3 > 100.0	32
terbutryn	2	84	242.2 > 186.0	12	242.2 > 68.0	44
terbutryn d5	2	104	247.2 > 191.1	12	-	-
terbutylazine	2	103	230.1 > 174.0	12	230.1 > 68.0	40
terbutylazine d5	2	108	235.0 > 179.0	12	-	-
terbutylazine desethyl	2	93	202.1 > 145.9	12	202.1 > 43.1	44
terbutylazine desethyl-d9	2	89	211.1 > 147.0	12	-	-
trifloxystrobin	2	99	409.1 > 186.0	12	409.1 > 145.0	52

**Table S5. Analytical performances for water and passive samplers analysis**

COMPOUND	WATER direct injection		WATER SPE extraction		POCIS		mini-POCIS		POCIS-T	
	Recovery (%)	LQ (ng.L <sup>-1</sup> )	Recovery (%)	LQ (ng.L <sup>-1</sup> )	Recovery (%)	LQ (ng.g <sup>-1</sup> )	Recovery (%)	LQ (ng.g <sup>-1</sup> )	Recovery (%)	LQ (ng.g <sup>-1</sup> )
124 DCPU	96 ± 4	53.4 ± 13.3	111 ± 15	5.2 ± 2.1	90 ± 13	9.5 ± 1.1	62 ± 40	14.4 ± 4.3	91 ± 5	14 ± 2.1
134 DCPU	104 ± 5	82.4 ± 29.8	99 ± 18	23.9 ± 48.6	85 ± 8	8.5 ± 0.8	74 ± 17	14 ± 4	93 ± 9	15.7 ± 4.3
1343 DCPMU	103 ± 4	93.2 ± 26	98 ± 8	20.3 ± 1.8	79 ± 5	5.6 ± 2.7	75 ± 12	13.1 ± 3.9	78 ± 5	4.7 ± 1.5
acetochlor ESA	102 ± 6	31.1 ± 34.1	124 ± 20	2.4 ± 1	67 ± 1	2.8 ± 0.5	75 ± 24	5.4 ± 1.2	65 ± 9	79.3 ± 66.1
alachlor	103 ± 8	170 ± 46	123 ± 18	9.5 ± 3	84 ± 4	13 ± 3	86 ± 15	22.7 ± 5.8	74 ± 5	14.2 ± 2.1
atrazine	107 ± 2	23.6 ± 5.9	113 ± 7	1.3 ± 0.3	88 ± 2	2 ± 0	82 ± 13	5.1 ± 4.2	86 ± 8	2.3 ± 0.4
azoxystrobin	125 ± 23	17.5 ± 3.4	96 ± 15	3.3 ± 3.7	87 ± 3	1 ± 0.3	87 ± 13	2 ± 0	81 ± 0	1.3 ± 0.5
Cafeine-13C	-	-	-	-	94 ± 8	6.1 ± 1	87 ± 14	19.3 ± 15.1	91 ± 5	1.7 ± 0.5
carbamazepine	102 ± 6	40.8 ± 11.8	-	-	94 ± 1	4.9 ± 2.7	85 ± 17	14.2 ± 0.4	95 ± 7	4.8 ± 1
carbendazime	89 ± 2	23.4 ± 12.2	97 ± 10	0.8 ± 0.3	89 ± 3	1.1 ± 0.1	80 ± 12	2.5 ± 0.9	84 ± 6	1.5 ± 0.3
chlortoluron	104 ± 4	7.2 ± 1.9	104 ± 2	0.2 ± 0.2	87 ± 1	0.5 ± 0	80 ± 14	0.6 ± 0.1	80 ± 4	0.3 ± 0.1
DEA	105 ± 5	45.5 ± 20.1	111 ± 20	4.3 ± 2.2	66 ± 1	1.9 ± 0.9	69 ± 21	4.7 ± 3.6	64 ± 8	1.9 ± 0.6
DIA	101 ± 11	146.2 ± 58.5	103 ± 17	6.1 ± 3	62 ± 2	6.7 ± 0.1	66 ± 16	10.7 ± 4.8	58 ± 6	3.8 ± 1.4
DIA-d5	-	-	-	-	97 ± 15	9.9 ± 1.2	82 ± 5	18 ± 8.5	85 ± 3	24.4 ± 1.5
dichlorvos	63 ± 7	213.1 ± 102.8	99 ± 21	14.2 ± 7.4	55 ± 2	15.8 ± 4.4	67 ± 26	53.6 ± 31.3	61 ± 17	15.5 ± 4.1
diflufenican	119 ± 22	13.7 ± 8.1	80 ± 7	0.6 ± 0.2	85 ± 2	0.2 ± 0.1	81 ± 10	1.1 ± 0.5	83 ± 0	0.5 ± 0.2
dimetachlor	103 ± 7	20.1 ± 8.8	140 ± 12	1.2 ± 0.5	82 ± 1	4.5 ± 0.9	86 ± 18	4.5 ± 0.1	76 ± 4	3.3 ± 0.7
diuron	103 ± 3	13 ± 9.4	104 ± 6	1.2 ± 0.7	82 ± 5	1.6 ± 0.8	81 ± 17	6.5 ± 3.2	77 ± 6	2.3 ± 1.7
DMSA	28 ± 3	2.3 ± 1.2	123 ± 24	0.4 ± 0.4	85 ± 1	0.1 ± 0.1	80 ± 10	0.7 ± 0.3	91 ± 4	0.3 ± 0.1
DMST	23 ± 2	2.7 ± 1.7	113 ± 13	0.1 ± 0.1	87 ± 2	0.1 ± 0.1	82 ± 10	0.2 ± 0.1	89 ± 4	0.2 ± 0.1
fipronil	108 ± 8	1.9 ± 1.1	-	-	86 ± 1	2.6 ± 0.2	80 ± 10	2.8 ± 0.7	90 ± 9	1.9 ± 0.9
fipronil desulfinyl	127 ± 16	0.7 ± 0.2	-	-	118 ± 7	3.7 ± 0.1	106 ± 18	3.4 ± 2.4	112 ± 9	1.5 ± 0.7
fipronil sulfide	104 ± 15	0.6 ± 0.3	-	-	95 ± 6	2.4 ± 0.4	85 ± 9	1.5 ± 0.8	94 ± 14	1.3 ± 1
fipronil sulfone	99 ± 21	1.1 ± 0.3	-	-	112 ± 7	2.7 ± 0.2	83 ± 15	3 ± 0.3	85 ± 8	1.6 ± 1.3
flazasulfuron	124 ± 15	10.9 ± 9.9	97 ± 7	1.4 ± 0.7	78 ± 1	1.4 ± 1.2	75 ± 7	3.2 ± 0.2	79 ± 2	1.3 ± 0.5
hexazinone	104 ± 2	23.2 ± 3.9	114 ± 11	0.4 ± 0.1	86 ± 3	0.3 ± 0.2	80 ± 13	1 ± 0.3	83 ± 4	0.2 ± 0.1
hydroxyatrazine	106 ± 3	8.9 ± 3.6	137 ± 18	0.5 ± 0.3	87 ± 2	0.1 ± 0	75 ± 10	0.1 ± 0.1	83 ± 5	0.1 ± 0.1
hydroxysimazine	113 ± 4	3.1 ± 1	42 ± 4	0.6 ± 0.4	69 ± 1	0.8 ± 0	72 ± 17	1.2 ± 0.9	57 ± 3	0.7 ± 0.1
imidacloprid	101 ± 3	31.2 ± 10.7	117 ± 19	6.6 ± 1.9	84 ± 5	7.5 ± 1.7	81 ± 12	8.7 ± 8.8	85 ± 6	6.5 ± 3.2
isoproturon	107 ± 4	2.1 ± 1.1	103 ± 3	0.1 ± 0	88 ± 1	0.1 ± 0.1	76 ± 5	0.4 ± 0.1	80 ± 5	0.1 ± 0
isoproturon-d6	-	-	-	-	91 ± 12	0.7 ± 0.1	73 ± 29	2.8 ± 0.4	94 ± 3	0.7 ± 0.1
linuron	112 ± 4	16.4 ± 9.8	113 ± 10	1.3 ± 0.5	86 ± 2	2.3 ± 1.0	80 ± 12	4.7 ± 1.2	91 ± 7	1.2 ± 0.6
metolachlor	105 ± 4	62.9 ± 23.6	117 ± 7	0.8 ± 0.2	84 ± 3	1.7 ± 0.7	81 ± 13	2.2 ± 1	80 ± 6	2.4 ± 0.5
metolachlor ESA	105 ± 8	152.3 ± 78.7	121 ± 37	7.8 ± 4.2	78 ± 3	6.8 ± 4.9	83 ± 8	8.2 ± 9.1	78 ± 0	7.6 ± 3
metolachlor OA	103 ± 5	98.1 ± 22.5	121 ± 14	5.5 ± 1.2	79 ± 6	3.2 ± 0.7	71 ± 15	5.1 ± 1.5	80 ± 4	5.2 ± 2.5
omethoate	98 ± 2	1.7 ± 0.3	109 ± 4	0.3 ± 0.1	92 ± 1	0.3 ± 0.1	91 ± 7	0.4 ± 0.2	90 ± 4	0.2 ± 0.1
oxazepam	105 ± 5	35.7 ± 14.2	-	-	86 ± 3	4.1 ± 2.4	84 ± 18	11.7 ± 1.7	85 ± 2	3.8 ± 0.7
paracetamol	96 ± 4	354.4 ± 185.7	-	-	95 ± 6	50.2 ± 28	85 ± 13	84 ± 60.4	85 ± 3	79.5 ± 53.7
propiconazole	125 ± 23	34.6 ± 12.9	87 ± 6	1.8 ± 1.1	89 ± 2	2 ± 0.7	81 ± 8	4 ± 1.4	91 ± 3	2.3 ± 0.5
salbutamol-d3	-	-	-	-	82 ± 13	0.8 ± 0.1	61 ± 32	1.9 ± 0.6	81 ± 7	6.4 ± 1.2
simazine	105 ± 6	260.4 ± 19	122 ± 11	5.2 ± 4.2	69 ± 7	2.4 ± 1.1	71 ± 22	4.5 ± 0.7	65 ± 9	2.3 ± 0.7
sotalol	105 ± 5	81.3 ± 24.9	-	-	104 ± 1	14.6 ± 8.6	87 ± 18	29.1 ± 14.3	87 ± 4	7.2 ± 2.7
spiroxamine	94 ± 25	20.8 ± 8.7	119 ± 16	0.2 ± 0.1	95 ± 1	1.8 ± 0.2	98 ± 2	2.6 ± 2.9	68 ± 12	3.4 ± 3.2
terbutryn	100 ± 2	9.8 ± 3.2	97 ± 14	1.2 ± 0.4	86 ± 2	0.1 ± 0.1	79 ± 13	0.4 ± 0.3	80 ± 5	0.1 ± 0
terbutylazine	100 ± 4	13.8 ± 4.4	98 ± 11	9 ± 2.9	82 ± 1	0.6 ± 0.1	79 ± 11	1.0 ± 0.2	79 ± 4	0.6 ± 0.4
terbutylazine desethyl	100 ± 5	24.6 ± 11	101 ± 11	0.7 ± 0.1	83 ± 5	1 ± 0.3	79 ± 10	1.6 ± 0.9	85 ± 6	1 ± 0.2
trifloxystrobin	86 ± 8	4.9 ± 2.1	145 ± 7	0.2 ± 0.2	90 ± 9	0.1 ± 0.1	94 ± 4	0.4 ± 0.1	90 ± 8	1.5 ± 1.2

**Table S6. Characteristics of uptake kinetics for laboratory calibration with regression model and coefficient, Rs (L.j<sup>-1</sup>), K<sub>sw</sub> (L.g<sup>-1</sup>) and t<sub>1/2</sub> (j), informative values are given for LAG and BURST from y=ax regressions (REG: regression; LIN: linear regression; CURV: curvilinear regression; LAG (X): lag-effect and lag time (j); BURST (X): burst-effect and burst equivalent exposure time (j), bold: r<sup>2</sup><0,9)**

SUBSTANCES	POCIS					mini-POCIS					POCIS-T				
	r <sup>2</sup>	Rs (L.j <sup>-1</sup> )	K <sub>sw</sub> (L.g <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub>		r <sup>2</sup>	Rs (L.j <sup>-1</sup> )	K <sub>sw</sub> (L.g <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub>		r <sup>2</sup>	Rs (L.j <sup>-1</sup> )	K <sub>sw</sub> (L.g <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub>	
124 DCPU	LIN	0,98	0,322 ± 0,008	-	-	LIN	0,99	0,068 ± 0,001	-	-	LIN	0,96	0,387 ± 0,013	-	-
134 DCPU	LIN	0,98	0,272 ± 0,008	-	-	LIN	0,98	0,066 ± 0,002	-	-	LIN	0,96	0,38 ± 0,014	-	-
1343 DCPMU	LIN	0,99	0,145 ± 0,005	-	-	LIN	0,98	0,042 ± 0,001	-	-	LIN	0,97	0,226 ± 0,007	-	-
acetochlor ESA	LIN	0,95	0,201 ± 0,007	-	-	LIN	0,98	0,042 ± 0,001	-	-	LIN	0,94	0,195 ± 0,008	-	-
alachlor	LIN	0,95	0,175 ± 0,006	-	-	LIN	0,98	0,055 ± 0,001	-	-	LIN	0,97	0,241 ± 0,006	-	-
atrazine	LIN	0,94	0,175 ± 0,006	-	-	LIN	0,98	0,05 ± 0,001	-	-	LIN	0,96	0,227 ± 0,007	-	-
azoxystrobine	LAG (3)	0,94	0,07 ± 0,005	-	-	LAG (2)	0,98	0,027 ± 0,001	-	-	LAG (2)	0,98	0,044 ± 0,002	-	-
carbamazepine	LIN	0,95	0,219 ± 0,008	-	-	LIN	0,98	0,062 ± 0,001	-	-	LIN	0,96	0,261 ± 0,008	-	-
carbendazime	BURST (2)	0,96	0,184 ± 0,008	-	-	LIN	0,97	0,047 ± 0,002	-	-	BURST (2)	0,95	0,213 ± 0,009	-	-
chlorotoluron	LIN	0,96	0,131 ± 0,004	-	-	LIN	0,98	0,044 ± 0,001	-	-	LIN	0,97	0,184 ± 0,005	-	-
DEA	LIN	0,92	0,095 ± 0,005	-	-	LIN	0,97	0,037 ± 0,001	-	-	LIN	0,92	0,122 ± 0,006	-	-
DIA	LIN	0,96	0,134 ± 0,006	-	-	BURST (3)	0,95	0,028 ± 0,001	-	-	BURST (3)	0,96	0,136 ± 0,007	-	-
dichlorvos	LIN	0,91	0,156 ± 0,008	-	-	LIN	0,98	0,061 ± 0,001	-	-	<b>LIN</b>	<b>0,89</b>	<b>0,371 ± 0,019</b>	-	-
diflufenican	LAG (7)	0,81	0,01 ± 0,001	-	-	LAG (2)	0,93	0,006 ± 0	-	-	LAG (5)	0,90	0,013 ± 0,002	-	-
dimetachlor	LIN	0,93	0,148 ± 0,007	-	-	LIN	0,98	0,057 ± 0,001	-	-	LIN	0,96	0,227 ± 0,007	-	-
diuron	LIN	0,97	0,157 ± 0,006	-	-	LIN	0,98	0,048 ± 0,001	-	-	LIN	0,97	0,239 ± 0,006	-	-
DMSA	LIN	0,95	0,051 ± 0,002	-	-	LIN	0,98	0,014 ± 0	-	-	LIN	0,95	0,022 ± 0,001	-	-
DMST	LIN	0,95	0,043 ± 0,001	-	-	LIN	0,98	0,013 ± 0	-	-	LIN	0,96	0,021 ± 0,001	-	-
fipronil	LIN	0,97	0,132 ± 0,005	-	-	LIN	0,99	0,045 ± 0,001	-	-	LIN	0,98	0,229 ± 0,007	-	-
fipronil desulfinyl	LAG (1)	0,96	0,262 ± 0,011	-	-	LIN	0,95	0,064 ± 0,003	-	-	LIN	0,98	0,323 ± 0,009	-	-
fipronil sulfide	LAG (3)	0,96	0,121 ± 0,01	-	-	LAG (2)	0,98	0,054 ± 0,003	-	-	LAG (3)	0,97	0,138 ± 0,008	-	-
fipronil sulfone	LAG (3)	0,94	0,097 ± 0,008	-	-	LAG (3)	0,96	0,044 ± 0,003	-	-	LAG (3)	0,96	0,299 ± 0,021	-	-
flazasulfuron	LIN	0,94	0,162 ± 0,008	-	-	BURST (4)	0,93	0,035 ± 0,002	-	-	LIN	0,92	0,066 ± 0,003	-	-
hexazinone	LIN	0,93	0,16 ± 0,007	-	-	LIN	0,98	0,044 ± 0,001	-	-	LIN	0,95	0,196 ± 0,007	-	-
hydroxyatrazine	LIN	0,91	0,091 ± 0,006	-	-	BURST (3)	0,95	0,026 ± 0,001	-	-	BURST (4)	0,93	0,101 ± 0,006	-	-
hydroxy simazine	BURST (3)	0,95	0,081 ± 0,004	-	-	BURST (5)	0,93	0,017 ± 0,001	-	-	BURST (4)	0,95	0,081 ± 0,004	-	-
imidacloprid	LIN	0,93	0,157 ± 0,006	-	-	LIN	0,97	0,047 ± 0,001	-	-	LIN	0,95	0,198 ± 0,007	-	-
isoproturon	LIN	0,95	0,197 ± 0,007	-	-	LIN	0,98	0,058 ± 0,001	-	-	LIN	0,96	0,265 ± 0,008	-	-
linuron	LAG (2)	0,95	0,111 ± 0,007	-	-	LAG (2)	0,98	0,038 ± 0,002	-	-	LAG (1)	0,98	0,188 ± 0,007	-	-
metolachlor	LIN	0,94	0,183 ± 0,007	-	-	LIN	0,99	0,052 ± 0,001	-	-	LIN	0,96	0,234 ± 0,007	-	-
metolachlor ESA	LIN	0,98	0,239 ± 0,005	-	-	LIN	0,98	0,044 ± 0,001	-	-	LIN	0,95	0,262 ± 0,009	-	-
metolachlor OA	LIN	0,97	0,151 ± 0,004	-	-	LIN	0,96	0,025 ± 0,001	-	-	LIN	0,96	0,137 ± 0,004	-	-
omethoate	LIN	<b>0,07</b>	<b>0,017 ± 0,004</b>	-	-	<b>CURV</b>	<b>0,88</b>	<b>0,033 ± 0,008</b>	<b>0,7 ± 0</b>	<b>1, 2</b>	<b>CURV</b>	<b>0,26</b>	<b>0,343 ± 0,052</b>	<b>1,1 ± 0</b>	<b>0, 4</b>
Oxazepam	LIN	0,96	0,365 ± 0,011	-	-	LIN	0,98	0,096 ± 0,002	-	-	LIN	0,97	0,421 ± 0,012	-	-
paracetamol	<b>CURV</b>	<b>0,50</b>	<b>0,74 ± 0,037</b>	<b>2,5 ± 0,1</b>	<b>0, 5</b>	<b>CURV</b>	<b>0,78</b>	<b>0,057 ± 0,016</b>	<b>1,8 ± 0,1</b>	<b>1, 8</b>	<b>CURV</b>	<b>0,78</b>	<b>0,265 ± 0,032</b>	<b>1,9 ± 0,1</b>	<b>1</b>
propiconazole	LIN	0,93	0,077 ± 0,003	-	-	LIN	0,98	0,03 ± 0,001	-	-	LIN	0,97	0,048 ± 0,001	-	-
simazine	LIN	0,95	0,295 ± 0,011	-	-	LIN	0,98	0,072 ± 0,002	-	-	LIN	0,94	0,331 ± 0,013	-	-

Propositions de publications

SUBSTANCES	POCIS				mini-POCIS				POCIS-T						
		r <sup>2</sup>	Rs (L.j <sup>-1</sup> )	K <sub>sw</sub> (L.g <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub>		r <sup>2</sup>	Rs (L.j <sup>-1</sup> )	K <sub>sw</sub> (L.g <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub>		r <sup>2</sup>	Rs (L.j <sup>-1</sup> )	K <sub>sw</sub> (L.g <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub>
sotalol	BURST	0,93	0,118 ±	-	-	BURST	0,94	0,03 ±	-	-	BURST	0,92	0,127 ±	-	-
	(4)	1	0,007	-	-	(4)	2	0,002	-	-	(4)	9	0,007	-	-
spiroxamine	LIN	0,94	0,065 ±	-	-	LIN	0,95	0,016 ±	-	-	LIN	0,93	0,083 ±	-	-
		8	0,003	-	-		7	0,001	-	-		6	0,003	-	-
terbutryn	LIN	0,96	0,186 ±	-	-	LIN	0,99	0,053 ±	-	-	LIN	0,97	0,245 ±	-	-
		4	0,006	-	-		0	0,001	-	-		9	0,006	-	-
terbutylazine	LIN	0,95	0,164 ±	-	-	LIN	0,99	0,049 ±	-	-	LIN	0,97	0,231 ±	-	-
		5	0,005	-	-		0	0,001	-	-		4	0,006	-	-
terbutylazine desethyl	LIN	0,93	0,111 ±	-	-	LIN	0,98	0,041 ±	-	-	LIN	0,95	0,16 ±	-	-
		1	0,006	-	-		4	0,001	-	-		8	0,006	-	-
trifloxystrobine	LAG (8)	0,78	0,008 ±	-	-	LIN	0,82	0,01 ±	-	-	LAG (7)	0,84	0,047 ±	-	-
		5	0,001	-	-		9	0,001	-	-		3	0,007	-	-

**Table S7. Characteristics of uptake kinetics for WWTP calibration with regression coefficient,  $R_s$  ( $L \cdot j^{-1}$ ),  $K_{sw}$  ( $L \cdot g^{-1}$ ) and  $t_{1/2}$  (j)**  
(REG: regression; LIN: linear regression; CURV: curvilinear regression; LAG: lag-effect; BURST: burst-effect)

SUBSTANCES	POCIS				mini-POCIS				POCIS-T			
	$r^2$	$R_s$ ( $L \cdot j^{-1}$ )	$K_{sw}$ ( $L \cdot g^{-1}$ )	$t_{1/2}$	$r^2$	$R_s$ ( $L \cdot j^{-1}$ )	$K_{sw}$ ( $L \cdot g^{-1}$ )	$t_{1/2}$	$r^2$	$R_s$ ( $L \cdot j^{-1}$ )	$K_{sw}$ ( $L \cdot g^{-1}$ )	$t_{1/2}$
124 DCPU		ND				ND				ND		
134 DCPU		ND				ND				ND		
1343 DCPMU		ND				ND				ND		
acetochlor ESA		ND				ND				ND		
alachlor		ND				ND				ND		
atrazine	LIN 0,92 5	0,045 ± 0,003	-	-		ND			LIN 0,93 5	0,118 ± 0,006	-	-
azoxystrobine	LIN 0,92 4	0,058 ± 0,004	-	-		ND			CUR 0,86 8	0,125 ± 0,321	24 ± 24,7	27
carbamazepine	CUR 0,88 5	0,148 ± 0,044	3,3 ± 0,3	3	LIN 0,92 9	0,02 ± 0,001	-	-	LIN 0,94 5	0,114 ± 0,004	-	-
carbendazime	CUR 0,75 4	0,342 ± 0,056	3,2 ± 0,3	1	CUR 0,85 6	0,07 ± 0,017	3,7 ± 0,3	3	CUR 0,89 8	0,225 ± 0,38	62,6 ± 80,9	39
chlorotoluron		ND				ND				ND		
DEA		ND				ND				ND		
DIA		ND				ND				ND		
dichlorvos		ND				ND				ND		
diflufenican		ND				ND				ND		
dimetachlor		ND				ND				ND		
diuron	CUR 0,75 9	0,279 ± 0,055	3,1 ± 0,3	2	LIN 0,90 1	0,023 ± 0,001	-	-	CUR 0,89 7	0,153 ± 0,109	13 ± 4,1	12
DMSA	CUR 0,87 4	0,294 ± 0,041	6,1 ± 0,5	3	LIN 0,95 6	0,031 ± 0,001	-	-	CUR 0,83 4	0,354 ± 0,117	23,3 ± 7,5	9
DMST	CUR 0,80 9	0,225 ± 0,057	5,7 ± 0,7	4	LIN 0,94 1	0,028 ± 0,001	-	-	CUR 0,88 0	0,266 ± 0,128	22,6 ± 8,3	12
fipronil	CUR 0,94 1	0,202 ± 0,03	4,2 ± 0,3	3	LIN 0,96 7	0,02 ± 0,001	-	-	LIN 0,96 5	0,139 ± 0,004	-	-
fipronil desulfinyl		ND				ND				ND		
fipronil sulfide		ND				ND				ND		
fipronil sulfone		ND				ND				ND		
flazasulfuron		ND				ND				ND		
hexazinone	LIN 0,84 3	0,058 ± 0,005	-	-	LIN 0,91 0	0,02 ± 0,001	-	-	LIN 0,91 5	0,112 ± 0,005	-	-
hydroxyatrazine	LIN 0,90 4	0,064 ± 0,007	-	-	LIN 0,92 6	0,023 ± 0,002	-	-	CUR 0,88 6	0,201 ± 0,05	7,7 ± 0,9	5
hydroxy simazine	LIN 0,85 1	0,06 ± 0,004	-	-	LIN 0,93 8	0,021 ± 0,001	-	-	LIN 0,87 8	0,065 ± 0,005	-	-
imidacloprid	LIN 0,76 1	0,058 ± 0,007	-	-	LIN 0,84 2	0,021 ± 0,002	-	-	CUR 0,81 9	0,172 ± 0,138	14,2 ± 5,7	12
isoproturon	CUR 0,69 5	0,261 ± 0,07	3 ± 0,3	2	CUR 0,58 3	0,033 ± 1,902	104,5 ± 1736,8	16 3	CUR 0,84 6	0,173 ± 0,188	20,1 ± 11,6	16
linuron		ND				ND				ND		
metolachlor		ND				ND				ND		
metolachlor ESA		ND				ND				ND		
metolachlor OA		ND				ND				ND		
omethoate		ND				ND				ND		
Oxazepam	LIN 0,93 6	0,053 ± 0,004	-	-	LIN 0,95 4	0,019 ± 0,001	-	-	LIN 0,95 6	0,097 ± 0,003	-	-
paracetamol	CUR 0,98 7	0,103 ± 0,025	0,5 ± 0	7	CUR 0,96 5	0,021 ± 0,022	0,4 ± 0	1, 1	CUR 0,94 5	0,153 ± 0,058	0,4 ± 0	0,4
propiconazole	CUR 0,77 5	0,162 ± 0,066	1,5 ± 0,2	1, 3	LIN 0,91 4	0,019 ± 0,001	-	-	CUR 0,78 5	0,118 ± 0,051	1,4 ± 0,1	1,7
simazine		ND				ND				ND		
sotalol	LIN 0,93 2	0,042 ± 0,003	-	-	LIN 0,94 1	0,013 ± 0,001	-	-	CUR 0,91 0	0,106 ± 0,088	8,1 ± 2,1	10, 6
spiroxamine		ND				ND				ND		
terbutryn	CUR 0,67 8	128,581 ± 0,012	4,8 ± 0,3	0, 0	LIN 0,88 0	0,037 ± 0,003	-	-	CUR 0,85 5	0,319 ± 0,074	15,3 ± 2,9	6,7
terbutylazine		ND				ND				ND		
terbutylazine desethyl		ND				ND				ND		
trifloxystrobine		ND				ND				ND		





## **PUBLICATION 4: : Impact of membrane nature and porosity on the laboratory uptake rates for pesticides and pharmaceuticals using Polar Organic Chemical Integrative Samplers**

Dufour Vincent, Hautbergue Thaïs, Pardon Patrick, Dévier Marie-Hélène, and Budzinski Hélène

EPOC UMR 5805, Université de Bordeaux, 351 cours de la libération, 33405 Talence, France

*(Proposition pour soumission à Science of the Total Environment)*

---

### Abstract

Passive sampling represents an interesting alternative to grab sampling in environmental monitoring, but the understanding of contaminants' accumulation in the tool is a precondition of their use. Among identified compartments lag effect result of strong interactions between analytes and PES membrane and can affect quantification of micropollutants. Nylon and polycarbonates membranes with same porosity as PES (0.1 $\mu$ m) were calibrated for 64 polar micropollutants mixing pharmaceuticals and pesticides over 15 days, trying to limit this phenomenon without affecting the accumulation of other molecules. The hydrophilic nature of these membranes may have resulted in less interactions with analytes than PES ones. Sampling rates were more important in PC while less important in N-0.1 resulting in differences in quantification limits. However, uncertainty was increased in PC devices leading in more misestimating if use for environmental monitoring while N-0.1 seemed more adapted because of less variability of  $R_s$ .

Porosity impact was evaluated with the test of 30  $\mu$ m nylon membranes (N-30) because it represents another way to limit lag effect. Fours pharmaceuticals presented lag effects in PES that were corrected in both PC and N-0.1 devices. N-30 presents quicker kinetics associated with more important  $R_s$  than other tested devices. However  $t_{1/2}$  is usually inferior to 3 days, limiting uses of this dispositive to short term monitoring or groundwater, while N-0.1 and PC could represent a good solution for long term monitoring.

Potential new PRC were also studied to find compounds with compartments adapted do diverse situations. Cyromazine was identified as compatible with short kinetics while cyanazine appears to be an interesting negative control of desorption. POCIS were successfully deployed on field for micropollutants monitoring and confirm the representability of  $R_s$  and  $k_e$  estimated with this experiment

Keywords: POCIS, pesticides, pharmaceuticals, nylon membranes, polycarbonates membranes, PES membranes

*Keywords: POCIS, pesticides, pharmaceuticals, membrane types, PRC*

---

## Introduction

Water is a precious resource that is necessary to preserve, especially against micropollutants. These contaminants are multiclass, and multisource (agriculture, industry, urban effluents). Most of them are carried by wastewater treatment plants (WWTP) which is considered as a major source of anthropic contaminants (Choubert et al., 2017; Köck-Schulmeyer et al., 2013; Luo et al., 2014; Munz et al., 2017; Münze et al., 2017), due to lack of treatment efficiency for some of them (Kasprzyk-Hordern et al., 2009; Mailler et al., 2016; Martin Ruel et al., 2011). Pharmaceuticals and pesticides are among the most frequently detected compounds in surface waters (Focazio et al., 2008; Luo et al., 2014) and have the ability to affect aquatic ecosystems trace level, around or below  $\text{ng.L}^{-1}$  (Minguez et al., 2016; Tousova et al., 2017).

Passive sampling approach is increasing over last years (Vrana et al., 2005a) because concentrations of these molecule are variable in time, especially for pesticides, in link with treatment periods. These devices sample continuously water from medium to long term periods while immersed, making them more representative of organisms' exposure (Greenwood et al., 2009). Their ability to accumulate micropollutants permit to decrease quantification limits, which is precious in ultra-traces analysis (Vrana et al., 2005a). Among the diversity of passive samplers, polar organic chemicals are well sampled by Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS; Alvarez, 1999). This device is constituted with an accumulative phase (Oasis Hydrophilic Lipophilic Balanced (HLB) enclosed between two polyethersulfone (PES) membranes and sealed with two stainless steel rings. POCIS are widely used in surface water monitoring (Chen et al., 2016; Gonzalez-Rey et al., 2015; Munaron et al., 2012; Van Metre et al., 2017; Zhang et al., 2008) or for urban effluents monitoring (Amdany et al., 2014; Bailly et al., 2013; Metcalfe et al., 2016), especially concerning pesticides and pharmaceuticals. If properly deployed, these tools can ensure a most representative monitoring than grab sampling (Poulier et al., 2014 ; Guibald et al., 2017) with lower quantification limits (LOQ) and the integration of contamination events over time (Alvarez et al., 2004; Guibal et al., 2017; Poulier et al., 2014).

However, it is necessary to calibrate the POCIS for the monitored contaminants by exposing POCIS to constant concentrations of contaminants for increasing immersion periods to characterize uptake kinetics. Among parameters calibrated, determination of sampling rates ( $R_s$ ), is necessary to link quantities accumulated and environmental concentrations (Alvarez, 1999; Belles et al., 2014a; Carpinteiro et al., 2016; Ibrahim et al., 2013a, 2013b; Mazzella et al., 2007). Exposure conditions can modify  $R_s$ , especially water flow (Alvarez et al., 2004; Baz-Lomba et al., 2017; Charlestra et al., 2012; Li et al., 2010b) and temperature (Li et al., 2010a; Togola and Budzinski, 2007), but also salinity (Bayen et al., 2014; Togola and Budzinski, 2007) or pH (Li et al., 2011; Zhang et al., 2008). Performance and Reference Compound approach (Alvarez et al., 2007) was introduced to limit this bias: accumulative

phase is spiked with a known quantity of an isotopically enriched molecule, usually desisopropylatrazine-d5 (DIA $d$ -5) (Belles et al., 2014b; Lissalde et al., 2011; Mazzella et al., 2007), which desorb of the POCIS while immersed. Comparison of desorption kinetic between laboratory and field, allows to correct the  $R_s$  determined in laboratory.

Some compounds, do not accumulate properly (Morin et al., 2013), or their accumulation kinetics present a lag effect (Thomatou et al., 2011; Vermeirssen et al., 2012) which suppress quantitative aspect of the tool because of a rely slow uptake kinetic that's suddenly accelerate. Studies argued that this phenomenon is due to strong interactions between membrane and hydrophobic compound (Alvarez et al., 2007; Belles et al., 2014a; Kingston et al., 2000), and that membrane should be saturated before molecules can effectively sorb in accumulative phase. A modification in POCIS structure could lead to better accumulation linearity for these molecules, by changing membranes for ones with fewer interactions with analytes. This study focus on the structure of the POCIS to solve this analytical obstacle; It consider the involvement of nature and structure of semi-permeable membranes in the accumulation of contaminants in POCIS. More hydrophilic membranes should be less interfering with diffusion of hydrophobic contaminants because of less affinity between them.

Herein PES membrane classically used in POCIS were calibrated in parallel of tools equipped with nylon (N-0.1) and polycarbonates (PC) membranes (porosity identical to PES: 0,1  $\mu\text{m}$ ) which are more hydrophilic membranes. The influence of porosity in the uptake kinetic was also studied with the calibration of POCIS equipped with nylon membranes with a porosity of 30  $\mu\text{m}$  (N-30). N-30 were already studied (Belles et al., 2014a; Morrison and Belden, 2016a) but the impact of porosity on lag-effect was not tested. 48 Pharmaceuticals and 16 pesticides were chosen as tested molecules because they present diversified physicochemical characteristics.

## **1-Materials and methods**

### **1.1-Chemicals and materials**

Analytical grade solvents, methanol (MeOH) and dichloromethane (DCM) were purchased from ICS (Belin Beliet, France). All certified pesticide standards were purchased from Cluzeau Info Labo (Ste Foy la Grande, France), and pharmaceutical ones were provided by Sigma–Aldrich (Saint Quentin Fallavier, France). Glass SPE cartridges and polyethylene frits were provided by Supelco (Saint Quentin Fallavier, France). Polyethersulfone membranes (PES) (90mm; 0.1 $\mu\text{m}$  pore size) were purchased from VWR (Fontenay-sous-Bois, France). Nylon (0.1 $\mu\text{m}$  x 90 mm and 30 $\mu\text{m}$  x 90mm) and polycarbonate (0.1 $\mu\text{m}$  and 90mm membrane diameter) membranes were provided by Fisher Scientific S.A.S (Illkirch, France). Oasis HLB bulk sorbent (60  $\mu\text{m}$ ) was purchased from Waters (Guyancourt, France). POCIS stainless steel rings were provided by Alaser (Talence, France).

## 1.2-Theory and modelling

### 1.2.1-Generals

POCIS are based on the accumulation of organic chemicals from water to an accumulative phase through different layers: a semi-permeable membrane and boundary layers between water and membrane but also between phase and membrane. These devices accumulate compounds over time following a first order kinetic (2) that results from equilibrium between sorption of the analytes ( $k_u$ ), desorption of the analytes ( $k_e$ ), exposure duration ( $t$ ) and concentration in water ( $C_{water}$ ). For the linear part of the accumulation, desorption is considered as negligible and the mass of compound inside the POCIS is directly linked to the exposure time and the concentration in water. As a convention, the half equilibrium time ( $t_{1/2}$ ) is generally chosen as the maximal exposure time for a quantitative application because it ensures that the kinetic is still in the linear phase. Sampling rate ( $R_s$ ) represents the volume of water sampled by the device in relation with time. This parameter is linked with the  $k_u$  and the mass of phase ( $m_s$ ) and has to be determined for each analyte. However, this parameter can be influenced by environmental conditions as told previously, and can compromise representability of data.

$$(2) \quad C_{POCIS} = C_{water} \frac{k_u}{k_e} (1 - e^{-k_e t})$$

$$(3) \quad R_s = k_u \times m_s$$

### 1.2.2-Performance and Reference Compounds approach

A corrective method was developed because of  $R_s$  variability, based on performance and reference compounds (PRC) (Mazzella et al., 2010, 2007). To be selected as PRC, a molecule has to be absent of the environment, leading to the use of marked isotopes. PRC were spiked in the phase before the tool's assembling at known concentrations and should desorb between 20-80% for the exposure (eq. 3). This demarche assumes that PRC desorption and contaminant's uptakes are isotropic which allow correcting estimated  $R_s$ . DIA-*d5* is often used as main PRC (Lissalde et al., 2011; Mazzella et al., 2007), but new ones like caffeine-<sup>13</sup>C or salbutamol-<sup>d3</sup> were developed to cover different exposure conditions and increase representability of data (Belles et al., 2014a, 2014b; Morrison and Belden, 2016b).

$$(4) \quad R_{S_{in-situ}} = R_{S_{labo}} \times \frac{k_{e_{in-situ}}}{k_{e_{labo}}}$$

## 1.3-Passive sampler preparation

Pharmaceutical POCIS home-made devices were used, following the protocol described by Belles et al. (2014a, 2014b). They contain 200 mg of Oasis® HLB sorbent enclosed between two membranes held

together by stainless steel rings. The classic configuration of POCIS and the new versions (N-0,1, PC, N-30) were prepared in the same way except for the membrane used to sequester the Oasis HLB sorbent, made of PES (0.1  $\mu\text{m}$  pore diameter) in the case of classic POCIS, nylon 0.1  $\mu\text{m}$  pore diameter, polycarbonate 0.1  $\mu\text{m}$  pore diameter or nylon 30  $\mu\text{m}$  pore diameter. Membranes were previously cleaned 3 times in MeOH for 15 min and dried for the night under fume cupboard. Oasis HLB phase was first cleaned 3 times in MeOH for 15 min and dried under vacuum under cupboard for the night. Then selected PRCs (atenolol-*d5*, cyanazine, cyromazine; caffeine- $\text{C}_{13}$ , DIA-*d5*, isoproturon-*d6*, salbutamol-*d3*, sotalol-*d7*) were spiked into the sorbent of POCIS prior to exposure at a nominal concentration of 10  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . To prepare spiked sorbent, each PRC compound was dissolved into 22 mL of DCM (70  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) and sonicated during 15 min. This solution was added to 30 g of sorbent, and the solvent was eliminated by rotary evaporation according to Belles et al. (2014a, 2014b). DIA-*d5*, caffeine- $\text{C}_{13}$ , and salbutamol-*d3*, are often used PRC (Belles et al., 2014a, 2014b; Mazzella et al., 2010; Morrison and Belden, 2016b), the isoproturon-*d6* is a non-desorption control (Belles et al., 2014b). Atenolol-*d7*, cyanazine, cyromazine, and sotalol-*d7*, were tested herein as potential PRC.

## 1.4-Extraction and analysis

### 1.4.1-Analysis of water samples

Waters were analyzed by direct injection using isotopic dilution with three different LC-MS/MS methods (Tab. S3). Pesticides analyses were performed following methodology described by Belles et al., (2014a, 2014b) by injection of 100  $\mu\text{L}$  of sample in liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). Acquisition was archived in dynamic multiple reactions monitoring (dynMRM) in positive electrospray mode with an HPLC Infinity 1290 and a triple quadrupole 6460 from Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA). Separation was performed over a reverse C18 phase Kinetex column (100 x 2.1 mm; 1.7  $\mu\text{m}$ , Phenomenex).

Pharmaceuticals were analyzed following the analytical methodology described by Le Coadou et al. (2017) the same way on an HPLC 1200 and a triple quadrupole 6410 from Agilent-Technologies (Santa Clara, CA, USA). Analytes were separated over a reverse SB-C18 phase Zorbax column (50 x 2.1 mm, 1.8  $\mu\text{m}$ ) in both positive and negative electrospray mode coupled with dynMRM. More details are available on analytical methods and are given in the supplementary data in Table S10.

### 1.4.2-POCIS extraction and analysis

Extraction of POCIS was adapted from previous works (Belles et al., 2014b; Tapie et al., 2011). After retrieval steel rings of POCIS were disassembled. OASIS HLB sorbent was transferred in glass SPE cartridge with about 3 mL of Vittel water. Sorbent was dried under vacuum during about 2 hours. Internal standards were added in elution flask before elution of sorbent by 10 mL of MeOH, 10 mL of

a mixture of MeOH / DCM (50/50; v/v) and 10 mL of DCM. Extracts were then evaporated under a flow of nitrogen, transferred to injection vials and reconstituted with 300  $\mu$ L of methanol before injection.

Analyses were conducted with the same analytical methods as for dissolved phase analysis but injection volumes for pesticides and pharmaceuticals were reduced to 5  $\mu$ L. For pharmaceuticals, an aliquote of the extract was evaporated dry and reconstituted in ultrapure water.

#### 1.4.3-Quality controls

Spiked samples were made for each extraction: bottled water or cleaned phase OASIS HLB (POCIS sorbent extraction) is supplemented with known amounts of studied compounds. They followed the whole extraction and analysis protocol and were used to calculate extraction efficiency's yield. At the same time, extraction blanks were made introducing only internal standard in Vittel water or clean Oasis HLB phase. Blanks highlight possible contaminations and make it possible to be corrected.

For analysis, reference solutions were injected regularly to calculate response factor for each compound and determine accuracy of the method. Injections blanks were injected the same ways as sample to control the contamination of samples over analysis.

#### 1.5-**Experimental design**

A total of 64 molecules were calibrated, mixing 48 pharmaceuticals and 16 pesticides. The calibration was realized in continuous flow for 15 days, with a 40% renewal per day in 25L glass aquariums filled with tap water with addition of sodium thiosulfate ( $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) to counter chlorine oxidative power. Each exposure tank was dedicated to one device based on membranes nature (PES, PC, N-0.1 and N-30). Water was distributed with a peristaltic pump from a general tank to each aquarium. Contamination was directly provided in each aquarium by addition of a methanolic contamination solution via an automatic syringe injection, reaching a constant nominal concentration of  $1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Homogeneity of each exposure media is ensured by rotative blades spinning at 80 rpm and mimic water flow. Water of each aquarium was sampled at days: 0, 2, 4, 6, 7, 9, 11, 12, 14 and 15. Temperature ( $17\pm 1^\circ\text{C}$ ), pH ( $7.1\pm 0.1$ ) and water flow were measured each day to estimate the exposure stability of the experiment. Exposure system was equilibrated for 4 days to stabilize concentrations of compounds before POCIS exposure. Passive samplers were immersed in each tank following a kinetic of 0, 1, 3, 6, 8, 12, and 15 days of exposure. A new replicate of sampler is exposed each time another one is removed, to maintain a constant number of devices in the exposure tank and limit the experiment disruption. A set of 4 non-exposed POCIS were used as references for PRC and blanks, conserved at  $-18^\circ\text{C}$  until extraction.

#### 1.6-**Field Application**

In order to validate data acquired in laboratory calibration, POCIS equipped with PES were deployed on the "Jalle of Blanquefort", a periurban river at the North of Bordeaux Metropolis (South-West of France). Four sampling points were chosen (Fig. 17): THIL before a wastewater treatment plant (WWTP) discharge (44.894001° ; -0.692222°), and 3 after the discharge point with STEP (44.895280° ; -0.666431°), ROC (44.900623° ; -0.618197°) and RES (44.900569° ; -0.613497°). POCIS were immersed for 15 days in triplicates. Caffeine-*13C*; DIA-*d5* and Salbutamol-*d3* were chosen as PRC, and Isoproturon-*d6* was used as a proof non-desorption which ensure that no problem happens during procedure from sampling to analysis.

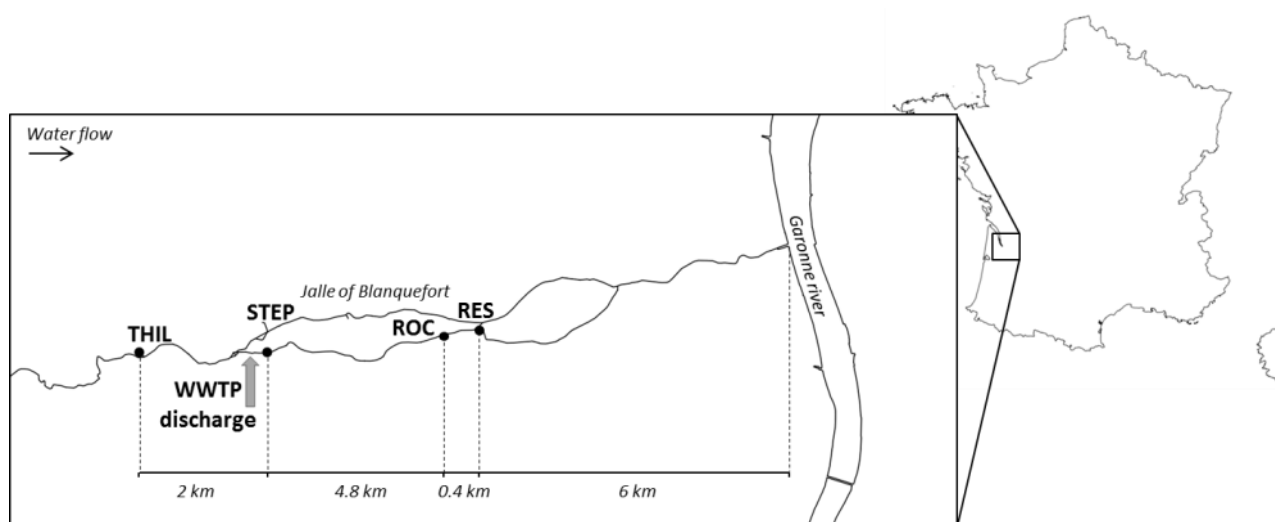


Fig. 17 Geographic location of sampling stations in the "Jalle of Blanquefort" river, Aquitaine, France

### 1.7-Statistical treatment of data

Concentration factor was calculated for each compound tested and for each tool tested according to exposure time. Regressions were performed using XLStat software. Linear regressions were firstly tested, with origin forced in 0 because of no contamination observed in T0. If correlation coefficient was  $< 0.85$ , an first order regression was applied. If the correlation coefficient of the first order regression is also  $< 0.85$ , then better regression model was chosen between the two models.

For compounds exhibiting lag effect kinetics, Rs were calculated on the linear part of the curve, removing the part without accumulation. Rs modeled thereby are more important than realty which would lead to underestimation of contaminant concentration as part of an environmental monitoring. These Rs are therefore considered as semi-quantitative.

Concerning PRC, ratio between concentration at time t and initial concentration was calculated according to time of exposure. An exponential regression was applied to model the  $k_e$  of each RC in each experimental condition.

## 2-Results and discussion

### 2.1-Accumulation kinetic trends

Results of water characterization are available in the complementary data (Table S11). Variability of concentrations in water was less than 30% for the calibrated molecules excepted for metolachlor ESA and the following 13 pharmaceuticals which had water concentration variability from 30 to 96%: hydroxyatrazine, amitriptylin, atorvastatin, bromazepam, clonazepam, diazepam, doxepine, fluoxetine, indinavir, nelfinavir, pravastatin, ritonavir and saquinavir., average concentration of analytes is homogeneous between different exposure tanks and all over the calibration (less than 30% variation), ensuring a good execution of the experiment.

In this experiment, accumulation uptake kinetics were often linear for PES, PC and N-0.1, while equilibrium was reached for most of compounds using N-30 membranes (Table S12). Using PES, only caffeine, hydroxysimazine, paracetamol, theophylline and zidovudine reached equilibrium. However, lag effect was affecting 3 molecules: clopidogrel (3 days), nelfinavir (6 days), ritonavir (6 days) and saquinavir (6 days). With PC membranes, 56 substances had a linear accumulation kinetics. Most of them had a correlation coefficient below 0.85 and Rs were more variable than PES ones. Atorvastatine, caffeine, hydroxysimazine, paracetamol, salbutamol, terbutaline and zidovudine reached equilibrium. N-0.1 devices presented only 11 curvilinear kinetics (atorvastatine, azoxystrobine, bisoprolol, caffeine, hydroxysimazine, indinavir, paracetamol, propiconazole, terbutaline, theophylline and zidovudine) and 53 linear ones. Correlation coefficients were acceptable for all but indinavir. On the opposite, accumulation kinetics using N-30 were curvilinear, with only 2 linear ones: fluoxetine and nelfinavir.



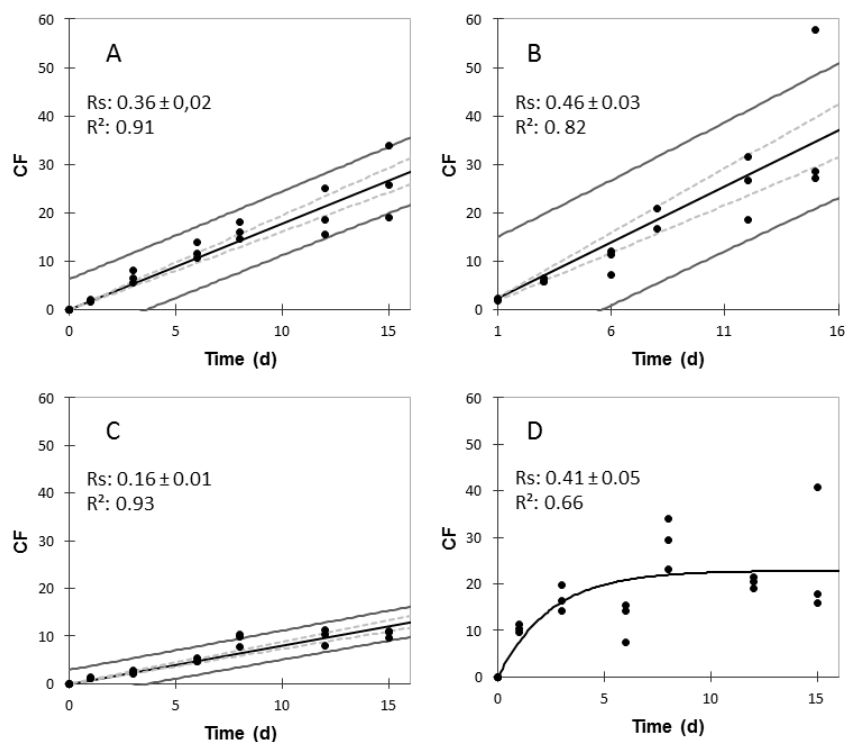


Fig. 18. Carbamazepine accumulation in different devices (A: PES, B: PC, C: N-0.1, D: N-30)

## 2.2-Impact of membrane nature

Membranes nature affects the accumulation of compounds in devices. All calculated sampling rates are gathered in Table S12's supplementary data.. Compared to PES POCIS, Rs using N-0.1 were about 2 times lower, in link with the quantity accumulated in samplers. At the opposite, PC's ones were 2 times higher. Classical devices' Rs are same order than Belles et al. (2014a, 2014b), Ibrahim et al. (2013a), or Bailly et al. (2013), albeit with a factor 2 which is correct in view of protocol differences. No information was found concerning N-0.1 or PC POCIS in scientific literature.

Other trends were identified: kinetics of atorvastatine and terbutaline reached the equilibrium in both PC and N0.1, bisoprolol and indinavir were linear in PES and PC but not in N-0.1, and atorvastatine, propiconazole and salbutamol were linear in PES and N-0.1 but not in PC devices, showing that each compound interact differently with the membrane material. Strong incertitude in PC kinetics may be due to low interaction between membranes and contaminants, reducing in some cases the global mass transfer coefficient of contaminants into the accumulative phase.

Lag-effects were also reduced using N-0.1 POCIS and PC POCIS for some pharmaceuticals: clopidogrel, nelfinavir, ritonavir and saquinavir had linear accumulation kinetics in all of them. Lag effect is due to PES membrane's ability to accumulate hydrophobic compounds (Morin et al., 2013; Vermeirssen et al., 2012), while more hydrophilic compounds preferentially accumulate inside the accumulative phase Oasis HLB (Silvani et al., 2017). It seems to be the case for clopidogrel, nelfinavir and ritonavir which have a respective log D at pH7 of: 4.04, 3.73 and 5.22, however log D for saquinavir is equal to 1.67

which mean it is more polar. Moreover, compounds with a log D superior to 3 do not systematically have lag effect: alprazolam (3.02), clonazepam (3.15), diazepam (3.08), lorazepam (3.52), nordiazepam (3.21), acetochlor (3.50), azoxystrobine (4.22), metolachlor (3.45) and propiconazole (4.33). Molecule polarity do not seems to be the unique factor responsible of lag effect establishment (Harman et al., 2008b).

It seems that PC and N-0.1 membranes are more likely to be inert with considered analytes, resulting in a better linearity of the kinetics than in PES, certainly due to their more hydrophilic nature. Moreover, N-0.1 kinetics are slower than PC ones, suggesting a further reduced affinity with analytes. The analysis of contaminant concentrations inside membranes could have provided elements of understanding.

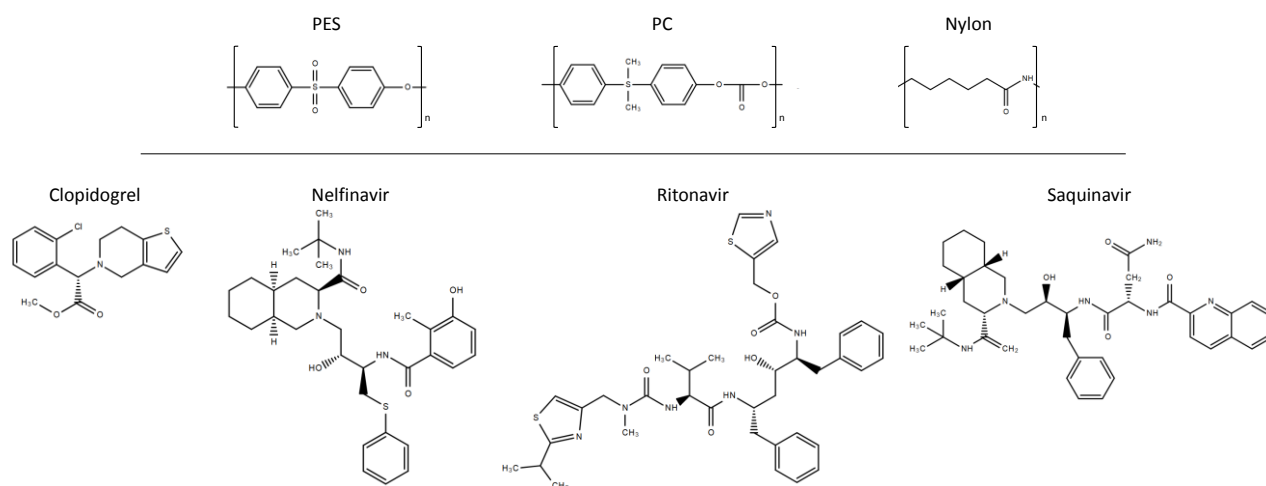


Fig. 19. Chemical structure of membranes and compounds presenting lag effects in PES

PES and PC membranes possess close structures based on aromatic cycles, susceptible to interact with hydrophobic structures ( $\pi$  stacking) as showed in Fig.2. Sulfone functions in PES (Lalia et al., 2013) and ketone functions in PC or nylon can interact with more hydrophilic compounds. Difference of accumulation between the two kinds of polymer could be explained with the structuration of the membrane. Under microscopy PES membrane showed rough surface (Riedl et al., 1998) and pores like a complex system of channels (Dizge et al., 2011) while PC membranes are smooth and have perfect circular holes through polymer as pores (Patil et al., 2013). These structural differences may induce a more important specific surface in PES than in PC that may result in stronger interactions with contaminants, explaining lag effect.

On the opposite of PC, nylon membranes present long alkyl chains which theoretically should not interact with functional group while ketone function confer hydrophilic properties to nylon polymer. The membrane structure looks less rough than PES and seemed to present a less important specific

surface (Riedl et al., 1998). Combination of these two observations could explain the absence of lag effect in nylon membranes (except for indinavir) due to a lack of interaction with contaminants.

However, functional groups of chemicals play role in sorption mechanisms in membranes polymer. Chandramouli et al. (2015) studied interaction of PFAS with PES and nylon membranes. They showed that with an equivalent alkyl chain size, PFNA (carboxylate function) are less susceptible to be sorbed on nylon membranes than PFOS (sulfonate function). Moreover, they showed that nylon membranes are capable of interaction with hydrophobic compounds, sometimes more important than PES concerning PFAS, which is in opposition with our observations.

N-0.1 and PC represent good alternative to PES membrane in order to limit lag-effect. However N-0.1 suffers from inferior  $R_s$  that can decrease the LOQ compared to PES or PC, but which is offset by a potential longer sampling period. On the other hand, PC presented more variability than other tested devices which can represent a serious drawback in the case of environmental monitoring. Moreover, concerning polar pesticides and pharmaceuticals, lag-effect are very few and classical POCIS are quite well adapted to the monitoring of these molecules into the environment.

### **2.3-Impact of nylon membrane porosity**

Sampling rates in N-30 are an average 10 times greater than N-0.1 ones, and from 2 to 10 times greater than PES, associated with shorter kinetics. These results fitted with Belles et al. (2014a) which obtained rapid achievement of the equilibrium state in POCIS-N-30 compared with POCIS-PES which presented linear uptakes for most of compounds. Moreover  $R_s$  were close with their ones within a factor 2. It expresses reproducibility of the experiment even if inter-comparison is difficult because of differences in exposure conditions (flow rate or turbulence) as reminded by Morrison and Belden (2016b). The increase of membrane porosity from 0.1 to 30  $\mu\text{m}$  changed the way compound accumulate in POCIS.  $R_s$  for N-30 are also close to studies for acetochlor (2.78 and 1.09  $\text{L}\cdot\text{j}^{-1}$ ), atrazine (1.11 / 1.00  $\text{L}\cdot\text{j}^{-1}$ ), azoxystrobin (0.87 / 1.08  $\text{L}\cdot\text{j}^{-1}$ ), metolachlor (1.83 / 1.14  $\text{L}\cdot\text{j}^{-1}$ ) and propiconazole (2.69 / 1.25  $\text{L}\cdot\text{j}^{-1}$ ), respectively for Belles et al. (2014a) and Morrison and Belden (2016a), however, the low number of study limit inter-comparisons.

As discussed previously nylon membranes are less susceptible to interact with hydrophobic contaminants than PES or PC on a chemical plan. The increase of porosity decrease the specific surface of the membrane, resulting in even less interactions, limiting the N-30's role to accumulative phase's caging, losing his role of diffusion media. The receiving phase is directly accessible to water which increases the capacity of the device to accumulate compounds. In return it limit the total time of exposure, assimilated to the half equilibrium time ( $t_{1/2}$ ), restricting the tool's utilization to short term monitoring environments with water flow (Morrison and Belden, 2016a). In our case calculated  $t_{1/2}$  are

4.8 ± 2.6 times shorter in N-30 than in N-0.1 considering all the calibrated molecules. The median  $t_{1/2}$  is estimated at 2 days considering all calibrated molecules. Morrison and Belden (2016a) assumed that short term exposures are more representative of toxicity scenario used in standard-96h acute toxicity tests. However N-30 can be helpful in short and pulse aquatic exposure (Morrison and Belden, 2016a) like rain-event monitoring, or for groundwater monitoring where water flow is slow and interactions between tool and the water are limited. Nevertheless these applications will necessitate another calibration with no or very low waterflow, more representative of lentic systems.

According to literature (Alvarez et al., 2004; Booij et al., 2007; Kaserzon et al., 2012; Vrana et al., 2001), the POCIS can be considered as a multilayer sampler and the global mass transfer of contaminants in accumulative phase ( $k_0$ ) can be summarized with (5). It is function of diffusion coefficients for the water boundary layer ( $D_{WBL}$ ), the membrane ( $D_m$ ), the internal water ( $D_w$ ), the sorbent phase ( $D_s$ ) and of the sorption coefficients between membrane and water ( $K_{MW}$ ), and between sorbent and water ( $K_{SW}$ ), as well as of the thickness of water boundary layer, membrane, internal water and sorbent ( $\delta_{WBL}$ ,  $\delta_M$ ,  $\delta_w$  and  $\delta_s$  respectively).

$$(5) \quad \frac{1}{k_0} = \frac{\delta_{WBL}}{D_{WBL}} + \frac{\delta_M}{D_M K_{MW}} + \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_s}{D_s K_{SW}}$$

This equation highlights the fact that modification of membrane in term of structure or porosity will affect the global mass transfer. The increase of porosity will increase the diffusion coefficient and so the global mass transfer. Moreover, thickness of membrane are different between PES (132  $\mu\text{m}$ ), PC (6  $\mu\text{m}$ ) or nylon (from 65 to 125  $\mu\text{m}$ ) considering providers' information. This parameter plays a key role in global mass transfer, and an increase of thickness will increase interaction between membrane and contaminants, explaining why lag effects were observed in PES membranes which are the thickest ones. However a mechanistic approach is necessary to hierarchize the respective importance of porosity, nature, structure and thickness of membranes.

#### 2.4-Selection of new potential PRCs

Four molecules were tested as new potential PRC (atenolol-d7, cyanazine, cyromazine and sotalol-d7) in parallel of those already used: DIA-d5, cafeine-13C, isoproturon-d6 and salbutamol-d3 (Belles et al., 2014b; Mazzella et al., 2010). Tested PRC presented close kinetics between the different kinds of membranes, resulting in close  $k_e$  estimations as showed in table 8. However PC presented  $k_e$  2 times more important than for other devices.

Isoproturon-d6 is strongly linked to the Oasis HLB phase and was used as quality control in case of matrix effects or extraction failures (Belles et al., 2014a). Here, it had a  $k_e < 0.01 \text{ d}^{-1}$ , which confirms the good execution of the experiment. Cyanazine is also stable in devices and do not represent an

interesting PRC. However it could play role of a negative control as isoproturon-d6 while compartments are quite similar. These observations do not match with Belles et al., who were able to calculate elimination constant for cyanazine, even in quiescent conditions (Belles et al., 2014b) whereas exposure conditions were close between the two experimentations. Protocols used herein are adapted from Belles et al., so the only identified explanation could be an undetected incident for coating procedure as it had been showed the importance of this step concerning PRC desorption (Belles et al., (2014b)). Contrary to cyanazine, cyromazine presents a rapid desorption, associated with a two times higher  $k_e$  than other tested molecules. It can advantageously be used in N-30 which have rapid kinetics, for short term monitoring, or in quiescent conditions (Belles et al., 2014a).

Atenolol-7, caffeine-13C, DIA-d5, salbutamol-d3 and sotalol-d7 have a more common desorption kinetics, with  $k_e$  comprised between  $0.036 \text{ d}^{-1}$  for sotalol-d7 (N-0.1) and  $0.179 \text{ d}^{-1}$  for salbutamol-d3 (PC). In N-30, DIA-d5 desorbed quicker than Caffeine-13C while the opposite was observed by Morrison and Belden (2016b). Moreover, calculated  $k_e$  were 10 times inferior even for quiescent conditions while Rs were same order of magnitude. This may be explained because of differences in calibration system (continuous flow opposed to batch with total water replacement once a day) or because of the difference of phase spiking solvent used (Belles et al., 2014b). However, observed results are in contradiction with literature as herein  $k_e$  obtained using DCM as coating solvent are inferior than MeOH ones in Belles et al. (2014b).

**Table 8. Desorption coefficients calculated for each PRC and tested tool**

COMPOUNDS	$k_e$ PRC ( $\text{d}^{-1}$ )			
	PES	PC	Ny0.1	Ny30
atenolol d7	$0,05 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,02$
cafeine 13C	$0,05 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$
cyanazine	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
cyromazine	$0,27 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,03$
DIA d5	$0,07 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,03$
isoproturon d6	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
salbutamol d3	$0,10 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,04$
sotalol d7	$0,04 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,03$

The observation of relatively constant  $k_e$  between the different devices studied except for PC seems to indicate that PRC desorption is not controlled by membrane porosity nor membrane composition as reported before (Belles et al., 2014a). The  $k_e$  may only result in desorption of PRC into the internal water of the device or eventually with its renewal. On the opposite analyte uptake is more complex and linked with diffusion through boundary layer, membrane and internal water. Moreover, previous discussions showed that both nature and porosity of membrane are playing role in uptake kinetic establishment, making this relation tool-dependent. Differences of compartment between PRC and contaminants can lead to an introduction of errors in the calculation of time weighted average

concentration (TWAC) and have to be studied more precisely to identify the limits of this approach. However atenolol-d7 and sotalol-d7 represent good potential PRC.

## 2.5-Field applications

To validate  $R_s$  generated with this calibration, POCIS were immersed in a river for 14 days. According to the laboratory experiment results only classical homemade POCIS were immersed: PC were considered too variable to be deployed while N-30 had a too rapid kinetic. N-0.1 devices were not used due to the high LQ associated with their low  $R_s$  that may represent a drawback in the case of a river monitoring due to low contamination. DIA-d5 was the only PRC which desorbed between 20 and 80% of the initial amount for all sampling sites, so it was chosen to calculate the  $R_{s_{in-situ}}$  using equations 3 and 2.  $R_{s_{in-situ}}$  corrected with DIA-d5 are 80% average of the  $R_{s_{lab}}$  which is consistent with fact that uptake kinetics are quicker in controlled conditions than *in-situ* (Belles et al., 2014b; Mazzella et al., 2010).

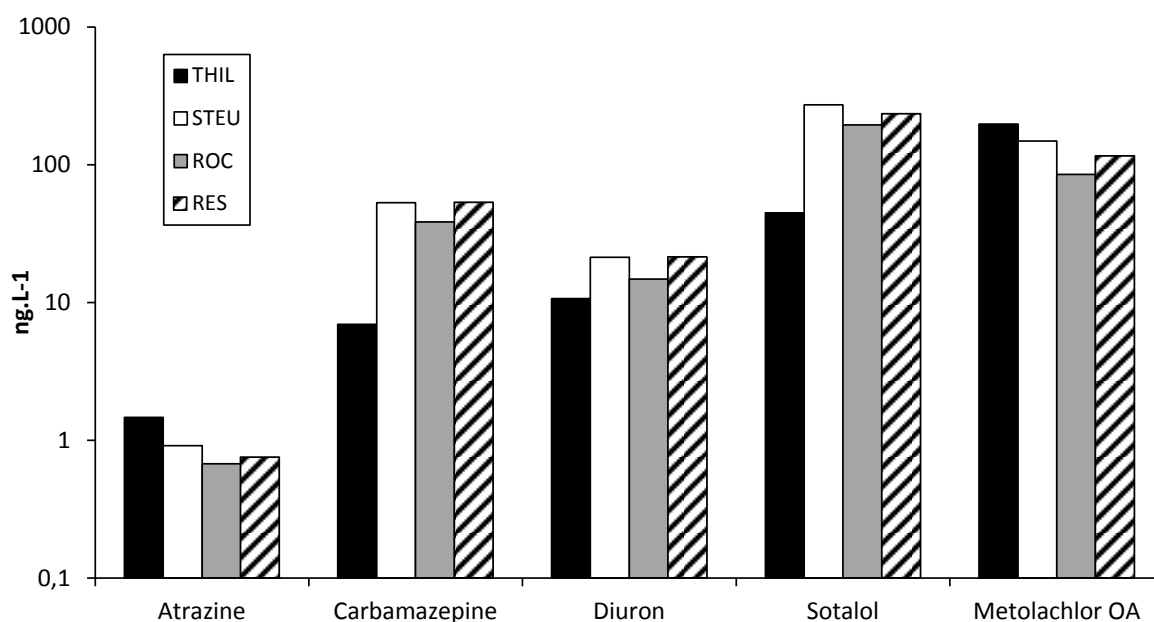


Fig. 20. Concentration of pharmaceuticals (carbamazepine, sotalol) and pesticides (atrazine, diuron, metolachlor) estimated with POCIS and corrected with DIA-d5

TWAC estimated in river are close to ones referenced in literature (Campo et al., 2013; Loos et al., 2009; Mandaric et al., 2017), and examples of concentrations estimated were exhibited Fig. 20 for atrazine, carbamazepine, sotalol, diuron and metolachlor OA (degradation product of metolachlor, often used in French corn culture). All results are available in SI table S6. Contamination of the river is mostly due to pharmaceuticals with concentrations comprised between 0.07 and 81  $\text{ng.L}^{-1}$ , respectively for ritonavir (THIL) and sotalol (STEP), while pesticides are presents from 0.04 (azoxystrobine - THIL) to 197  $\text{ng.L}^{-1}$  (metolachlor OA - THIL). POCIS allowed to compare upstream and downstream of the WWTP discharge which mark a change in the contamination profile with an

increase of the total pharmaceuticals concentration from 327 ng.L<sup>-1</sup> at sampling site THIL to more than 1 600 ng.L<sup>-1</sup> at STEP. Pharmaceuticals are known to be present in WWTP effluents (Afonso-Olivares et al., 2017; Choubert et al., 2017; Liu et al., 2017; Martin Ruel et al., 2011; Mohapatra et al., 2016).

Concentrations of atrazine (resulting of ancient uses) and metolachlor OA decreased from THIL to RES probably because of constant inputs from agricultural soils, progressively diluted with clear water. On the opposite, evolutions of diuron's concentrations are close to ones observed for pharmaceuticals, with an increase between THIL and STEU. Diuron but biocides in general are knew to be discharge un surface water via WWTP effluents, driving the risk for aquatic ecosystems (Munz et al., 2017; Münze et al., 2017; Neale et al., 2017).

This simple approach confirm the usefulness of POCIS concerning pesticides and pharmaceuticals in surface waters, but also in source-tracking, with the identification of WWTP as a source of both pharmaceuticals and pesticides. Poulier et al. (2014) already described POCIS as interesting tools for micropollutants monitoring because of their ability to both integrate contamination peaks over medium-term sampling period, and improve quantification limits compared to more classical approach.

## Conclusions

This experiment shown that membranes can control the accumulation process in POCIS. For polar compounds, nylon membranes (porosity 0,1 µm) slow down accumulation kinetics resulting in a greater linear period. These devices can be used the same ways as classical tool but with a theoretical longer exposure time that is advantageous for long term monitoring in order to integrate changes in concentrations and to calculate more representative TWAC (Table 9). On the contrary, the increase of porosity with the use of N-30 (porosity 30 µm) turns the tool more reactive and perfectly adapted in the monitoring of short time event like rain episodes or quiescent waters like ground waters. Finally, polycarbonate membranes seem to be an interesting evolution of the POCIS for ultra-traces monitoring with a benefit in both linearity of the kinetic and the intensity of sampling rates but with a higher variability in the accumulative process between replicates. Several tests in field conditions are necessary before large scale use.

**Table 9: Performance's devices comparison with classical POCIS as reference**

Device	PC	Nylon	Nylon
Porosity (µm)	0.1	0.1	30
Rs (L.J <sup>-1</sup> )	+	-	+
Linearity	+	+	-
Variability	+	-	-
Usages	same as PES	Long term monitoring	short term monitoring, groundwater monitoring, rain events

Most of PRC tested presented desorption kinetics close to DIA-*d5* that may represent an interest for environmental monitoring to cover diverse exposure conditions. Cyromazine seems particularly well adapted for short term monitoring or associated with N-30, while cyanazine represent a good negative control like Isoproturon-*d6*. It was shown that PRC and contaminants are anisotropic, resulting in differences of comportment between them and that necessitate a better understanding of law governing both accumulation and elimination.

A simple short-term monitoring in a peri-urban river highlighted the potential of POCIS as interesting tools in source-tracking approach for the identification of chemicals inputs in rivers which can represent an interest in the context of the European Water Framework Directive.

## **Acknowledgement**

This study benefited from funds in relation with RESEAU and “Plan Micropolluants” projects (associating as partners: Bordeaux Métropole, SUEZ, IRSTEA, Water Agency, CNRS, University of Bordeaux, CHU and Aquitaine Regional Council). This work was funded by the Aquitaine Regional Council and SUEZ. This study has been carried out with financial support from the French National Recherche Agency (ANR) in the frame on the Investments for the future programme, within the Cluster of Excellence COTE (ANR-10-LABX-45).



## Complementary data

**Table S10. LC-MS/MS parameters and average quantification yield in water and POCIS** (bold: surrogate standards; 1: HPLC Infinity 1200 - C18 reverse phase Zorbax (50 x 2.1, 1,8 µm) - 6410 Agilent Technologies - ESI POS dynMRM ; 2: HPLC Infinity 1200 - C18 reverse phase Zorbax (50 x 2.1, 1,8 µm) - 6410 Agilent Technologies - ESI NEG dynMRM ; HPLC Infinity 1290 - C18 reverse phase Kinetex column (100 x 2.1 mm; 1.7 µm, Phenomenex) - 6460 Agilent Technologies - ESI POS dynMRM)

COMPOUND	SURROGATE STANDARD	INSTRUMENT	FRAGMENTOR (V)	TR 1	COLISION ENERGY 1 (eV)	TR 2	COLISION ENERGY 2 (eV)	Quantification yield (%)	
								Water (n=6)	POCIS (n=8)
abacavir	abacavir-d4	1	150	287.2 > 191.0	18	287.2 > 149.9	32	95 ± 4	97 ± 6
<b>abacavir-d4</b>	-	<b>1</b>	<b>126</b>	<b>291.2 &gt; 195.0</b>	<b>16</b>	-	-	-	-
acebutolol	propranolol-d7	1	136	337.2 > 116.0	20	337.2 > 56.0	36	103 ± 13	105 ± 9
acetochlor	thiametoxam-d3	3	83	270.1 > 224.0	4	270.1 > 148.1	4	93 ± 9	85 ± 7
acetochlor ESA	simazine-d10	3	108	270.1 > 148.1	16	270.1 > 120.1	28	85 ± 14	94 ± 15
acetochlor OA	simazine-d10	3	93	220.1 > 174.0	8	220.1 > 146.0	12	95 ± 15	107 ± 7
alprazolam	diazepam-d5	1	120	309.1 > 205.0	26	309.1 > 281.0	42	108 ± 15	94 ± 2
amitriptyline	amitriptyline-d6	1	130	278.2 > 91.0	20	278.2 > 233.0	24	112 ± 20	109 ± 9
<b>amitriptyline-d6</b>	-	<b>1</b>	<b>120</b>	<b>284.2 &gt; 91.0</b>	<b>20</b>	-	-	-	-
atenolol	propranolol-d7	1	130	267.2 > 56.0	28	267.2 > 144.9	22	108 ± 20	99 ± 5
atenolol-d7	diazepam-d5	2	130	274.2 > 144.9	30	-	-	-	-
atorvastatine	atorvastatine-d5	2	159	557.2 > 397.2	28	557.2 > 278.1	48	106 ± 23	102 ± 20
<b>atorvastatine d5</b>	-	<b>2</b>	<b>149</b>	<b>562.3 &gt; 283.1</b>	<b>48</b>	-	-	-	-
atrazine	atrazine-d5	3	109	216.1 > 174.0	12	216.1 > 68.0	40	90 ± 5	97 ± 9
atrazine-2OH	atrazine-d5	3	132	198.1 > 156.0	12	198.1 > 86.0	20	98 ± 8	100 ± 8
<b>atrazine-d5</b>	-	<b>3</b>	<b>221</b>	<b>179.0 &gt; 116.0</b>	<b>16</b>	-	-	-	-
azoxystrobin	carbofuran-d3	3	102	404.1 > 273.1	8	404.1 > 344.1	24	97 ± 3	101 ± 20
bezafibrate	bezafibrate-d6	1	87	362.1 > 138.9	8	362.1 > 316.0	24	122 ± 19	102 ± 11
<b>bezafibrate-d6</b>	-	<b>1</b>	<b>98</b>	<b>368.2 &gt; 138.9</b>	<b>24</b>	-	-	-	-
bisoprolol	propranolol-d7	1	150	326.2 > 116.0	16	326.2 > 74.0	24	91 ± 11	105 ± 14
bromazepam	bromazepam-d4	1	130	316.1 > 182.0	28	316.1 > 209.0	34	133 ± 20	110 ± 14
<b>bromazepam-d4</b>	-	<b>1</b>	<b>136</b>	<b>320.0 &gt; 185.9</b>	<b>36</b>	-	-	-	-
cafeine	cafeine-d9	1	130	195.0 > 138.0	18	195.0 > 41.7	30	104 ± 9	96 ± 14
cafeine-13C	cafeine-d9	2	130	196 > 139	20	-	-	-	-
<b>cafeine-d9</b>	-	<b>1</b>	<b>130</b>	<b>204.1 &gt; 144.1</b>	<b>16</b>	-	-	-	-
carbamazepine	carbamazepine-d10	1	130	237.1 > 194.0	20	237.1 > 192.0	20	96 ± 12	105 ± 14
<b>carbamazepine-d10</b>	-	<b>1</b>	<b>119</b>	<b>247.1 &gt; 204.1</b>	<b>16</b>	-	-	-	-
carbendazime	atrazine-d5	3	102	192.1 > 160.0	12	192.1 > 105.0	40	98 ± 7	107 ± 10
<b>carbofuran-d3</b>	-	<b>3</b>	<b>225</b>	<b>165.1 &gt; 82.0</b>	<b>4</b>	-	-	-	-
cetirizine	cetirizine-d8	1	98	389.2 > 200.9	16	289.2 > 165.6	48	118 ± 35	104 ± 10
<b>cetirizine-d8</b>	-	<b>1</b>	<b>116</b>	<b>391.2 &gt; 201.0</b>	<b>16</b>	-	-	-	-
clenbuterol	diazepam-d5	1	110	277.0 > 203.0	12	277.0 > 259.0	16	98 ± 9	101 ± 15
clonazepam	diazepam-d5	1	141	316.1 > 269.9	20	316.1 > 213.9	40	135 ± 30	104 ± 8
clopidogrel	diazepam-d5	1	98	322.1 > 211.9	12	322.1 > 183.9	20	124 ± 18	99 ± 6
cyanazine	DEA-d7	3	108	241.1 > 214.0	8	241.1 > 43.0	48	-	-
cyromazine	DEA-d7	3	108	167.1 > 85.0	16	167.1 > 43.1	44	-	-

COMPOUND	SURROGATE STANDARD	INSTRUMENT	FRAGMENTOR (V)	TR 1	COLISION ENERGY 1 (eV)	TR 2	COLISION ENERGY 2 (eV)	Quantification yield (%)	
								Water (n=6)	POCIS (n=8)
DEA-d7	-	2	195	146.9 > 104.0	12	-	-	-	-
DIA-d5	DEA-d7	2	179	101 > 119	16	-	-	-	-
diazepam	diazepam-d5	1	120	285.0 > 154.0	22	285.0 > 256.7	28	123 ± 28	93 ± 7
<b>diazepam-d5</b>	-	1	120	290.0 > 198.0	30	-	-	-	-
diclofenac	diclofenac-d4	2	90	297.1 > 269.9	6	294.1 > 214.0	18	125 ± 16	100 ± 9
<b>diclofenac-d4</b>	-	2	90	298.1 > 253.9	6	-	-	-	-
disopyramide	diazepam-d5	1	117	340.2 > 239.0	12	340.2 > 194	48	130 ± 24	88 ± 13
diuron	diuron-d6	3	114	233.0 > 72.0	16	233.0 > 46.1	12	96 ± 13	101 ± 5
<b>diuron-d6</b>	-	3	239	78.0 > 109.0	24	-	-	-	-
doxepine	amitriptyline-d6	1	120	280.0 > 107.0	24	280 > 84.1	24	100 ± 11	99 ± 10
fenofibric acid	fenofibric acid-d6	2	88	317.1 > 231.0	4	317.1 > 92.0	60	120 ± 18	101 ± 6
<b>fenofibric acid-d6</b>	-	2	82	323.1 > 231	8	-	-	-	-
fluoxetine	fluoxetine-d5	1	110	310.1 > 43.8	8	310.1 > 148.0	22	95 ± 6	66 ± 29
<b>fluoxetine-d5</b>	-	1	98	315.2 > 44.0	8	-	-	-	-
gemfibrozil	gemfibrozil-d6	2	70	249.2 > 120.8	4	249.2 > 126.8	12	122 ± 10	100 ± 2
<b>gemfibrozil d6</b>	-	2	90	255.4 > 120.8	12	-	-	-	-
ibuprofene	ibuprofene-d3	2	80	205.2 > 160.9	1	-	-	105 ± 22	100 ± 2
<b>ibuprofene d3</b>	-	2	80	205.2 > 160.9	1	-	-	-	-
imipramine	amitriptyline-d6	1	120	281.2 > 86.0	20	281.2 > 58.1	30	101 ± 9	104 ± 11
indinavir	abacavir-d4	1	70	614.4 > 421.1	10	6414.1 > 97	34	95 ± 6	99 ± 5
irgarol	irgarol-d9	3	131	254.2 > 198.0	16	254.2 > 83.0	28	101 ± 1	97 ± 6
<b>irgarol-d9</b>	-	3	263	199.0 > 124.0	16	-	-	-	-
isoproturon-d6	diazepam-d5	2	213	78.1 > 89	16	-	-	-	-
ketoprofene	ketoprofene-d3	2	60	253.2 > 209.0	1	-	-	145 ± 21	100 ± 4
<b>ketoprofene-d3</b>	-	2	60	256.2 > 212.0	1	-	-	-	-
lorazepam	diazepam-d5	1	117	321.0 > 274.9	8	321.0 > 302.0	16	112 ± 25	101 ± 2
losartan	diazepam-d5	1	136	423.2 > 206.9	4	423.2 > 405.0	20	129 ± 18	104 ± 8
meprobamate	meprobamate-d3	1	74	219.1 > 158.0	0	219.1 > 55.0	24	97 ± 8	102 ± 17
<b>meprobamate-d3</b>	-	1	60	222.2 > 161.1	4	-	-	-	-
metolachlor	metolachlore-d6	3	97	284.1 > 252.0	12	284.1 > 176.1	24	100 ± 4	93 ± 10
metolachlor ESA	metolachlore-d6	3	124	352.1 > 230.1	12	352.1 > 208.1	12	131 ± 31	97 ± 3
metolachlor OA	metolachlore-d6	3	92	280.2 > 248.1	8	280.2 > 146.1	20	98 ± 9	99 ± 2
<b>metolachlore-d6</b>	-	3	290,2	258.1 > 84.0	8	-	-	-	-
metoprolol	propranolol-d7	1	140	268.2 > 74.0	18	268.2 > 56.0	22	103 ± 17	107 ± 14
naproxene	naproxene-d3	2	70	229.1 > 169.9	1	229.1 > 184.9	10	100 ± 14	100 ± 4
<b>naproxene-d3</b>	-	2	60	232.1 > 172.9	12	-	-	-	-
nelfinavir	nevirapine-d3	1	150	568.3 > 134.9	30	568.3 > 330.0	34	81 ± 17	119 ± 42
nevirapine	nevirapine-d3	1	150	267.1 > 225.9	28	267.1 > 53.0	42	104 ± 9	103 ± 1
<b>nevirapine-d3</b>	-	1	136	270.2 > 229.0	24	-	-	-	-
nordiazepam	nordiazepam-d5	1	130	271 > 140.0	30	271.0 > 164.9	27	106 ± 16	101 ± 11
<b>nordiazepam-d5</b>	-	1	120	276.0 > 140.0	30	-	-	-	-
oxazepam	oxazepam-d5	1	132	278.1 > 240.9	8	287.1 > 268.9	20	96 ± 5	97 ± 6

COMPOUND	SURROGATE STANDARD	INSTRUMENT	FRAGMENTOR (V)	TR 1	COLISION ENERGY 1 (eV)	TR 2	COLISION ENERGY 2 (eV)	Quantification yield (%)	
								Water (n=6)	POCIS (n=8)
<b>oxazepam-d5</b>	-	<b>1</b>	<b>121</b>	<b>292.1 &gt; 246.0</b>	<b>20</b>	-	-	-	-
paracetamol	paracetamol-d4	1	100	152.0 > 110.0	16	152.0 > 93.0	26	99 ± 4	109 ± 2
<b>paracetamol-d4</b>	-	<b>1</b>	<b>100</b>	<b>156.0 &gt; 114.0</b>	<b>18</b>	-	-	-	-
pravastatin-COOH	atorvastatine-d5	2	151	423.2 > 321.1	8	423.2 > 101.1	32	81 ± 18	103 ± 27
primidone	primidone-d5	1	91	219.1 > 91.0	8	219.1 > 161.9	28	102 ± 13	99 ± 5
<b>primidone-d5</b>	-	<b>1</b>	<b>73</b>	<b>224.1 &gt; 167.1</b>	<b>4</b>	-	-	-	-
propiconazole	carbofuran-d3	3	134	342.1 > 158.9	32	342.1 > 69.0	20	96 ± 10	101 ± 21
propranolol	propranolol-d7	1	120	260.2 > 56.0	16	260.2 > 116.0	32	94 ± 13	108 ± 7
<b>propranolol-d7</b>	-	<b>1</b>	<b>110</b>	<b>267.2 &gt; 55.9</b>	<b>36</b>	-	-	-	-
ranitidine	diazepam-d5	1	98	315.2 > 175.9	12	315.2 > 130.0	24	138 ± 34	58 ± 31
ritonavir	nevirapine-d3	1	130	721.3 > 139.9	18	721.3 > 296.0	32	97 ± 14	125 ± 12
salbutamol	diazepam-d5	1	110	240.0 > 148.0	15	240.0 > 222.0	18	113 ± 18	96 ± 21
salbutamol-d3	diazepam-d5	2	100	143 > 151	18	-	-	-	-
saquinavir	nevirapine-d3	1	110	671.4 > 570.2	10	671.4 > 127.9	46	113 ± 41	150 ± 61
sildenafil	sildenafil-d3	1	210	475.2 > 58.0	46	475.2 > 283.0	20	112 ± 17	102 ± 12
<b>sildenafil-d3</b>	-	<b>1</b>	<b>210</b>	<b>478.2 &gt; 61.0</b>	<b>54</b>	-	-	-	-
simazine	simazine-d10	3	108	202.1 > 68.0	32	202.1 > 103.9	24	100 ± 8	101 ± 9
simazine-2OH	atrazine-d5	3	127	184.1 > 114.0	16	184.1 > 68.0	32	95 ± 7	100 ± 8
<b>simazine-d10</b>	-	<b>3</b>	<b>212,1</b>	<b>104.9 &gt; 121.0</b>	<b>24</b>	-	-	-	-
sotalol	propranolol-d7	1	110	255 > 212.9	10	255.0 > 133.0	30	87 ± 9	105 ± 9
sotalol-d7	diazepam-d5	2	103	280.2 > 262.1	4	-	-	-	-
terbutaline	diazepam-d5	1	100	226.0 > 152.0	14	226.0 > 107.0	24	105 ± 16	95 ± 20
theophylline	cafeine-d9	1	110	181.0 > 124.0	18	181.0 > 96.0	26	97 ± 13	97 ± 20
thiamethoxan	thiametoxam-d3	3	77	292.0 > 211.0	4	292.0 > 181.0	20	99 ± 13	92 ± 11
<b>thiametoxam-d3</b>	-	<b>3</b>	<b>295,5</b>	<b>214.4 &gt; 62.0</b>	<b>8</b>	-	-	-	-
timolol	propranolol-d7	1	130	317.2 > 74.0	14	317.2 > 261.0	22	98 ± 8	107 ± 4
zidovudine	zidovudine-d3	2	90	266.0 > 223.0	2	266.0 > 193.0	6	76 ± 2	103 ± 26
<b>zidovudine d3</b>	-	<b>2</b>	<b>78</b>	<b>269.1 &gt; 225.8</b>	<b>4</b>	-	-	-	-

**Table S11: characterization of water concentration in laboratory calibration in  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  for each type of membrane tested on the global duration of the experiment (n=11) - Pest.: Pesticide ; Pharm.: pharmaceutical ; bold: relative standard derivation up to 30%**

Compounds	Compound class	PES 0.1 $\mu\text{m}$		Nylon 0.1 $\mu\text{m}$		Nylon 30 $\mu\text{m}$		PC 0.1 $\mu\text{m}$	
		Concentration	Variation	Concentration	Variation	Concentration	Variation	Concentration	Variation
2-hydroxyatrazine	Pest.	0.3 ± 0.1	(24%)	0.4 ± 0.1	(32%)	0.4 ± 0.1	(19%)	0.4 ± 0.1	(19%)
abacavir	Pharm.	0.8 ± 0.1	(9%)	0.7 ± 0.1	(10%)	0.8 ± 0.1	(16%)	0.8 ± 0.1	(16%)
acetobutolol	Pharm.	0.9 ± 0.2	(19%)	0.8 ± 0.1	(11%)	0.8 ± 0.2	(22%)	0.8 ± 0.1	(15%)
acetochlor	Pest.	0.6 ± 0.1	(16%)	0.5 ± 0.1	(24%)	0.5 ± 0.1	(20%)	0.5 ± 0.1	(21%)
acetochlor ESA	Pest.	0.9 ± 0.2	(20%)	0.8 ± 0.1	(10%)	0.8 ± 0.1	(18%)	0.8 ± 0.2	(23%)
acetochlore OA	Pest.	0.9 ± 0.1	(14%)	0.8 ± 0.1	(17%)	0.8 ± 0.1	(14%)	0.9 ± 0.2	(29%)
alprazolam	Pharm.	0.8 ± 0.2	(21%)	0.7 ± 0.1	(18%)	0.7 ± 0.2	(23%)	0.8 ± 0.2	(26%)
amitriptylin	Pharm.	0.5 ± 0.2	(34%)	0.4 ± 0.1	(35%)	0.5 ± 0.2	(40%)	0.4 ± 0.2	(43%)
atenolol	Pharm.	1.0 ± 0.2	(19%)	0.9 ± 0.1	(17%)	1.0 ± 0.2	(15%)	1.0 ± 0.2	(19%)
atorvastatin	Pharm.	2.2 ± 0.8	(36%)	2.4 ± 1.2	(52%)	2.8 ± 0.7	(26%)	2.4 ± 1.2	(52%)
atrazine	Pest.	0.8 ± 0.1	(9%)	0.8 ± 0.1	(10%)	0.8 ± 0.1	(18%)	0.7 ± 0.1	(15%)
azoxystrobin	Pest.	0.6 ± 0.1	(12%)	0.7 ± 0.0	(7%)	0.7 ± 0.1	(13%)	0.6 ± 0.1	(18%)
bezafibrate	Pharm.	1.1 ± 0.3	(28%)	0.8 ± 0.1	(16%)	1.1 ± 0.3	(24%)	0.9 ± 0.2	(17%)
bisoprolol	Pharm.	0.9 ± 0.1	(12%)	0.8 ± 0.1	(11%)	0.8 ± 0.1	(16%)	0.8 ± 0.2	(20%)
bromazepam	Pharm.	0.9 ± 0.4	(45%)	0.8 ± 0.3	(39%)	0.8 ± 0.3	(39%)	0.9 ± 0.3	(38%)
caffeine	Pharm.	9.5 ± 1.5	(16%)	8.5 ± 1.8	(21%)	9.6 ± 1.6	(16%)	9.3 ± 1.4	(15%)
carbamazepine	Pharm.	0.8 ± 0.1	(16%)	0.8 ± 0.2	(19%)	0.9 ± 0.2	(21%)	0.8 ± 0.2	(22%)
carbendazim	Pest.	0.8 ± 0.1	(10%)	0.7 ± 0.1	(9%)	0.8 ± 0.1	(11%)	0.7 ± 0.1	(12%)
cetirizine	Pharm.	0.8 ± 0.2	(25%)	0.8 ± 0.2	(24%)	0.7 ± 0.2	(24%)	0.8 ± 0.2	(25%)
clenbuterol	Pharm.	0.8 ± 0.1	(11%)	0.8 ± 0.1	(13%)	0.8 ± 0.1	(17%)	0.8 ± 0.1	(15%)
clonazepam	Pharm.	0.8 ± 0.3	(34%)	0.8 ± 0.2	(23%)	0.8 ± 0.2	(25%)	0.7 ± 0.2	(23%)
clopidogrel	Pharm.	0.5 ± 0.2	(29%)	0.6 ± 0.1	(15%)	0.6 ± 0.1	(24%)	0.4 ± 0.1	(22%)
cybutryne	Pest.	0.8 ± 0.1	(15%)	0.8 ± 0.1	(6%)	0.8 ± 0.1	(15%)	0.7 ± 0.1	(16%)
diazepam	Pharm.	0.9 ± 0.2	(23%)	1.1 ± 0.3	(30%)	0.9 ± 0.3	(30%)	0.9 ± 0.3	(37%)
diclofenac	Pharm.	1.0 ± 0.1	(13%)	0.9 ± 0.1	(13%)	1.0 ± 0.2	(16%)	0.9 ± 0.1	(13%)
disopyramide	Pharm.	1.0 ± 0.2	(17%)	0.9 ± 0.1	(15%)	1.0 ± 0.2	(19%)	0.9 ± 0.2	(19%)
diuron	Pest.	0.7 ± 0.2	(25%)	0.8 ± 0.1	(17%)	0.7 ± 0.1	(20%)	0.7 ± 0.1	(17%)
doxepine	Pharm.	0.5 ± 0.2	(31%)	0.5 ± 0.1	(23%)	0.5 ± 0.1	(23%)	0.4 ± 0.1	(22%)
fenofibric acid	Pharm.	1.1 ± 0.1	(10%)	1.0 ± 0.1	(10%)	1.0 ± 0.2	(17%)	1.0 ± 0.1	(10%)
fluoxetine	Pharm.	0.4 ± 0.1	(34%)	0.4 ± 0.1	(33%)	0.3 ± 0.1	(46%)	0.2 ± 0.1	(36%)
gemfibrozil	Pharm.	0.9 ± 0.1	(6%)	0.8 ± 0.1	(11%)	0.9 ± 0.1	(16%)	0.8 ± 0.1	(11%)
hydroxysimazine	Pest.	0.6 ± 0.1	(14%)	0.5 ± 0.1	(12%)	0.6 ± 0.1	(11%)	0.6 ± 0.1	(9%)
ibuprofen	Pharm.	3.9 ± 0.5	(13%)	3.6 ± 0.3	(8%)	4.2 ± 0.7	(17%)	3.6 ± 0.3	(8%)
imipramine	Pharm.	0.2 ± 0.1	(24%)	0.2 ± 0.0	(22%)	0.2 ± 0.0	(20%)	0.2 ± 0.0	(22%)
indinavir	Pharm.	1.0 ± 0.8	(80%)	0.8 ± 0.8	(96%)	0.8 ± 0.6	(75%)	1.7 ± 1.2	(72%)
ketoprofen	Pharm.	1.0 ± 0.1	(13%)	0.9 ± 0.1	(13%)	1.0 ± 0.2	(21%)	0.9 ± 0.1	(13%)
lorazepam	Pharm.	0.7 ± 0.2	(25%)	0.7 ± 0.2	(26%)	0.8 ± 0.3	(33%)	0.6 ± 0.3	(43%)
losartan	Pharm.	0.9 ± 0.2	(20%)	1.0 ± 0.2	(19%)	1.0 ± 0.2	(18%)	0.8 ± 0.2	(28%)
Meprobamate	Pharm.	3.7 ± 0.6	(15%)	3.3 ± 0.5	(16%)	3.6 ± 0.8	(23%)	3.3 ± 0.6	(18%)
metolachlor	Pest.	0.8 ± 0.1	(8%)	0.8 ± 0.1	(8%)	0.7 ± 0.1	(12%)	0.6 ± 0.1	(14%)
metolachlor ESA	Pest.	0.9 ± 0.3	(34%)	0.8 ± 0.3	(32%)	1.1 ± 0.6	(50%)	1.0 ± 0.3	(32%)
metoprolol	Pharm.	0.9 ± 0.1	(14%)	0.9 ± 0.2	(19%)	0.9 ± 0.2	(17%)	0.9 ± 0.2	(22%)
mtolachlor OA	Pest.	1.1 ± 0.1	(10%)	0.9 ± 0.1	(12%)	1.1 ± 0.1	(8%)	1.1 ± 0.2	(14%)
naproxen	Pharm.	1.1 ± 0.3	(25%)	1.0 ± 0.1	(12%)	1.2 ± 0.4	(30%)	1.0 ± 0.1	(12%)
nefinavir	Pharm.	0.3 ± 0.2	(58%)	0.3 ± 0.2	(68%)	0.4 ± 0.2	(49%)	0.2 ± 0.1	(58%)
nevirapine	Pharm.	0.8 ± 0.1	(14%)	0.8 ± 0.2	(21%)	0.8 ± 0.2	(20%)	0.8 ± 0.2	(20%)
nordiazepam	Pharm.	1.0 ± 0.2	(24%)	0.8 ± 0.1	(18%)	0.9 ± 0.2	(21%)	0.7 ± 0.2	(28%)
oxazepam	Pharm.	0.7 ± 0.2	(22%)	0.7 ± 0.1	(12%)	0.7 ± 0.2	(28%)	0.7 ± 0.2	(24%)
paracetamol	Pharm.	9.5 ± 0.9	(10%)	8.6 ± 0.6	(7%)	9.6 ± 1.8	(18%)	9.9 ± 1.1	(11%)
pravastatin-COOH	Pharm.	0.2 ± 0.1	(58%)	0.2 ± 0.2	(96%)	0.3 ± 0.1	(48%)	0.2 ± 0.2	(96%)
primidone	Pharm.	5.0 ± 0.8	(16%)	4.9 ± 0.7	(14%)	5.3 ± 1.0	(20%)	5.3 ± 0.9	(16%)
propiconazole	Pest.	0.8 ± 0.1	(19%)	0.8 ± 0.1	(11%)	0.7 ± 0.2	(22%)	0.6 ± 0.1	(19%)
propranolol	Pharm.	1.6 ± 0.2	(13%)	1.5 ± 0.2	(10%)	1.6 ± 0.3	(18%)	1.4 ± 0.4	(27%)
ranitidine	Pharm.	1.0 ± 0.3	(28%)	0.9 ± 0.2	(22%)	1.0 ± 0.2	(20%)	0.8 ± 0.2	(25%)
ritonavir	Pharm.	1.2 ± 0.6	(50%)	1.4 ± 0.7	(50%)	1.6 ± 0.6	(34%)	1.0 ± 0.4	(36%)
salbutamol	Pharm.	1.0 ± 0.2	(22%)	1.0 ± 0.1	(14%)	1.0 ± 0.2	(22%)	1.1 ± 0.2	(15%)
saquinavir	Pharm.	1.5 ± 1.1	(75%)	1.1 ± 0.8	(70%)	1.9 ± 1.3	(68%)	1.0 ± 0.6	(57%)
sildenafil	Pharm.	0.9 ± 0.2	(20%)	0.9 ± 0.2	(18%)	0.9 ± 0.2	(20%)	0.6 ± 0.1	(14%)
simazine	Pest.	1.0 ± 0.2	(23%)	0.9 ± 0.2	(19%)	0.9 ± 0.1	(16%)	1.0 ± 0.2	(17%)
sotalol	Pharm.	2.8 ± 0.4	(13%)	2.6 ± 0.2	(9%)	3.1 ± 0.5	(15%)	3.2 ± 0.5	(15%)
terbutaline	Pharm.	0.8 ± 0.2	(24%)	0.7 ± 0.1	(12%)	0.8 ± 0.2	(21%)	0.8 ± 0.2	(22%)
theophylline	Pharm.	3.9 ± 0.4	(11%)	3.2 ± 0.6	(18%)	4.0 ± 0.7	(18%)	3.7 ± 0.5	(13%)
thiamethoxam	Pest.	0.8 ± 0.1	(11%)	0.8 ± 0.1	(11%)	0.9 ± 0.1	(10%)	0.8 ± 0.1	(14%)
timolol	Pharm.	0.7 ± 0.1	(20%)	0.7 ± 0.1	(11%)	0.8 ± 0.1	(13%)	0.8 ± 0.1	(13%)
zidovudine	Pharm.	4.1 ± 1.0	(24%)	3.9 ± 0.7	(18%)	4.5 ± 0.9	(20%)	3.9 ± 0.7	(18%)

**Table S12. Sampling rates in different devices** (bold: equilibrium, grey bold: lag effect, grey background:  $r^2 < 0.85$ )

	SAMPLING RATES (L.d <sup>-1</sup> )			
	PES	PC	N-0,1	N-30
abacavir	0,24 ± 0,01	0,36 ± 0,02	0,127 ± 0,006	<b>1,418 ± 0,625</b>
acebutolol	0,22 ± 0,009	0,318 ± 0,021	0,11 ± 0,006	<b>1,551 ± 0,6</b>
acétochlore	0,316 ± 0,01	0,503 ± 0,034	0,172 ± 0,007	<b>1,532 ± 0,519</b>
acétochlore ESA	0,214 ± 0,009	<b>0,282 ± 0,019</b>	0,121 ± 0,006	<b>1,278 ± 0,401</b>
acétochlore OA	0,108 ± 0,006	0,154 ± 0,007	0,079 ± 0,004	<b>1,221 ± 0,445</b>
acide fenofibrique	0,235 ± 0,008	<b>0,332 ± 0,023</b>	0,106 ± 0,004	<b>1,019 ± 0,387</b>
alprazolam	0,371 ± 0,015	<b>0,458 ± 0,031</b>	0,184 ± 0,009	<b>2,044 ± 0,673</b>
amitriptyline	0,279 ± 0,015	<b>0,473 ± 0,037</b>	0,19 ± 0,008	<b>1,513 ± 0,332</b>
atenolol	0,095 ± 0,005	0,141 ± 0,006	0,065 ± 0,003	<b>1,641 ± 0,797</b>
atorvastatine	0,178 ± 0,01	0,162 ± 0,166	<b>0,091 ± 0,048</b>	<b>0,624 ± 0,326</b>
atrazine	0,327 ± 0,012	0,495 ± 0,03	0,165 ± 0,007	<b>1,628 ± 0,592</b>
atrazine 2hydroxy	0,171 ± 0,009	0,25 ± 0,007	0,112 ± 0,004	<b>1,2 ± 0,433</b>
azoxystrobine	0,253 ± 0,021	<b>0,444 ± 0,034</b>	<b>0,289 ± 0,144</b>	<b>1,842 ± 0,487</b>
bezafibrate	0,238 ± 0,008	0,39 ± 0,022	0,137 ± 0,007	<b>1,46 ± 0,671</b>
bisoprolol	0,217 ± 0,008	<b>0,285 ± 0,02</b>	<b>0,167 ± 0,076</b>	<b>1,408 ± 0,503</b>
bromazepam	0,333 ± 0,016	<b>0,522 ± 0,037</b>	0,185 ± 0,01	<b>1,608 ± 0,624</b>
caféine	<b>0,291 ± 0,047</b>	<b>0,512 ± 0,103</b>	<b>0,2 ± 0,039</b>	<b>1,191 ± 0,386</b>
carbamazépine	0,357 ± 0,016	<b>0,462 ± 0,033</b>	0,162 ± 0,007	<b>1,857 ± 0,825</b>
carbendazime	0,248 ± 0,013	0,428 ± 0,016	0,16 ± 0,008	<b>1,478 ± 0,576</b>
cétirizine	0,293 ± 0,012	<b>0,352 ± 0,025</b>	0,136 ± 0,004	<b>2,012 ± 0,823</b>
clenbuterol	0,325 ± 0,016	0,415 ± 0,029	0,143 ± 0,007	<b>2,041 ± 0,94</b>
clonazepam	0,482 ± 0,021	0,694 ± 0,054	0,21 ± 0,012	<b>2,848 ± 1,183</b>
clopidogrel	<b>0,271 ± 0,025</b>	0,633 ± 0,058	0,206 ± 0,01	<b>2,119 ± 0,612</b>
diazepam	0,356 ± 0,018	<b>0,408 ± 0,031</b>	0,151 ± 0,009	<b>2,194 ± 0,882</b>
diclofenac	0,297 ± 0,012	0,402 ± 0,02	0,158 ± 0,008	<b>1,096 ± 0,379</b>
disopyramide	0,321 ± 0,016	<b>0,443 ± 0,031</b>	0,14 ± 0,007	<b>2,387 ± 0,997</b>
diuron	0,245 ± 0,01	0,477 ± 0,032	0,173 ± 0,008	<b>1,673 ± 0,609</b>
doxépine	0,263 ± 0,012	0,383 ± 0,027	0,139 ± 0,007	<b>1,535 ± 0,366</b>
fluoxétine	0,449 ± 0,017	<b>0,725 ± 0,064</b>	0,191 ± 0,007	0,838 ± 0,043
gemfibrozil	0,29 ± 0,01	0,426 ± 0,027	0,147 ± 0,007	<b>1,683 ± 0,656</b>
hydroxysimazine	<b>0,213 ± 0,028</b>	<b>0,325 ± 0,032</b>	<b>0,144 ± 0,013</b>	<b>1,189 ± 0,312</b>
ibuprofene	0,221 ± 0,011	0,398 ± 0,017	0,124 ± 0,005	<b>1,377 ± 0,595</b>
imipramine	0,749 ± 0,031	<b>1,071 ± 0,082</b>	0,415 ± 0,017	<b>2,948 ± 0,733</b>
indinavir	0,236 ± 0,008	0,383 ± 0,033	<b>0,239 ± 0,135</b>	<b>1,076 ± 0,351</b>
irgarol	0,243 ± 0,008	<b>0,412 ± 0,031</b>	0,156 ± 0,006	<b>1,267 ± 0,379</b>
ketoprofene	0,3 ± 0,013	0,489 ± 0,021	0,18 ± 0,006	<b>1,971 ± 0,901</b>
lorazepam	0,358 ± 0,015	<b>0,556 ± 0,041</b>	0,197 ± 0,009	<b>1,695 ± 0,608</b>
losartan	0,316 ± 0,013	<b>0,355 ± 0,024</b>	0,131 ± 0,007	<b>2,184 ± 0,647</b>
méprobamate	0,21 ± 0,011	0,385 ± 0,015	0,124 ± 0,006	<b>1,683 ± 0,706</b>
métolachlore	0,32 ± 0,011	<b>0,463 ± 0,033</b>	0,158 ± 0,007	<b>1,427 ± 0,461</b>
métolachlore ESA	0,16 ± 0,008	0,235 ± 0,011	0,096 ± 0,003	<b>1,162 ± 0,469</b>
métolachlore OA	0,106 ± 0,005	0,157 ± 0,005	0,085 ± 0,003	<b>1,255 ± 0,504</b>
metoprolol	0,223 ± 0,009	0,281 ± 0,017	0,094 ± 0,005	<b>1,311 ± 0,486</b>
naproxene	0,139 ± 0,007	0,255 ± 0,01	0,087 ± 0,003	<b>1,887 ± 1,013</b>
nelfinavir	0,136 ± 0,02	<b>0,803 ± 0,081</b>	0,224 ± 0,009	0,782 ± 0,043
nevirapine	0,308 ± 0,012	0,455 ± 0,03	0,147 ± 0,006	<b>1,617 ± 0,619</b>
nordiazepam	0,268 ± 0,01	<b>0,472 ± 0,037</b>	0,149 ± 0,007	<b>1,379 ± 0,521</b>
oxazepam	0,346 ± 0,012	<b>0,451 ± 0,032</b>	0,156 ± 0,007	<b>1,529 ± 0,64</b>
paracétamol	<b>0,142 ± 0,015</b>	<b>0,227 ± 0,028</b>	<b>0,13 ± 0,012</b>	<b>0,361 ± 0,076</b>
primidone	0,162 ± 0,009	0,238 ± 0,008	0,106 ± 0,005	<b>1,16 ± 0,49</b>
propiconazole	0,351 ± 0,028	<b>0,513 ± 0,037</b>	<b>0,306 ± 0,136</b>	<b>2,338 ± 0,609</b>
propranolol	0,278 ± 0,011	<b>0,361 ± 0,029</b>	0,142 ± 0,006	<b>1,435 ± 0,413</b>
ranitidine	0,236 ± 0,013	0,3 ± 0,018	0,095 ± 0,005	<b>50,49 ± 4,598</b>
ritonavir	<b>0,242 ± 0,032</b>	<b>0,78 ± 0,071</b>	0,265 ± 0,009	<b>1,923 ± 0,665</b>
salbutamol	0,075 ± 0,004	<b>0,281 ± 0,077</b>	0,055 ± 0,003	<b>1,471 ± 0,8</b>
saquinavir	<b>0,149 ± 0,014</b>	<b>0,835 ± 0,093</b>	0,285 ± 0,014	<b>1,294 ± 0,704</b>
sildenafil	0,214 ± 0,007	<b>0,425 ± 0,036</b>	0,131 ± 0,006	<b>1,089 ± 0,341</b>
simazine	0,269 ± 0,015	0,395 ± 0,024	0,149 ± 0,008	<b>2,212 ± 0,877</b>
sotalol	0,103 ± 0,005	0,139 ± 0,005	0,068 ± 0,003	<b>1,075 ± 0,419</b>
terbutaline	0,077 ± 0,004	<b>0,281 ± 0,077</b>	<b>0,136 ± 0,032</b>	<b>6,599 ± 14847,46</b>
théophylline	<b>0,203 ± 0,031</b>	<b>0,38 ± 0,13</b>	<b>0,174 ± 0,032</b>	<b>0,495 ± 0,129</b>
thiaméthoxan	0,207 ± 0,01	0,368 ± 0,012	0,134 ± 0,006	<b>1,221 ± 0,488</b>
timolol	0,271 ± 0,009	<b>0,359 ± 0,028</b>	0,123 ± 0,006	<b>1,691 ± 0,674</b>
zidovudine	<b>0,223 ± 0,067</b>	<b>0,255 ± 0,051</b>	<b>0,12 ± 0,039</b>	<b>0,658 ± 0,277</b>

**Table S13. Pesticides and pharmaceuticals concentrations estimated on Jalle de Blanquefort river (ng.L<sup>-1</sup>) with correction by DIA<sub>d5</sub>**

	THIL	STEU	ROC	RES
abacavir	0,1	1,1	0,5	0,4
acebutolol	5,7	85,0	49,4	46,8
acetochlor ESA	4,0	6,9	2,1	3,8
amitriptyline	7,6	171,5	87,8	82,3
atenolol	4,3	65,7	38,9	40,8
atorvastatine	0,8	3,9	1,1	1,9
atrazine	0,9	1,5	0,7	0,9
azoxystrobin	0,1	0,7	0,4	0,4
bezafibrate	5,4	33,5	20,0	16,4
bisoprolol	3,0	51,6	29,6	26,7
caféine	8,9	13,9	8,3	26,2
carbamazépine	4,1	61,9	38,4	41,2
carbendazim	1,3	5,7	3,6	3,8
cétirizine	6,0	49,5	30,6	28,3
clopidogrel	0,1	1,3	0,6	0,7
diclofenac	11,0	70,6	38,1	37,3
disopyramide	3,4	36,3	22,7	19,9
diuron	9,7	34,2	14,8	24,6
fenofibrac acid	5,6	167,3	28,1	21,4
fluoxétine	0,1	0,8	0,3	0,3
gemfibrozil	0,5	2,3	1,3	1,2
hydroxyatrazine	20,2	28,2	13,6	17,5
hydroxysimazine	1,5	1,9	1,0	1,5
ibuprofène	15,2	109,6	26,8	56,4
ketoprofène	3,5	32,6	7,3	5,3
lorazépam	1,1	3,3	1,7	1,5
losartan	0,8	18,9	9,2	10,5
méprobamate	36,2	42,6	22,3	23,3
metolachlor	6,6	12,9	1,4	6,8
metolachlor ESA	76,4	88,9	25,4	52,4
metolachlor OA	235,6	273,3	85,0	142,8
metoprolol	2,5	19,9	10,9	10,4
naproxène	15,1	110,7	64,6	51,1
nevirapine	1,0	3,3	2,1	2,5
nordiazépam	0,1	1,2	0,8	0,7
oxazépam	9,4	83,6	58,5	52,8
paracétamol	8,9	12,2	4,2	7,0
primidone	1,5	14,6	8,4	8,7
propiconazole	4,6	39,5	27,9	34,8
propranolol	4,8	71,4	33,7	32,4
ranitidine	0,0	1,8	0,5	0,4
ritonavir	0,0	1,2	0,6	0,9
simazine	2,7	4,6	4,0	2,7
sotalol	28,2	283,7	194,5	161,0
théophylline	3,5	9,5	7,2	6,1
zidovudine	0,2	0,4	0,2	0,4







# Bibliographie



- Afonso-Olivares, C., Sosa-Ferrera, Z., Santana-Rodríguez, J.J., 2017. Occurrence and environmental impact of pharmaceutical residues from conventional and natural wastewater treatment plants in Gran Canaria (Spain). *Sci. Total Environ.* 599–600, 934–943. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.058>
- Agence de l'eau Adour-Garonne, 2013. Site Agence de l'eau Adour-Garonne Eau France [WWW Document]. URL <http://adour-garonne.eaufrance.fr/>
- Agence de l'eau Adour-Garonne, 2012. Qualité des eaux et produits phytosanitaires sur le bassin Adour-Garonne - Situation 2012 1–12.
- Alvarez, D.A., 1999. Development of an integrative sampling device for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. Thèse en Philosophie University of Missouri-Columbia. 1-160.
- Alvarez, D.A., Cranor, W.L., Perkins, S.D., Schroeder, V.L., Iwanowicz, L.R., Clark, R.C., Guy, C.P., Pinkney, A.E., Blazer, V.S., Mullican, J.E., 2009. Reproductive health of bass in the Potomac, U.S.A., drainage: part 2. Seasonal occurrence of persistent and emerging organic contaminants. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 1084–95. <https://doi.org/10.1897/08-417.1>
- Alvarez, D.A., Huckins, J.N., Petty, J.D., Jones-Lepp, T., Stuer-Lauridsen, F., Getting, D.T., Goddard, J.P., Gravel, A., 2007. Chapter 8 Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS). pp. 171–197. [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(06\)48008-9](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(06)48008-9)
- Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P., Manahan, S.E., 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 1640–8.
- Alvarez, D.A., Rosen, M.R., Perkins, S.D., Cranor, W.L., Schroeder, V.L., Jones-Lepp, T.L., 2012. Bottom sediment as a source of organic contaminants in Lake Mead, Nevada, USA. *Chemosphere* 88, 605–611. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.040>
- Alvarez, D.A., Stackelberg, P.E., Petty, J.D., Huckins, J.N., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Meyer, M.T., 2005. Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream. *Chemosphere* 61, 610–22. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.023>
- Amdany, R., Chimuka, L., Cukrowska, E., 2014. Determination of naproxen, ibuprofen and triclosan in wastewater using the polar organic chemical integrative sampler (POCIS): A laboratory calibration and field application. *Water SA* 40, 407. <https://doi.org/10.4314/wsa.v40i3.3>
- Ames, P.L., 1966. DDT Residues in the Eggs of the Osprey in the North-Eastern United States and Their Relation to Nesting Success Author ( s ): Peter L . Ames Source : Journal of Applied Ecology , Vol . 3 , Supplement : Pesticides in the Environment and Their Effects on Wi. *J. Appl. Ecol.* 3, 87–97.
- Aminot, Y., 2013. Etude de l'impact des effluents urbains sur la qualité des eaux de la Garonne estuarienne : application aux composés pharmaceutiques et aux filtres UV. Thèse en chimie analytique et environnement. Université de Bordeaux, 1-500.
- Aminot, Y., Belles, A., Alary, C., Readman, J.W., 2017. Near-surface distribution of pollutants in coastal waters as assessed by novel polyethylene passive samplers. *Mar. Pollut. Bull.* 119, 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.022>
- Aminot, Y., Fuster, L., Pardon, P., Le Menach, K., Budzinski, H., 2018. Suspended solids moderate the degradation and sorption of waste water-derived pharmaceuticals in estuarine waters. *Sci. Total Environ.* 612, 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.162>
- Aminot, Y., Le Menach, K., Pardon, P., Etcheber, H., Budzinski, H., 2016. Inputs and seasonal removal of pharmaceuticals in the estuarine Garonne River. *Mar. Chem.* 185, 3–11. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2016.05.010>
- Aminot, Y., Litrico, X., Chambolle, M., Arnaud, C., Pardon, P., Budzinski, H., 2015. Development and application of a multi-residue method for the determination of 53 pharmaceuticals in water, sediment, and suspended solids using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 407, 8585–8604. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-9017-3>
- ANSES, 2017a. Agritox [WWW Document]. URL <http://www.agritox.anses.fr/php/fiches.php> (accessed 1.1.17).

- ANSES, 2017b. E-phy [WWW Document]. URL <https://ephy.anses.fr/>
- ANSES, 2017c. AVIS et RAPPORT de l'Anses relatif à la proposition de modalités pour une surveillance nationale des pesticides dans l'air ambiant.
- Armstrong, D.E., Chesters, G., Harris, R.F., 1967. Atrazine Hydrolysis in Soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 31, 61. <https://doi.org/10.2136/sssaj1967.03615995003100010019x>
- Arthur, C.L., Pawliszyn, J., 1990. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Anal. Chem.* 62, 2145–2148. <https://doi.org/10.1021/ac00218a019>
- Association de Coordination Technique Agricole, 2011. Index Phytosanitaire ACTA, ACTA. ed. Paris.
- Assoumani, A., Coquery, M., Liger, L., Mazzella, N., Margoum, C., 2015. Field application of passive SBSE for the monitoring of pesticides in surface waters. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 3997–4008. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3590-4>
- 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. *Sci. Total Environ.* 463–464, 829–835. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.025>
- Aufauvre, J., Biron, D.G., Vidau, C., Fontbonne, R., Roudel, M., Diogon, M., Viguès, B., Belzunces, L.P., Delbac, F., Blot, N., 2012. Parasite-insecticide interactions: a case study of *Nosema ceranae* and fipronil synergy on honeybee. *Sci. Rep.* 2, 326. <https://doi.org/10.1038/srep00326>
- Bailly, E., 2013. Étude de l'applicabilité des POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) au dosage des résidus de médicaments dans les effluents hospitaliers. Thèse en pharmacotechnie et physico-chimie fondamentale. Université Paris-Sud. 1-264.
- Bailly, E., Levi, Y., Karolak, S., 2013. Calibration and field evaluation of polar organic chemical integrative sampler (POCIS) for monitoring pharmaceuticals in hospital wastewater. *Environ. Pollut.* 174, 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.10.025>
- Baldi, I., Lebailly, P., Mohammed-Brahim, B., Letenneur, L., Dartigues, J.F., Brochard, P., 2003. Neurodegenerative diseases and exposure to pesticides in the elderly. *Am. J. Epidemiol.* 157, 409–414. <https://doi.org/10.1093/aje/kwf216>
- Baltussen, E., Sandra, P., David, F., Cramers, C., 1999. Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles. *J. Microcolumn Sep.* 11, 737–747. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-667X\(1999\)11:10<737::AID-MCS7>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-667X(1999)11:10<737::AID-MCS7>3.0.CO;2-4)
- Barbash, J.E., 2013. *The Geochemistry of Pesticides*, 2nd ed, *Treatise on Geochemistry: Second Edition*. Published by Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00915-3>
- Bartelt-Hunt, S.L., Snow, D.D., Damon, T., Shockley, J., Hoagland, K., 2009. The occurrence of illicit and therapeutic pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters in Nebraska. *Environ. Pollut.* 157, 786–91. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.11.025>
- Bassil, K.L., Vakil, C., Sanborn, M., Cole, D.C., Kaur, J.S., Kerr, K.J., Sanin, L.H., 2007. Cancer health effects of pesticides. *Can. Fam. Physician* 53, 1704–1711.
- Battaglin, W.A., Meyer, M.T., Kuivila, K.M., Dietze, J.E., 2014. Glyphosate and its degradation product AMPA occur frequently and widely in U.S. soils, surface water, groundwater, and precipitation. *J. Am. Water Resour. Assoc.* 50, 275–290. <https://doi.org/10.1111/jawr.12159>
- 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. *Sci. Total Environ.* 482–483, 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.082>
- Baz-Lomba, J.A., Harman, C., Reid, M., Thomas, K. V., 2017. Passive sampling of wastewater as a tool for the long-term monitoring of community exposure: Illicit and prescription drug trends as a proof of concept. *Water Res.* 121, 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.041>
- Belfroid, A., van Drunen, M., Beek, M., Schrap, S., van Gestel, C.A., van Hattum, B., 1998. Relative risks of transformation products of pesticides for aquatic ecosystems. *Sci. Total Environ.* 222, 167–183. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00298-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00298-8)

- Belles, A., 2012. Développement et applications environnementales des échantillonneurs passifs pour la surveillance des écosystèmes aquatiques. Thèse en Chimie Analytique. Université de Bordeaux. 1-470.
- Belles, A., Pardon, P., Budzinski, H., 2014a. Development of an adapted version of polar organic chemical integrative samplers (POCIS-Nylon). *Anal. Bioanal. Chem.* 406, 1099–1110. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7286-2>
- Belles, A., Tapie, N., Pardon, P., Budzinski, H., 2014b. Development of the performance reference compound approach for the calibration of 'polar organic chemical integrative sampler' (POCIS). *Anal. Bioanal. Chem.* 406, 1131–1140. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7297-z>
- Benke, G.M., Murphy, S.D., 1974. Anticholinesterase action of methyl parathion, parathion and azinphosmethyl in mice and fish: Onset and recovery of inhibition. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 12, 117–122. <https://doi.org/10.1007/BF01713037>
- Berho, C., Claude, B., Coisy, E., Togola, A., Bayouhd, S., Morin, P., Amalric, L., 2017. Laboratory calibration of a POCIS-like sampler based on molecularly imprinted polymers for glyphosate and AMPA sampling in water. *Anal. Bioanal. Chem.* 409, 2029–2035. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-0150-4>
- Betancourt, M., Reséndiz, A., Fierro, E.C. y R., 2006. Effect of two insecticides and two herbicides on the porcine sperm motility patterns using computer-assisted semen analysis (CASA) in vitro. *Reprod. Toxicol.* 22, 508–512. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2006.03.001>
- Blacquière, T., Smaghe, G., van Gestel, C.A.M., Mommaerts, V., 2012. Neonicotinoids in bees: a review on concentrations, side-effects and risk assessment. *Ecotoxicology* 21, 973–992. <https://doi.org/10.1007/s10646-012-0863-x>
- Blanchoud, H., Moreau-Guigon, E., Farrugia, F., Chevreuril, M., Mouchel, J.M., 2007. Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed. *Sci. Total Environ.* 375, 168–179. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.009>
- Blasco, V., Dal Cin, W., Lafficher, C., Benedetti, B., Paillou, P., 2014a. Fonctionnement du système d'assainissement de Cantinolle. Bordeaux Métropole. 1-2.
- Blasco, V., Gonthier, A., Lafficher, C., Paillou, P., 2014b. Fonctionnement du système d'assainissement de Louis Fargue. Bordeaux Métropole. 1-2.
- Blasco, V., Gonthier, A., Lafficher, C., Paillou, P., 2014c. Fonctionnement du système d'assainissement de Sabarèges. Bordeaux Métropole. 1-2.
- Blasco, V., Lafficher, C., Benedetti, B., Paillou, P., 2014d. Fonctionnement du système d'assainissement d'Ambès CD10. Bordeaux Métropole. 1-2.
- Blasco, V., Lafficher, C., Benedetti, B., Paillou, P., 2014e. Fonctionnement du système d'assainissement de Lille. Bordeaux Métropole. 1-2.
- Blasco, V., Lafficher, C., Benedetti, B., Paillou, P., 2014f. Fonctionnement du système d'assainissement de Clos de Hilde. Bordeaux Métropole. 1-2.
- Bobé, A., Meallier, P., Cooper, J.-F., Coste, C.M., 1998. Kinetics and Mechanisms of Abiotic Degradation of Fipronil (Hydrolysis and Photolysis). *J. Agric. Food Chem.* 46, 2834–2839. <https://doi.org/10.1021/jf970874d>
- Bollmann, U.E., Tang, C., Eriksson, E., Jönsson, K., Vollertsen, J., Bester, K., 2014a. Biocides in urban wastewater treatment plant influent at dry and wet weather: Concentrations, mass flows and possible sources. *Water Res.* 60, 64–74. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.04.014>
- Bollmann, U.E., Vollertsen, J., Carmeliet, J., Bester, K., 2014b. Dynamics of biocide emissions from buildings in a suburban stormwater catchment - Concentrations, mass loads and emission processes. *Water Res.* 56, 66–76. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.033>
- Bonvicini, F., Marcello, N., Mandrioli, J., Pietrini, V., Vinceti, M., 2010. Exposure to pesticides and risk of amyotrophic lateral sclerosis: a population-based case-control study Francesca. *Environ. Health Perspect.* 118, 284–287. [https://doi.org/10.4415/ANN\\_10\\_03\\_10](https://doi.org/10.4415/ANN_10_03_10)
- Booij, K., Smedes, F., van Weerlee, E.M., 2002a. Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere* 46, 1157–61.

- Booij, K., Vrana, B., Huckins, J.N., 2007. Chapter 7 Theory, modelling and calibration of passive samplers used in water monitoring, in: *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring*. pp. 141–169. [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(06\)48007-7](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(06)48007-7)
- Booij, K., Weerlee, E.M. Van, Fischer, C. V, 2000. *Passive Sampling Of Organic Contaminants - Final report*. Netherland Institute for Sea Research. 1-16.
- Booij, K., Zegers, B.N., Boon, J.P., 2002b. Levels of some polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants along the Dutch coast as derived from their accumulation in SPMDs and blue mussels (*Mytilus edulis*). *Chemosphere* 46, 683–8.
- Bordeaux Métropole, 2017. Site officiel de Bordeaux Métropole [WWW Document]. URL <http://www.bordeaux-metropole.fr/>
- Botta, F., Couturier, G., Blanchoud, H., 2011. AMPA Multiple Origins in Surface Water : a New Laboratory Test 2–3. XIV Symposium in Pesticide Chemistry.
- Botta, F., Lavison, G., Couturier, G., Alliot, F., Moreau-Guigon, E., Fauchon, N., Guery, B., Chevreuil, M., Blanchoud, H., 2009. Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage systems. *Chemosphere* 77, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.05.008>
- Bottin, A., 2017. Chiffres clés de l'environnement. Datalab - Edition 2016. Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer en charge des relations internationales sur le climat. 1-71.
- Bottin, A., Dubois, A., Parisse, S., 2017. Pesticides : évolution des ventes, des usages et de la présence dans les cours d'eau depuis 2009. Datalab. Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer en charge des relations internationales sur le climat. 1-4.
- Bourrier, R., Satin, M., Selmi, B., 2010. *Guide technique de l'assainissement - 4ème édition*, Le Moniteur. ed. Paris.
- Bouyer, M., Bagdassarian, S., Chaabanne, S., Mullet, E., 2001. Personality Correlates of Risk Perception. *Risk Anal.* 21, 457–466. <https://doi.org/10.1111/0272-4332.213125>
- Brack, W., Dulio, V., Agerstrand, M., Allan, I.J., Altenburger, R., Brinkmann, M., Bunke, D., Burgess, R.M., Cousins, I., Escher, B.I., Hernández, F.J., Hewitt, L.M., Hilscherova, K., Hollender, J., Hollert, H., Kase, R., Klauer, B., Lindim, C., López Herráez, D., Miège, C., Munthe, J., O'Toole, S., Posthuma, L., Rüdell, H., Schäfer, R.B., Sengl, M., Smedes, F., van de Meent, D., van den Brink, P.J., van Gils, J., van Wezel, A.P., Vethaak, A.D., Vermeirssen, E.L.M., von der Ohe, P.C., Vrana, B., 2017. Towards the review of the European Union Water Framework management of chemical contamination in European surface water resources. *Sci. Total Environ.* 576, 720–737. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.104>
- Bucheli, T.D., Müller, S.R., Heberle, S., Schwarzenbach, R.P., 1998. Occurrence and behavior of pesticides in rainwater, roof runoff, and artificial stormwater infiltration. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3457–3464. <https://doi.org/10.1021/es980317n>
- Budzinski, H., Le Ménach, K., Tapie, N., Pardon, P., Geneste, E., Augagneur, S., 2016. *Rapport CUB Captage - Bilan des campagnes 2011 - 2014*. Université de Bordeaux. Talence. 1-44.
- Busch, W., Schmidt, S., Kühne, R., Schulze, T., Krauss, M., Altenburger, R., 2016. Micropollutants in European rivers: A mode of action survey to support the development of effect-based tools for water monitoring. *Environ. Toxicol. Chem.* 35, 1887–1899. <https://doi.org/10.1002/etc.3460>
- Cabello, G., Valenzuela, M., Vilaxa, A., Durán, V., Rudolph, I., Hrepic, N., Calaf, G., 2001. A rat mammary tumor model induced by the organophosphorous pesticides parathion and malathion, possibly through acetylcholinesterase inhibition. *Environ. Health Perspect.* 109, 471–479. <https://doi.org/10.1289/ehp.01109471>
- Campo, J., Masiá, A., Blasco, C., Picó, Y., 2013. Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River Basins. *J. Hazard. Mater.* 263, 146–157. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.061>
- Capdeville, M.-J., Budzinski, H., 2011. Trace-level analysis of organic contaminants in drinking waters and groundwaters. *TrAC Trends Anal. Chem.* 30, 586–606. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.12.006>
- Carpinteiro, I., Schopfer, A., Estoppey, N., Fong, C., Grandjean, D., de Alencastro, L.F., 2016. Evaluation of performance reference compounds (PRCs) to monitor emerging polar contaminants by polar organic

- chemical integrative samplers (POCIS) in rivers. *Anal. Bioanal. Chem.* 408, 1067–1078. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-9199-8>
- Carson, R., 1962. *Silent spring*, Houghton M. ed. Boston. 1-220.
- Carvalho, R.N., Arukwe, A., Ait-Aissa, S., Bado-Nilles, A., Balzamo, S., Baun, A., Belkin, S., Blaha, L., Brion, F., Conti, D., Creusot, N., Essig, Y., Ferrero, V.E. V, Flander-Putrlle, V.V., Fürhacker, M., Grillari-Voglauer, R., Hogstrand, C., Jonas, A., Kharlyngdoh, J.B., Loos, R., Lundebye, A.K., Modig, C., Olsson, P.E., Pillai, S., Polak, N., Potalivo, M., Sanchez, W., Schifferli, A., Schirmer, K., Sforzini, S., Stürzenbaum, S.R., Søfteland, L., Turk, V., Viarengo, A., Werner, I., Yagur-Kroll, S.S., Zoukova, R., Lettieri, T., 2014. Mixtures of chemical pollutants at European legislation safety concentrations: How safe are they? *Toxicol. Sci.* 141, 218–233. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfu118>
- Celander, M.C., 2011. Cocktail effects on biomarker responses in fish. *Aquat. Toxicol.* 105, 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2011.06.002>
- Cerdeira, A.L., Duke, S.O., 2006. The Current Status and Environmental Impacts of Glyphosate-Resistant Crops. *J. Environ. Qual.* 35, 1633. <https://doi.org/10.2134/jeq2005.0378>
- CGDD/SOeS, 2016. *L'eau et les milieux aquatiques - Chiffres Clés, Repères*, Edition 2016.
- Chambers, E., Wagrowski-Diehl, D.M., Lu, Z., Mazzeo, J.R., 2007. Systematic and comprehensive strategy for reducing matrix effects in LC/MS/MS analyses. *J. Chromatogr. B* 852, 22–34. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2006.12.030>
- Chambers, H.W., Meek, E.C., Chambers, J.E., 2010. Chemistry of Organophosphorus Insecticides, in: Hayes' *Handbook of Pesticide Toxicology*. Elsevier, pp. 1395–1398. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374367-1.00064-1>
- Chandramouli, B., Benskin, J.P., Hamilton, M.C., Cosgrove, J.R., 2015. Sorption of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) on filter media: Implications for phase partitioning studies. *Environ. Toxicol. Chem.* 34, 30–36. <https://doi.org/10.1002/etc.2751>
- 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. *Environ. Pollut.* 169, 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.05.001>
- Charvet, R., Katouzian-Safadi, M., Colin, M.E., Marchand, P.A., Bonmatin, J.M., 2004. Insecticides systémiques : de nouveaux risques pour les insectes pollinisateurs. *Ann. Pharm. Françaises* 62, 29–35. [https://doi.org/10.1016/S0003-4509\(04\)94278-2](https://doi.org/10.1016/S0003-4509(04)94278-2)
- Chen, C., Sweetman, A.J., Zhang, H., Bowkett, M., Jones, K.C., Laboratories, T.E., 2016. Development, Applications and Perspectives of the Passive Water Sampler for organics - o-DGT 13593.
- Cheng, H.H., Bollag, J.-M., Liu, S.-Y., 1990. Biological Transformation Processes of Pesticides. *SSSA Book Series 2. Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling.* 1-43. <https://doi.org/10.2136/sssabookser2.c6>
- Choubert, J.-M., Martin Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., Lagarrigue, C., Coquery, M., 2011a. Evaluer les rendements des stations d'épuration - Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. *Tech. - Sci. - Methodes* 44–62.
- Choubert, J.-M., Martin Ruel, S., Esperanza, M., Budzinski, H., Miège, C., Lagarrigue, C., Coquery, M., 2011b. Limiting the emissions of micro-pollutants: what efficiency can we expect from wastewater treatment plants? *Water Sci. Technol.* 63, 57. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.009>
- Choubert, J.-M., Martin Ruel, S., Miegé, C., Coquery, M., 2017. Rethinking micropollutant removal assessment methods for wastewater treatment plants—how to get more robust data? *Water Sci. Technol.* 1–9. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.181>
- Choubert, J.-M., Pomiès, M., Miège, C., Coquery, M., 2012a. Élimination des micropolluants par les stations d'épuration domestiques. *Sci. Eaux Territ.* 9, 6–15.
- Choubert, J.-M., Pomiès, M., Miège, C., Coquery, M., Martin Ruel, S., Hélène, B., Christelle, W., 2012b. Élimination Des Micropolluants Par Les Stations D'Épuration Domestiques. *Sci. Eaux Territ.* 9, 6–15.

- Cladière, M., 2012. Sources, transfert et devenir des alkylphénols et du bisphénol A dans le bassin amont de la Seine (Île-de-France). Thèse en Sciences Ingénierie et Environnement. Université Paris-Est. 1-254.
- Comber, S., Gardner, M., Georges, K., Blackwood, D., Gilmour, D., 2013. Domestic source of phosphorus to sewage treatment works. *Environ. Technol.* 34, 1349–1358. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.747003>
- Comission des Communautés Européennes, 2001. Livre Blanc - Stratégie pour la future politique dans le domaine des substances chimiques. Bruxelles. 1-37.
- Creusot, N., Kinani, S., Balaguer, P., Tapie, N., LeMenach, K., Maillot-Maréchal, E., Porcher, J.-M., Budzinski, H., Aït-Aïssa, S., 2010. Evaluation of an hPXR reporter gene assay for the detection of aquatic emerging pollutants: screening of chemicals and application to water samples. *Anal. Bioanal. Chem.* 396, 569–83. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3310-y>
- Cruz, J., 2015. Etude de la contamination par les pesticides des milieux eau, air et sols : développement de nouveaux outils et application à l'estuaire de la Gironde. Thèse en Chimie Analytique et Environnementale. Université de Bordeaux. 1-481.
- Dams, R., Huestis, M.A., Lambert, W.E., Murphy, C.M., 2003. Matrix effect in bio-analysis of illicit drugs with LC-MS/MS: Influence of ionization type, sample preparation, and biofluid. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 14, 1290–1294. [https://doi.org/10.1016/S1044-0305\(03\)00574-9](https://doi.org/10.1016/S1044-0305(03)00574-9)
- De la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., de Alencastro, L.F., Pulgarín, C., 2012. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Res.* 46, 1947–1957. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.014>
- Debrauwer, L., 2017. Apport des approches non ciblées de spectrométrie de masse à haute résolution pour la caractérisation de l'exposome : le cas des pesticides, in: Séminaire EPOC-LPTC. Talence.
- Desgranges, N., 2015. Développement d'échantillonneurs passifs de type POCIS pour l'évaluation de la contamination en pesticides des eaux de bassins versants languedociens. Thèse en Chimie analytique et environnementale. Université de Bordeaux. 1-362.
- Destrieux, D., Laurent, F., Budzinski, H., Pedeluq, J., Vervier, P., Gerino, M., 2017. Drug residues in urban water: A database for ecotoxicological risk management. *Sci. Total Environ.* 609, 927–941. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.043>
- Dévier, M.-H., Le Menach, K., Viglino, L., Di Gioia, L., Lachassagne, P., Budzinski, H., 2012. Ultra-trace analysis of hormones, pharmaceutical substances, alkylphenols and phthalates in two French natural mineral waters. *Sci. Total Environ.* 443C, 621–632. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.015>
- Dévier, M.-H., Mazellier, P., Aït-Aïssa, S., Budzinski, H., 2011. New challenges in environmental analytical chemistry: Identification of toxic compounds in complex mixtures. *Comptes Rendus Chim.* 14, 766–779. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2011.04.006>
- Dich, J., Zahm, S.H., Hanberg, A., Adami, H.O., 1997. Pesticides and cancer. *Cancer Causes Control* 8, 420–443. <https://doi.org/10.1023/A:1018413522959>
- Dizge, N., Soydemir, G., Karagunduz, A., Keskinler, B., 2011. Influence of type and pore size of membranes on cross flow microfiltration of biological suspension. *J. Memb. Sci.* 366, 278–285. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.010>
- Dougherty, J. a., Swarzenski, P.W., Dinicola, R.S., Reinhard, M., 2010. Occurrence of Herbicides and Pharmaceutical and Personal Care Products in Surface Water and Groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington. *J. Environ. Qual.* 39, 1173. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0189>
- Du Preez, L.H., Jansen van Rensburg, P.J., Jooste, A.M., Carr, J.A., Giesy, J.P., Gross, T.S., Kendall, R.J., Smith, E.E., Van Der Kraak, G., Solomon, K.R., 2005. Seasonal exposures to triazine and other pesticides in surface waters in the western Highveld corn-production region in South Africa. *Environ. Pollut.* 135, 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.09.019>
- Dufour, V., Cruz, J., Chambolle, M., Granger, D., Le Menach, K., Pardon, P., Litrico, X., Budzinski, H., 2015. Étude de la contamination de la masse d'eau en pesticides, comparatif entre prélèvements ponctuels et échantillonnage passif – Applications à des eaux naturelles et à des effluents de zones industrielles de la



- région bordelaise. *Rev. des Sci. l'eau* 28, 223. <https://doi.org/10.7202/1034011ar>
- Dyk, M.B., Liu, Y., Chen, Z., Vega, H., Krieger, R.I., 2012. Fate and distribution of fipronil on companion animals and in their indoor residences following spot-on flea treatments. *J. Environ. Sci. Heal. Part B* 47, 913–924. <https://doi.org/10.1080/03601234.2012.706548>
- Eggen, R.I.L., Hollender, J., Joss, A., Schärer, M., Stamm, C., 2014. Reducing the Discharge of Micropollutants in the Aquatic Environment: The Benefits of Upgrading Wastewater Treatment Plants. *Environ. Sci. Technol.* 48, 7683–7689. <https://doi.org/10.1021/es500907n>
- El Hassani, A.K., Dacher, M., Gauthier, M., Armengaud, C., 2005. Effects of sublethal doses of fipronil on the behavior of the honeybee (*Apis mellifera*). *Pharmacol. Biochem. Behav.* 82, 30–39. <https://doi.org/10.1016/j.pbb.2005.07.008>
- Elbaz, A., Clavel, J., Rathouz, P.J., Moisan, F., Galanaud, J.P., Delemotte, B., Alperovitch, A., Tzourio, C., 2009. Professional exposure to pesticides and Parkinson disease. *Ann. Neurol.* 66, 494–504. <https://doi.org/10.1002/ana.21717>
- Esteve-Turrillas, F.A., Yusà, V., Pastor, A., de la Guardia, M., 2008. New perspectives in the use of semipermeable membrane devices as passive samplers. *Talanta* 74, 443–57. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.06.019>
- European Chemicals Agency [WWW Document], n.d. URL <https://echa.europa.eu/fr/home>
- European Commission, 2015. (Revised) Directive 98/8/EC concerning the placing of biocidal products on the market ; imidacloprid; product-type 18 (insecticide, acaricide and product to control other arthropods). 1-144.
- European Community, 2000. EU Water Framework Directive: Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a framework for Community action in the field of water policy.
- European Food Safety Authority, 2015. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance glyphosate. *EFSA J.* 13, 4302. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.4302>
- Fauvelle, V., 2012. Evaluation de la contamination en pesticides des tributaires du bassin d'Arcachon et développement d'un échantillonneur passif spécifique des herbicides anioniques. Thèse en Chimie Environnementale. Université de Bordeaux. 1-259.
- Fauvelle, V., Mazzella, N., Delest, B., Delmas, F., Lissalde, S., Mechin, B., Budzinski, H., 2010. Etalonnage et déploiement in situ d'échantillonneurs passifs de type POCIS afin de quantifier les pesticides dans les cours d'eau. 40ème Congrès du Groupe Français des Pestic. 1–4.
- 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). *Environ. Sci. Technol.* 46, 13344–13353. <https://doi.org/10.1021/es3035279>
- Fauvelle, V., Montero, N., Mueller, J.F., Banks, A., Mazzella, N., Kaserzon, S.L., 2017. Glyphosate and AMPA passive sampling in freshwater using a microporous polyethylene diffusion sampler. *Chemosphere.* <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.013>
- Fauvelle, V., Nhu-Trang, T.T., Feret, T., Madarassou, K., Randon, J., Mazzella, N., 2015. Evaluation of Titanium Dioxide as a Binding Phase for the Passive Sampling of Glyphosate and Aminomethyl Phosphonic Acid in an Aquatic Environment. *Anal. Chem.* 87, 6004–6009. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00194>
- Fick, J., Soderstrom, H., Lindberg, R.H., Phan, C., Tysklind, M., Larsson, J.D.G., 2009. Contamination of Surface, Ground, and Drinking Water From Pharmaceutical Production. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 2522–2527. <https://doi.org/10.1897/09-073.1>
- Finizio, A., Villa, S., Vighi, M., 2005. Predicting pesticide mixtures load in surface waters from a given crop. *Agric. Ecosyst. Environ.* 111, 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2005.05.009>
- Firestone, J.A., Smith-Weller, T., Franklin, G., Swanson, P., Longstreth, W.T., Checkoway, H., 2005. Pesticides and Risk of Parkinson Disease. *Arch. Neurol.* 62, 91. <https://doi.org/10.1001/archneur.62.1.91>
- Fisson, C., 2015. Flux en contaminants à l'estuaire de la Seine. *GIP Seine-Aval* 33. 1-34.
- Focazio, M.J., Kolpin, D., Barnes, K.K., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Thurman, M.E., 2008. A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United

- States - II) Untreated drinking water sources. *Sci. Total Environ.* 402, 201–216. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.021>
- Forlani, G., Mangiagalli, A., Nielsen, E., Suardi, C., 1999. Degradation of the phosphonate herbicide glyphosate in soil: evidence for a possible involvement of unculturable microorganisms. *Soil Biol. Biochem.* 31, 991–997. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(99\)00010-3](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(99)00010-3)
- Frank, R., Braun, H.E., Holdrinet, M.V.H., Sirons, G.J., Ripley, B.D., 1982. Agriculture and Water Quality in the Canadian Great Lakes Basin: V. Pesticide Use in 11 Agricultural Watersheds and Presence in Stream Water, 1975–1977. *J. Environ. Qual.* 11, 497. <https://doi.org/10.2134/jeq1982.00472425001100030035x>
- Garcia, S., Abu-Qare, A., Meeker-O’Connell, W., Borton, A., Abou-Donia, M., 2003. Methyl Parathion: A Review of Health Effects. *J. Toxicol. Environ. Heal. Part B* 6, 185–210. <https://doi.org/10.1080/10937400306471>
- Gardia-Parège, C., 2015. Développement et applications de l’analyse dirigée par l’effet pour la recherche et l’identification de contaminants à risque pour les écosystèmes aquatiques. Thèse en Chimie analytique et environnementale. Université de Bordeaux. 1-470.
- Gasperi, J., Sebastian, C., Ruban, V., Delamain, M., Percot, S., Wiest, L., Mirande, C., Caupos, E., Demare, D., Kessoo, M.D.K., Saad, M., Schwartz, J.J., Dubois, P., Fratta, C., Wolff, H., Moilleron, R., Chebbo, G., Cren, C., Millet, M., Barraud, S., Gromaire, M.C., 2014. Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 5267–5281. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2396-0>
- Gasperi, J., Zgheib, S., Cladière, M., Rocher, V., Moilleron, R., Chebbo, G., 2012. Priority pollutants in urban stormwater: Part 2 – Case of combined sewers. *Water Res.* 46, 6693–6703. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.09.041>
- Générations Futures, 2017. Exposition aux perturbateurs endocriniens. Expert 9. 1-21.
- Gilliom, R.J., 2007. Pesticides in U.S. streams and groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 41, 3408–3414. <https://doi.org/10.1021/es072531u>
- GIP Seine-Aval, 2008. Qualité de l’eau et contaminations : Contamination métallique dans l’estuaire de la Seine. 1-6.
- Gomes, M.P., Le Manac’h, S.G., Maccario, S., Labrecque, M., Lucotte, M., Juneau, P., 2016. Differential effects of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) on photosynthesis and chlorophyll metabolism in willow plants. *Pestic. Biochem. Physiol.* 130, 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2015.11.010>
- Gómez, M.J., Petrović, M., Fernández-Alba, A.R., Barceló, D., 2006. Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. *J. Chromatogr. A* 1114, 224–233. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.02.038>
- Gonzalez-Rey, M., Tapie, N., Le Menach, K., Dévier, M.-H., Budzinski, H., Bebianno, M.J., 2015. Occurrence of pharmaceutical compounds and pesticides in aquatic systems. *Mar. Pollut. Bull.* 96, 384–400. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.04.029>
- Grandcoin, A., Piel, S., Baures, E., 2017. AminoMethylPhosphonic acid (AMPA) in natural waters: Its sources, behavior and environmental fate. *Water Res.* <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.055>
- Granger, D., Cruz, J., Capdeville, M.-J., Barrault, J., Carrere, G., Dufour, V., Salles, D., Budzinski, H., Chambolle, M., 2016. Bilan du Plan Micropolluants Bordeaux Métropole - Phase 1, rapport de synthèse. SUEZ-LyRE. 1-510.
- Greenwood, R., Mills, G. a, Vrana, B., 2009. Potential applications of passive sampling for monitoring non-polar industrial pollutants in the aqueous environment in support of REACH. *J. Chromatogr. A* 1216, 631–9. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.09.091>
- Greulich, K., Pflugmacher, S., 2003. Differences in susceptibility of various life stages of amphibians to pesticide exposure. *Aquat. Toxicol.* 65, 329–336. [https://doi.org/10.1016/S0166-445X\(03\)00153-X](https://doi.org/10.1016/S0166-445X(03)00153-X)
- Griffini, O., Bao, M.L., Barbieri, C., Burrini, D., Pantani, F., 1997. Occurrence of pesticides in the Arno river and in potable water - A survey of the period 1992-1995. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 59, 202–209. <https://doi.org/10.1007/s001289900465>

- Guibal, R., Lissalde, S., Leblanc, J., Cleries, K., Charriau, A., Poulier, G., Mazzella, N., Rebillard, J.-P., Brizard, Y., Guibaud, G., 2017. Two sampling strategies for an overview of pesticide contamination in an agriculture-extensive headwater stream. *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9883-7>
- Gunasekara, A.S., Truong, T., Goh, K.S., Spurlock, F., Tjeerdema, R.S., 2007. Environmental fate and toxicology of fipronil. *J. Pestic. Sci.* 32, 189–199. <https://doi.org/10.1584/jpestics.R07-02>
- Gunold, R., Schäfer, R.B., Paschke, A., Schüürmann, G., Liess, M., 2008. Calibration of the Chemcatcher passive sampler for monitoring selected polar and semi-polar pesticides in surface water. *Environ. Pollut.* 155, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.10.037>
- Hale, S.E., Martin, T.J., Goss, K.U., Arp, H.P.H., Werner, D., 2010. Partitioning of organochlorine pesticides from water to polyethylene passive samplers. *Environ. Pollut.* 158, 2511–2517. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.03.010>
- Harman, C., Allan, I.J., Bäuerlein, P.S., 2011a. The Challenge of Exposure Correction for Polar Passive Samplers—The PRC and the POCIS. *Environ. Sci. Technol.* 45, 9120–9121. <https://doi.org/10.1021/es2033789>
- Harman, C., Allan, I.J., Vermeirssen, E.L.M., 2012. Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler—a critical review. *Environ. Toxicol. Chem.* 31, 2724–38. <https://doi.org/10.1002/etc.2011>
- Harman, C., Bøyum, O., Tollefsen, K.E., Thomas, K. V., Grung, M., 2008a. Uptake of some selected aquatic pollutants in semipermeable membrane devices (SPMDs) and the polar organic chemical integrative sampler (POCIS). *J. Environ. Monit.* 10, 239–47. <https://doi.org/10.1039/b714725b>
- Harman, C., Reid, M., Thomas, K. V., 2011b. In Situ Calibration of a Passive Sampling Device for Selected Illicit Drugs and Their Metabolites in Wastewater, And Subsequent Year-Long Assessment of Community Drug Usage. *Environ. Sci. Technol.* 45, 5676–5682. <https://doi.org/10.1021/es201124j>
- Harman, C., Tollefsen, K.-E., Bøyum, O., Thomas, K., Grung, M., 2008b. Uptake rates of alkylphenols, PAHs and carbazoles in semipermeable membrane devices (SPMDs) and polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere* 72, 1510–6. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.091>
- Heberer, T., 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.* 131, 5–17. [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00041-3](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00041-3)
- Heringa, M.B., Hermens, J.L.M., 2003. Measurement of free concentrations using negligible depletion-solid phase microextraction (nd-SPME). *TrAC Trends Anal. Chem.* 22, 575–587. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)01006-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01006-9)
- Heringa, M.B., Pastor, D., Algra, J., Vaes, W.H.J., Hermentst, J.L.M., 2002. Negligible depletion solid-phase microextraction with radiolabeled analytes to study free concentrations and protein binding: An example with [<sup>3</sup>H]estradiol. *Anal. Chem.* 74, 5993–5997. <https://doi.org/10.1021/ac0204552>
- Hernández, F., Ibáñez, M., Portolés, T., Cervera, M.I., Sancho, J. V., López, F.J., 2015. Advancing towards universal screening for organic pollutants in waters. *J. Hazard. Mater.* 282, 86–95. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.006>
- Hladik, M., Kolpin, D., 2015. First national-scale occurrence of neonicotinoid insecticides in streams across the U.S.A. *Environ. Chem.* 12–20. <https://doi.org/10.1071/EN15061>
- Hoar Zahm, S., Ward, M.H., 2007. Pesticides and childhood cancer. *Environ. Health Perspect.* 106, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2007.03.001>
- Hoffman, R.S., Capel, P.D., Larson, S.J., 2000. Comparison of pesticides in eight U.S. urban streams. *Environ. Toxicol. Chem.* 19, 2249–2258. <https://doi.org/10.1002/etc.5620190915>
- House, W.A., Leach, D., Long, J.L.A., Cranwell, P., Smith, C., Bharwaj, L., Meharg, A., Ryland, G., Orr, D.O., Wright, J., 1997. Micro-organic compounds in the Humber rivers. *Sci. Total Environ.* 194–195, 357–371. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(96\)05375-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(96)05375-2)
- HRAC [WWW Document], 2017. URL <http://hracglobal.com/tools/classification-lookup?sort=wssa> (accessed 1.1.17).
- Huckins, J.N., Manuweera, J.G.K., Petty, J.D., Mackay, D., Lebot, J.A., 1993. Lipid-Containing Semipermeable Membrane Devices for Monitoring Organic Contaminants in Water 27, 2489–2496.

- Huckins, J.N., Petty, J.D., Lebo, J. a, Almeida, F. V, Booij, K., Alvarez, D.A., Cranor, W.L., Clark, R.C., Mogensen, B.B., 2002. Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environ. Sci. Technol.* 36, 85–91.
- Huckins, J.N., Tubergen, M.W., Manuweera, G.K., 1990. Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere* 20, 533–552. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(90\)90110-F](https://doi.org/10.1016/0045-6535(90)90110-F)
- Ibáñez, M., Pozo, Ó.J., Sancho, J. V., López, F.J., Hernández, F., 2005. Residue determination of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in water and soil samples by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1081, 145–155. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.05.041>
- Ibrahim, I., Togola, A., Gonzalez, C., 2013a. Polar organic chemical integrative sampler (POCIS) uptake rates for 17 polar pesticides and degradation products: Laboratory calibration. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 3679–3687. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1284-3>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.07.028>
- Imart, F., 2015. Investigation sur les micropolluants : Caractérisation des sources. Université de Montpellier. Master Contaminants Eau Santé. 1-57.
- INERIS, 2017. Portail Substances Chimiques [WWW Document]. URL <http://www.ineris.fr/substances/fr> (accessed 9.1.17).
- Iparraguirre, A., Prieto, A., Vallejo, A., Moeder, M., Zuloaga, O., Etxebarria, N., Paschke, A., 2017. Tetraphasic polar organic chemical integrative sampler for the determination of a wide polarity range organic pollutants in water. The use of performance reference compounds and in-situ calibration. *Talanta* 164, 314–322. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.11.034>
- IPN, 2017. Identification des sites de protection de la biodiversité [WWW Document]. URL <https://inpn.mnhn.fr/site/natura2000/listeSites>
- Iyer, P., 2002. Evidence on the Developmental and Reproductive Toxicity of Diuron - Draft, The office of Environmental Health Hazard Assessment. Sacramento. 1-43.
- Jacquot, A., 2006. Des ménages toujours plus petits. *INSEE Première* 1106, 1-4.
- Jálová, V., Jarošová, B., Bláha, L., Giesy, J.P., Ocelka, T., Grabic, R., Jurčíková, J., Vrana, B., Hilscherová, K., 2013. Estrogen-, androgen- and aryl hydrocarbon receptor mediated activities in passive and composite samples from municipal waste and surface waters. *Environ. Int.* 59, 372–383. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.06.024>
- Jaworska, J., Van Genderen-Takken, H., Hanstveit, A., Van de Plassche, E., Feijtel, T., 2002. Environmental risk assessment of phosphonates, used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands. *Chemosphere* 47, 655–665. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00328-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00328-9)
- Kahle, M., Buerge, I.J., Hauser, A., Mu, M.D., Poiger, T., Chemistry, P.P., Changins-wa, A., 2008. Azole Fungicides : Occurrence and Fate in Wastewater and Surface Waters Azole Fungicides : Occurrence and Fate in Wastewater and Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.* 42, 7193–7200. <https://doi.org/10.1021/es8009309>
- Kalender, S., Kalender, Y., Durak, D., Ogutcu, A., Uzunhisarcikli, M., Cevrimli, B.S., Yildirim, M., 2007. Methyl parathion induced nephrotoxicity in male rats and protective role of vitamins C and E. *Pestic. Biochem. Physiol.* 88, 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2006.11.007>
- Kaneko, H., 2010. Pyrethroid Chemistry and Metabolism, Second Edi. ed, Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology. ACADEMIC PRESS. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374367-1.00076-8>
- Karacik, B., Okay, O.S., Henkelmann, B., Pfister, G., Schramm, K.W., 2013. Water concentrations of PAH, PCB and OCP by using semipermeable membrane devices and sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 70, 258–265. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.02.031>
- Kaserzon, S.L., Kennedy, K., Hawker, D.W., Thompson, J., Carter, S., Roach, A.C., Booij, K., Mueller, J.F., 2012. Development and Calibration of a Passive Sampler for Perfluorinated Alkyl Carboxylates and Sulfonates in

- Water. Environ. Sci. Technol. 46, 4985–4993. <https://doi.org/10.1021/es300593a>
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., 2009. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Res.* 43, 363–380. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>
- Kingston, J.K., Greenwood, R., Mills, G. a., Morrison, G., Björklund Persson, L., 2000. Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *J. Environ. Monit.* 2, 487–495. <https://doi.org/10.1039/b003532g>
- Köck-Schulmeyer, M., Ginebreda, A., González, S., Cortina, J.L., de Alda, M.L., Barceló, D., 2012. Analysis of the occurrence and risk assessment of polar pesticides in the Llobregat River Basin (NE Spain). *Chemosphere* 86, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.08.034>
- Köck-Schulmeyer, M., Villagrasa, M., López de Alda, M., Céspedes-Sánchez, R., Ventura, F., Barceló, D., 2013. Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. *Sci. Total Environ.* 458–460, 466–476. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.010>
- Kolaja, G.J., Hinton, D.E., 1977. Effects of DDT on eggshell quality and calcium adenosine triphosphatase. *J. Toxicol. Environ. Health* 3, 699–704. <https://doi.org/10.1080/15287397709529604>
- Kolpin, D., Thurman, E.M., Lee, E.A., Meyer, M.T., Furlong, E.T., Glassmeyer, S.T., 2006. Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to streams in the United States. *Sci. Total Environ.* 354, 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.028>
- Kortenkamp, A., 2007. Ten Years of Mixing Cocktails: A Review of Combination Effects of Endocrine-Disrupting Chemicals. *Environ. Health Perspect.* 115, 98–105. <https://doi.org/10.1289/ehp.9357>
- Krutz, L.J., Senseman, S.A., Zablotowicz, R.M., Matocha, M.A., 2005. Reducing herbicide runoff from agricultural fields with vegetative filter strips: a review. *Weed Sci.* 53, 353–367. <https://doi.org/10.1614/WS-03-079R2>
- Kruve, A., Künnapas, A., Herodes, K., Leito, I., 2008. Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1187, 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.01.077>
- Lacas, J.-G., Voltz, M., Gouy, V., Carluer, N., Gril, J.-J., 2005. Using grassed strips to limit pesticide transfer to surface water: a review. *Agron. Sustain. Dev.* 25, 253–266. <https://doi.org/10.1051/agro:2005001>
- Lalia, B.S., Kochkodan, V., Hashaikeh, R., Hilal, N., 2013. A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. *Desalination* 326, 77–95. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.06.016>
- Launay, M., Dittmer, U., Steinmetz, H., 2016a. Contribution of combined sewer overflows to micropollutant loads discharged into urban receiving water Contribution des rejets de déversoirs d'orage aux flux de micropolluants émis dans un milieu récepteur urbain 1–5.
- Launay, M., Dittmer, U., Steinmetz, H., 2016b. Organic micropollutants discharged by combined sewer overflows – Characterisation of pollutant sources and stormwater-related processes. *Water Res.* 104, 82–92. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.068>
- Le Coadou, L., Le Ménach, K., Labadie, P., Dévier, M.-H., Pardon, P., Augagneur, S., Budzinski, H., 2017. Quality survey of natural mineral water and spring water sold in France: Monitoring of hormones, pharmaceuticals, pesticides, perfluoroalkyl substances, phthalates, and alkylphenols at the ultra-trace level. *Sci. Total Environ.* 603–604, 651–662. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.174>
- Leblanc, G. a, 1995. Trophic-level differences in the bioconcentration of chemicals: implications in assessing environmental biomagnification. *Environ. Sci. Technol.* 29, 154–60. <https://doi.org/10.1021/es00001a020>
- Leistra, M., Boesten, J.J.T.I., 1989. Pesticide contamination of groundwater in western Europe. *Agric. Ecosyst. Environ.* 26, 369–389. [https://doi.org/10.1016/0167-8809\(89\)90018-2](https://doi.org/10.1016/0167-8809(89)90018-2)
- Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D.J., Green, A., 2016. An international database for pesticide risk assessments and management. *Hum. Ecol. Risk Assess. An Int. J.* 22, 1050–1064. <https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242>
- Lhoste, J. (Office de la R.S. et T.O.-M., 1958. Les desherbants chimiques. Paris.
- Li, H., Helm, P. a, Metcalfe, C.D., 2010a. Sampling in the Great Lakes for pharmaceuticals, personal care products,

- and endocrine-disrupting substances using the passive polar organic chemical integrative sampler. *Environ. Toxicol. Chem.* 29, 751–62. <https://doi.org/10.1002/etc.104>
- 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, 271–80. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.12.071>
- Li, H., Vermeirssen, E.L.M., Helm, P.A., Metcalfe, C.D., 2010b. Controlled field evaluation of water flow rate effects on sampling polar organic compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environ. Toxicol. Chem.* 29, 2461–2469. <https://doi.org/10.1002/etc.305>
- Li, W., Ma, Y., Guo, C., Hu, W., Liu, K., Wang, Y., Zhu, T., 2007. Occurrence and behavior of four of the most used sunscreen UV filters in a wastewater reclamation plant. *Water Res.* 41, 3506–3512. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.039>
- Lissalde, S., Mazzella, N., Fauvelle, V., Delmas, F., Mazellier, P., Legube, B., 2011. Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches. *J. Chromatogr. A* 1218, 1492–1502. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.01.040>
- Liu, H.-Q., Lam, J.C.W., Li, W.-W., Yu, H.-Q., Lam, P.K.S., 2017. Spatial distribution and removal performance of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment plants in China. *Sci. Total Environ.* 586, 1162–1169. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.107>
- Lohmann, R., 2012. Critical Review of Low-Density Polyethylenes Partitioning and Diffusion Coefficients for Trace Organic Contaminants and Implications for Its Use As a Passive Sampler. *Environ. Sci. Technol.* 46, 606–618. <https://doi.org/10.1021/es202702y>
- Long, M., Strand, J., Lassen, P., Krüger, T., Dahllöf, I., Bossi, R., Larsen, M.M., Wiberg-Larsen, P., Bonefeld-Jørgensen, E.C., 2014. Endocrine-disrupting effects of compounds in Danish streams. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 66, 1–18. <https://doi.org/10.1007/s00244-013-9959-4>
- Loos, R., Carvalho, R., António, D.C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., Paracchini, B., Ghiani, M., Lettieri, T., Blaha, L., Jarosova, B., Voorspoels, S., Servaes, K., Haglund, P., Fick, J., Lindberg, R.H., Schwesig, D., Gawlik, B.M., 2013. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 47, 6475–6487. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.024>
- Loos, R., Gawlik, B.M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., Bidoglio, G., 2009. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environ. Pollut.* 157, 561–568. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.020>
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 473–474, 619–641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Mahler, B.J., Van Metre, P.C., Wilson, J.T., Musgrove, M., Zaugg, S.D., Burkhardt, M.R., 2009. Fipronil and its Degradates in Indoor and Outdoor Dust. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5665–5670. <https://doi.org/10.1021/es901292a>
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Buleté, A., Vulliet, E., Deshayes, S., Zedek, S., Mirande-Bret, C., Eudes, V., Bressy, A., Caupos, E., Moilleron, R., Chebbo, G., Rocher, V., 2016. Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plant discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale. *Sci. Total Environ.* 542, 983–996. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.153>
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Deshayes, S., Zedek, S., Cren-Olivé, C., Cartiser, N., Eudes, V., Bressy, A., Caupos, E., Moilleron, R., Chebbo, G., Rocher, V., 2015. Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 72, 315–330. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.047>
- Majewski, M.S., Capel, P.D., 1995. Pesticides in the Atmosphere - distribution, trends and governing factors, in: *Pesticides in the Hydrologic System*. Lewis Publishers, Minnesota, p. 221.
- Malaj, E., von der Ohe, P.C., Grote, M., Kühne, R., Mondy, C.P., Usseglio-Polatera, P., Brack, W., Schäfer, R.B.,

2014. Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 111, 9549–9554. <https://doi.org/10.1073/pnas.1321082111>
- Mali, N., Cerar, S., Koroša, A., Auersperger, P., 2017. Passive sampling as a tool for identifying micro-organic compounds in groundwater. *Sci. Total Environ.* 593, 722–734. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.166>
- Mandarić, L., Diamantini, E., Stella, E., Cano-Paoli, K., Valle-Sistac, J., Molins-Delgado, D., Bellin, A., Chiogna, G., Majone, B., Díaz-Cruz, M.S., Sabater, S., Barceló, D., Petrović, M., 2017. Contamination sources and distribution patterns of pharmaceuticals and personal care products in Alpine rivers strongly affected by tourism. *Sci. Total Environ.* 590–591, 484–494. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.185>
- Marchand, M., Tissier, C., 2006. Évaluation du risque chimique dans l'environnement marin : exemple d'application aux installations industrielles du Nord-Cotentin. *Hydroécologie Appliquée* 15, 43–85. <https://doi.org/10.1051/hydro:2006006>
- Margoum, C., Lombard, A., Guillemain, C., Assoumani, A., 2015. Améliorer les connaissances sur l'applicabilité in-situ des outils d'échantillonnage passif en milieu continental - Détection des pics de contamination en pesticides par la passive SBSE.
- Marín, J.M., Gracia-Lor, E., Sancho, J. V., López, F.J., Hernández, F., 2009. Application of ultra-high-pressure liquid chromatography–tandem mass spectrometry to the determination of multi-class pesticides in environmental and wastewater samples. *J. Chromatogr. A* 1216, 1410–1420. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.12.094>
- Martin Ruel, S., Choubert, J.-M., Esperanza, M., Miège, C., Madrigal, P.N., Budzinski, H., Le Ménach, K., Lazarova, V., Coquery, M., 2011. On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced wastewater treatment processes for reuse applications. *Water Sci. Technol.* 63, 2486. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.470>
- Martínez 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, 1518–27. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.09.047>
- Matuszewski, B.K., Constanzer, M.L., Chavez-Eng, C.M., 2003. Strategies for the assessment of matrix effect in quantitative bioanalytical methods based on HPLC – MS/MS. *Anal. Chem.* 75 (2003) 3019 – 3030. *Anal. Chem.* 75, 3019–3030.
- Mazzella, N., Debenest, T., Delmas, F., 2008. Comparison between the polar organic chemical integrative sampler and the solid-phase extraction for estimating herbicide time-weighted average concentrations during a microcosm experiment. *Chemosphere* 73, 545–50. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.009>
- Mazzella, N., Dubernet, J.-F., Delmas, F., 2007. Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers. *J. Chromatogr. 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. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1713–9. <https://doi.org/10.1021/es902256m>
- Mazzella, N., Togola, A., Fauvelle, V., Morin, N., Berho, C., Miège, C., 2014. Etalonnage des échantillonneurs passifs du type POCIS pour des pesticides polaires. Essai d'intercomparaison et recommandations pour l'harmonisation des données d'étalonnage. *Aquaref- Irstea*. 1-40.
- McMahen, R.L., Strynar, M.J., McMillan, L., DeRose, E., Lindstrom, A.B., 2016. Comparison of fipronil sources in North Carolina surface water and identification of a novel fipronil transformation product in recycled wastewater. *Sci. Total Environ.* 569–570, 880–887. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.085>
- Mertens, F.M., Christoffels, E., Brunsch, A.F., Wunderlich-Pfeiffer, J., 2018. Micropollutants in stormwater discharge in the Swist River basin. *Int. J. Environ. Impacts* 1, 288–297. <https://doi.org/10.2495/EI-V1-N3-288-297>
- Metcalfe, C.D., Sultana, T., Li, H., Helm, P.A., 2016. Current-use pesticides in urban watersheds and receiving waters of western Lake Ontario measured using polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *J.*

- Great Lakes Res. 42, 1432–1442. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2016.08.004>
- Miège, C., Budzinski, H., Jacquet, R., Soulier, C., Pelte, T., Coquery, M., 2012a. Polar organic chemical integrative sampler (POCIS): application for monitoring organic micropollutants in wastewater effluent and surface water. *J. Environ. Monit.* 14, 626–635. <https://doi.org/10.1039/C1EM10730E>
- 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., 2012b. An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters. *TrAC Trends Anal. Chem.* 36, 128–143. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.01.009>
- Minguez, L., Pedelucq, J., Farcy, E., Ballandonne, C., Budzinski, H., Halm-Lemeille, M.P., 2016. Toxicities of 48 pharmaceuticals and their freshwater and marine environmental assessment in northwestern France. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 4992–5001. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3662-5>
- Mohapatra, S., Huang, C.-H., Mukherji, S., Padhye, L.P., 2016. Occurrence and fate of pharmaceuticals in WWTPs in India and comparison with a similar study in the United States. *Chemosphere* 159, 526–535. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.047>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.01.058>
- 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 Anal. Chem.* 36, 144–175. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.01.007>
- Morrison, S.A., Belden, J.B., 2016a. Calibration of nylon organic chemical integrative samplers and sentinel samplers for quantitative measurement of pulsed aquatic exposures. *J. Chromatogr. A* 1449, 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.04.072>
- Morrison, S.A., Belden, J.B., 2016b. Characterization of performance reference compound kinetics and analyte sampling rate corrections under three flow regimes using nylon organic chemical integrative samplers. *J. Chromatogr. A* 1466, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.08.061>
- Moschet, C., Vermeirssen, E.L.M., Singer, H., Stamm, C., Hollender, J., 2015. Evaluation of in-situ calibration of chemcatcher passive samplers for 322 micropollutants in agricultural and urban affected rivers. *Water Res.* 71, 306–317. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.043>
- Moschino, V., Schintu, M., Marrucci, A., Marras, B., Nesto, N., Da Ros, L., 2017. An ecotoxicological approach to evaluate the effects of tourism impacts in the Marine Protected Area of La Maddalena (Sardinia, Italy). *Mar. Pollut. Bull.* 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.062>
- Mottier, A., Pini, J., Costil, K., 2014. Effects of a POEA surfactant system (Genamin T-200®) on two life stages of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*. *J. Toxicol. Sci.* 39, 211–5. <https://doi.org/10.2131/JTS.39.211>
- Müller, J.F., Manomani, K., Mortimer, M.R., McLachlan, M.S., 2001. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in the polyethylene/water system. *Anal. Bioanal. Chem.* 371, 816–822. <https://doi.org/10.1007/s002160101025>
- Munaron, D., Tapie, N., Budzinski, H., Andral, B., Gonzalez, J.-L., 2012. Pharmaceuticals, alkylphenols and pesticides in Mediterranean coastal waters: Results from a pilot survey using passive samplers. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 114, 82–92. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2011.09.009>
- Munz, N.A., Burdon, F.J., de Zwart, D., Junghans, M., Melo, L., Reyes, M., Schönenberger, U., Singer, H.P., Spycher, B., Hollender, J., Stamm, C., 2017. Pesticides drive risk of micropollutants in wastewater-impacted streams during low flow conditions. *Water Res.* 110, 366–377. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.001>
- Münze, R., Hannemann, C., Orlinskiy, P., Gunold, R., Paschke, A., Foit, K., Becker, J., Kaske, O., Paulsson, E., Peterson, M., Jernstedt, H., Kreuger, J., Schüürmann, G., Liess, M., 2017. Pesticides from wastewater treatment plant effluents affect invertebrate communities. *Sci. Total Environ.* 599–600, 387–399. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.008>
- Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K., Takada, H., 2006. Pharmaceutical chemicals and endocrine



- disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water Res.* 40, 3297–3303. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.039>
- 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. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2830-8>
- Neale, P.A., Munz, N.A., Aït-Aïssa, S., Altenburger, R., Brion, F., Busch, W., Escher, B.I., Hilscherová, K., Kienle, C., Novák, J., Seiler, T.-B., Shao, Y., Stamm, C., Hollender, J., 2017. Integrating chemical analysis and bioanalysis to evaluate the contribution of wastewater effluent on the micropollutant burden in small streams. *Sci. Total Environ.* 576, 785–795. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.141>
- Neitsch, S.L., Arnold, J.G., Srinivasan, R., 2002. Pesticides Fate and Transport Predicted by the Soil and Water Assessment Tool ( SWAT ) Atrazine, Metolachlor and Trifluralin in the Sugar Creek Watershed. Office of Pesticide Programs - Environmental Protection Agency. 1-96.
- O'Brien, R.D., 1961. The effect of SKF 525A (2-diethylaminoethyl 2:2-diphenylvalerate hydrochloride) on organophosphate metabolism in insects and mammals. *Biochem. J.* 79, 229–235.
- Observatoire National Termite, 2017. Carte départementale des infestations termites [WWW Document]. URL <http://termite.com.fr/rechercher/carte-departementale-des-infestations/>
- Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., 2006. Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Appl. Geochemistry* 21, 1733–1749. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.05.009>
- Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A., 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Sci. Total Environ.* 409, 4141–4166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>
- Ollers, S., Singer, H.P., Fässler, P., Müller, S.R., 2001. Simultaneous quantification of neutral and acidic pharmaceuticals and pesticides at the low-ng/l level in surface and waste water. *J. Chromatogr. A* 911, 225–34.
- Ort, C., Lawrence, M.G., Reungoat, J., Mueller, J.F., 2010. Sampling for PPCPs in Wastewater Systems: Comparison of Different Sampling Modes and Optimization Strategies. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6289–6296. <https://doi.org/10.1021/es100778d>
- Paschke, A., Vrana, B., Popp, P., Wennrich, L., Paschke, H., Schüürmann, G., 2007. Membrane-enclosed sorptive coating for the monitoring of organic compounds in water, in: *Comprehensive Analytical Chemistry*. pp. 231–249. [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(06\)48010-7](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(06)48010-7)
- Patil, Y.P., Ahluwalia, A.K., Jadhav, S., 2013. Isolation of giant unilamellar vesicles from electroformed vesicle suspensions and their extrusion through nano-pores. *Chem. Phys. Lipids* 167–168, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2013.01.003>
- Pedeluq, J., 2016. Etude de la présence, du devenir et de l'impact des psychotropes dans la Garonne estuarienne (France) et le fleuve Saint Laurent (Québec, Canada). Thèse en Sciences Chimiques et Biologie. Université de Bordeaux et INRS.
- Penru, Y., Miège, C., Daval, A., Dherret, L., Guillon, A., Esperanza, M., Masson, M., Martin Ruel, S., Coquery, M., Penru, Y., Miegé, C., Guillon, A., 2016. Elimination des micropolluants par ozonation tertiaire, exemple de la station d'épuration de Sophia-Antipolis. Poitiers, p. 6.
- Peré-Trepat, E., Lacorte, S., Tauler, R., 2007. Alternative calibration approaches for LC–MS quantitative determination of coeluted compounds in complex environmental mixtures using multivariate curve resolution. *Anal. Chim. Acta* 595, 228–237. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.04.011>
- Pesce, S., Morin, S., Lissalde, S., Montuelle, B., Mazzella, N., 2011. Combining polar organic chemical integrative samplers (POCIS) with toxicity testing to evaluate pesticide mixture effects on natural phototrophic biofilms. *Environ. Pollut.* 159, 735–41. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.11.034>
- Petit, K. (OIEau), Michon, J. (Onema), Lalement, R. (Onema), 2016. Surveillance des micropolluants dans les milieux aquatiques : des avancées récentes, Les synthèses.
- Petty, J.D., Jones, S.B., Huckins, J.N., Cranor, W.L., Parris, J.T., McTague, T.B., Boyle, T.P., 2000. An approach for

- assessment of water quality using semipermeable membrane devices (SPMDs) and bioindicator tests. *Chemosphere* 41, 311–21.
- Phillips, P.J., Bode, R.W., 2004. Pesticides in surface water runoff in south-eastern New York State, USA: seasonal and stormflow effects on concentrations. *Pest Manag. Sci.* 60, 531–543. <https://doi.org/10.1002/ps.879>
- Phillips, P.J., Wall, G.R., Thurman, E.M., Eckhardt, D.A., 1999. Metolachlor and Its Metabolites in Tile Drain and Stream Runoff in the Canajoharie Creek Watershed. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3531–3537. <https://doi.org/10.1021/es9811997>
- Pickford, D.B., Jones, A., Velez-Pelez, A., Iguchi, T., Mitsui, N., Tooi, O., 2015. Screening breeding sites of the common toad (*Bufo bufo*) in England and Wales for evidence of endocrine disrupting activity. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 117, 7–19. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.03.006>
- Pills, 2010. Les résidus pharmaceutiques dans le système aquatique - un défi pour l'avenir [WWW Document]. Proj. coopération Eur. Pills.
- Pisa, L.W., Amaral-Rogers, V., Belzunces, L.P., Bonmatin, J.M., Downs, C.A., Goulson, D., Kreutzweiser, D.P., Krupke, C., Liess, M., McField, M., Morrissey, C.A., Noome, D.A., Settele, J., Simon-Delso, N., Stark, J.D., Van der Sluijs, J.P., Van Dyck, H., Wiemers, M., 2015. Effects of neonicotinoids and fipronil on non-target invertebrates. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 22, 68–102. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3471-x>
- Planas, C., Caixach, J., Santos, F.J., Rivera, J., 1997. Occurrence of pesticides in Spanish surface waters. Analysis by high resolution gas chromatography coupled to mass spectrometry. *Chemosphere* 34, 2393–2406. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00085-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00085-4)
- Portier, C.J., Armstrong, B.K., Baguley, B.C., Baur, X., Belyaev, I., Bellé, R., Belpoggi, F., Biggeri, A., Bosland, M.C., Bruzzi, P., Budnik, L.T., Bugge, M.D., Burns, K., Calaf, G.M., Carpenter, D.O., Carpenter, H.M., López-carrillo, L., Clapp, R., Cocco, P., Consonni, D., Comba, P., Craft, E., Dalvie, M.A., Davis, D., Demers, P.A., Roos, A.J. De, Dewitt, J., Forastiere, F., Freedman, J.H., Fritschi, L., Gaus, C., Gohlke, J.M., Goldberg, M., Greiser, E., Hansen, J., Hardell, L., Hauptmann, M., Huang, W., Huff, J., James, M.O., Jameson, C.W., Kortenkamp, A., Kopp-schneider, A., Kromhout, H., Larramendy, M.L., Landrigan, P.J., Lash, L.H., Leszczynski, D., Lynch, C.F., Magnani, C., Mandrioli, D., Martin, F.L., Merler, E., Michelozzi, P., Miligi, L., Miller, A.B., Mirabelli, D., Mirer, F.E., Naidoo, S., Perry, M.J., Petronio, M.G., Pirastu, R., Portier, R.J., Ramos, K.S., Robertson, L.W., Rodriguez, T., Rössli, M., Ross, M.K., Roy, D., Rusyn, I., Saldiva, P., Sass, J., Savolainen, K., Scheepers, P.T.J., Sergi, C., Silbergeld, E.K., Smith, M.T., Stewart, B.W., Sutton, P., Tateo, F., Terracini, B., Thielmann, H.W., Thomas, D.B., Vainio, H., Vena, J.E., Vineis, P., Weidnerpass, E., Weisenburger, D.D., Woodruff, T.J., Yorifuji, T., Yu, I.J., Zambon, P., Zeeb, H., Zhou, S.-F., 2016. Differences in the carcinogenic evaluation of glyphosate between the International Agency for Research on Cancer ( IARC ) and the European Food Safety Authority ( EFSA ). *J Epidemiol Community Heal.* 0, 1–5. <https://doi.org/10.1136/jech-2015-207005>
- Poulier, G., Lissalde, S., Charriau, A., Buzier, R., Cleries, K., Delmas, F., Mazzella, N., Guibaud, G., 2015. Estimates of pesticide concentrations and fluxes in two rivers of an extensive French multi-agricultural watershed: application of the passive sampling strategy. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 8044–8057. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2814-y>
- Poulier, G., Lissalde, S., Charriau, A., Buzier, R., Delmas, F., Gery, K., Moreira, A., Guibaud, G., Mazzella, N., 2014. Can POCIS be used in Water Framework Directive (2000/60/EC) monitoring networks? A study focusing on pesticides in a French agricultural watershed. *Sci. Total Environ.* 497–498, 282–292. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.001>
- Puzio, K., Claude, B., Amalric, L., Berho, C., Grellet, E., Bayouhd, S., Nehmé, R., Morin, P., 2014. Molecularly imprinted polymer dedicated to the extraction of glyphosate in natural waters. *J. Chromatogr. A* 1361, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.07.043>
- Quaghebeur, D., De Smet, B., De Wulf, E., Steurbaut, W., 2004. Pesticides in rainwater in Flanders, Belgium: results from the monitoring program 1997-2001. *J. Environ. Monit.* 6, 182–90. <https://doi.org/10.1039/b312558k>
- Quevremont, P., 2010. Note de synthèse établie par M . Philippe Quévremont à l'issue de la mission effectuée à la demande de la Communauté urbaine de Bordeaux.
- Radosevich, M., Traina, S.J., Hao, Y.L., Tuovinen, O.H., 1995. Degradation and mineralization of atrazine by a soil

- bacterial isolate. *Appl. Environ. Microbiol.* 61, 297–302. [https://doi.org/0099-2240/95/\\$04.0010](https://doi.org/0099-2240/95/$04.0010)
- Ramade, F., 2010. Introduction à l'écotoxicologie - Fondements et applications, TEC & DOC. ed. Présence Graphique. 1-618.
- Rasmussen, J.J., Baatrup-Pedersen, A., Wiberg-Larsen, P., McKnight, U.S., Kronvang, B., 2011. Buffer strip width and agricultural pesticide contamination in Danish lowland streams: Implications for stream and riparian management. *Ecol. Eng.* 37, 1990–1997. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2011.08.016>
- Réty, J., 2013. Évaluation des risques liés aux résidus de pesticides dans l'eau de distribution. Contribution à l'exposition alimentaire totale. Agence Natl. sécurité Sanit. l'alimentation, l'environnement du Trav. - ANSES 1–215.
- Réty, J., Briand, O., Merlo, M., Volatier, J.L., 2012. Estimation de la contribution de l'eau de distribution à l'exposition alimentaire aux rsidus de pesticides. *Environnement, Risques et Sante* 11, 311–315. <https://doi.org/10.1684/ers.2012.0549>
- Richardson, J.R., Roy, A., Shalat, S.L., von Stein, R.T., Hossain, M.M., Buckley, B., Gearing, M., Levey, A.I., German, D.C., 2014. Elevated Serum Pesticide Levels and Risk for Alzheimer Disease. *JAMA Neurol.* 71, 284. <https://doi.org/10.1001/jamaneurol.2013.6030>
- Riedl, K., Girard, B., Lencki, R.W., 1998. Influence of membrane structure on fouling layer morphology during apple juice clarification. *J. Memb. Sci.* 139, 155–166. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00239-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00239-1)
- Rifai, A., 2013. Etude de la dégradation par photolyse directe de pesticides - Caractérisation structurale et toxicité potentielle des photoproduits. Thèse de Polytechnique. Ecole Polytechnique ParisTech. 1-236.
- Rippy, M.A., Deletic, A., Black, J., Aryal, R., Lampard, J.-L., Tang, J.Y.-M., McCarthy, D., Kolotelo, P., Sidhu, J., Gernjak, W., 2017. Pesticide occurrence and spatio-temporal variability in urban run-off across Australia. *Water Res.* 115, 245–255. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.010>
- Rodríguez-Mozaz, S., López De Alda, M.J., Barceló, D., 2004. Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1045, 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.06.040>
- Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J., Booij, K., Holoubek, I., 2007. Polymer selection for passive sampling: a comparison of critical properties. *Chemosphere* 68, 1344–51. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.01.025>
- Rusina, T.P., Smedes, F., Koblizkova, M., Klanova, J., 2010. Calibration of silicone rubber passive samplers: Experimental and modeled relations between sampling rate and compound properties. *Environ. Sci. Technol.* 44, 362–367. <https://doi.org/10.1021/es900938r>
- Sadaria, A.M., Supowit, S.D., Halden, R.U., 2016. Mass Balance Assessment for Six Neonicotinoid Insecticides During Conventional Wastewater and Wetland Treatment: Nationwide Reconnaissance in United States Wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 50, 6199–6206. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01032>
- Sadaria, A.M., Sutton, R., Moran, K.D., Teerlink, J., Brown, J.V., Halden, R.U., 2017. Passage of fiproles and imidacloprid from urban pest control uses through wastewater treatment plants in northern California, USA. *Environ. Toxicol. Chem.* 36, 1473–1482. <https://doi.org/10.1002/etc.3673>
- Schäfer, R.B., Paschke, A., Vrana, B., Mueller, R., Liess, M., 2008. Performance of the Chemcatcher passive sampler when used to monitor 10 polar and semi-polar pesticides in 16 Central European streams, and comparison with two other sampling methods. *Water Res.* 42, 2707–17. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.01.023>
- Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P., Millet, M., 2007. Pesticides analysed in rainwater in Alsace region (Eastern France): Comparison between urban and rural sites. *Atmos. Environ.* 41, 7241–7252. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.05.025>
- Schoknecht, U., Gruycheva, J., Mathies, H., Bergmann, H., Burkhardt, M., 2009. Leaching of Biocides Used in Façade Coatings under Laboratory Test Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 43, 9321–9328. <https://doi.org/10.1021/es9019832>
- Seethapathy, S., Górecki, T., Li, X., 2008. Passive sampling in environmental analysis. *J. Chromatogr. A* 1184, 234–253. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.07.070>

- Shaw, M., Mu, J.F., 2005. Preliminary evaluation of the occurrence of herbicides and PAHs in the Wet Tropics region of the Great Barrier Reef, Australia, using passive samplers 51, 876–881. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.04.015>
- Silvani, L., Riccardi, C., Eek, E., Papini, M.P., Morin, N., Cornelissen, G., Oen, A.M.P., Hale, S.E., 2017. Monitoring alkylphenols in water using the polar organic chemical integrative sampler (POCIS): Determining sampling rates via the extraction of PES membranes and Oasis beads. *Chemosphere* 184, 1362–1371. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.083>
- Simmons, P.J., Przepiorka, D., Thomas, E.D., Torok-Storb, B., 1987. Pesticides in rainwater in the northeastern United States. *Nature* 328, 429–432.
- Sinclair, C.J., Boxall, A.B.A., 2003. Assessing the Ecotoxicity of Pesticide Transformation Products. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4617–4625. <https://doi.org/10.1021/es030038m>
- Skark, C., Zullei-seibert, N., Schöttler, U., Schlett, C., 1998. The Occurrence of Glyphosate in Surface Water. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 70, 93–104. <https://doi.org/10.1080/03067319808032607>
- Sofres, T.N.S., 2014. Nouvelle enquête FACCO : Le chat poursuit sa progression au sein des foyers français 7–9.
- Soulier, C., 2012. Présence et devenir des alkylphénols, de leurs dérivés et des composés pharmaceutiques dans les effluents. Thèse en Chimie analytique et environnement. Université de Bordeaux. 1-431. <https://doi.org/4638>
- Soulier, C., Coureau, C., Togola, A., 2016. Environmental forensics in groundwater coupling passive sampling and high resolution mass spectrometry for screening. *Sci. Total Environ.* 563–564, 845–854. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.056>
- Stevens, J.L., Northcott, G.L., Stern, G.A., Tomy, G.T., Jones, K.C., 2003. PAHs, PCBs, PCNs, Organochlorine Pesticides, Synthetic Musks, and Polychlorinated n -Alkanes in U.K. Sewage Sludge: Survey Results and Implications. *Environ. Sci. Technol.* 37, 462–467. <https://doi.org/10.1021/es020161y>
- Stiborova, H., Kolar, M., Vrkoslavova, J., Pulkrabova, J., Hajslova, J., Demnerova, K., Uhlík, O., 2017. Linking toxicity profiles to pollutants in sludge and sediments. *J. Hazard. Mater.* 321, 672–680. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.051>
- Stone, W.W., Gilliom, R.J., Ryberg, K.R., 2014. Pesticides in U.S. streams and rivers: Occurrence and trends during 1992–2011. *Environ. Sci. Technol.* 48, 11025–11030. <https://doi.org/10.1021/es5025367>
- Tang, T., Stamm, C., van Griensven, A., Seuntjens, P., Bronders, J., 2017. Hysteresis and parent-metabolite analyses unravel characteristic pesticide transport mechanisms in a mixed land use catchment. *Water Res.* 124, 663–672. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.016>
- Tapie, N., Dévier, M.-H., Soulier, C., Creusot, N., Le Menach, K., Aït-Aïssa, S., Vrana, B., Budzinski, H., 2011. Passive samplers for chemical substance monitoring and associated toxicity assessment in water. *Water Sci. Technol.* 63, 2418. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.129>
- Teerlink, J., Hernandez, J., Budd, R., 2017. Fipronil washoff to municipal wastewater from dogs treated with spot-on products. *Sci. Total Environ.* 599–600, 960–966. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.219>
- Thomatou, A.-A., Zacharias, I., Hela, D., Konstantinou, I., 2011. Passive sampling of selected pesticides in aquatic environment using polar organic chemical integrative samplers. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18, 1222–1233. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0436-6>
- Thurman, E.M., Meyer, M.T., Mills, M.S., Zimmerman, L.R., Perry, C.A., Goolsby, D.A., 1994. Formation and Transport of Deethylatrazine and Deisopropylatrazine in Surface Water. *Environ. Sci. Technol.* 28, 2267–2277. <https://doi.org/10.1021/es00062a010>
- Tjandraatmadja, G., Burn, S., McLaughlin, M., Biswas, T., 2005. Rethinking urban water systems - Revisiting concepts in urban wastewater collection and treatment to ensure infrastructure sustainability. *Water Sci. Technol. Water Supply* 5, 145–154.
- Togola, A., Budzinski, H., 2008. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *J. Chromatogr. A* 1177, 150–8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.10.105>
- Togola, A., Budzinski, H., 2007. Development of polar organic integrative samplers for analysis of pharmaceuticals

- in aquatic systems. *Anal. Chem.* 79, 6734–41. <https://doi.org/10.1021/ac070559i>
- Tousova, Z., Oswald, P., Slobodnik, J., Blaha, L., Muz, M., Hu, M., Brack, W., Krauss, M., Di Paolo, C., Tarcai, Z., Seiler, T.-B., Hollert, H., Koprivica, S., Ahel, M., Schollée, J.E., Hollender, J., Suter, M.J.F., Hidas, A.O., Schirmer, K., Sonavane, M., Ait-Aissa, S., Creusot, N., Brion, F., Froment, J., Almeida, A.C., Thomas, K., Tollefsen, K.E., Tufi, S., Ouyang, X., Leonards, P., Lamoree, M., Torrens, V.O., Kolkman, A., Schriks, M., Spirhanzlova, P., Tindall, A., Schulze, T., 2017. European demonstration program on the effect-based and chemical identification and monitoring of organic pollutants in European surface waters. *Sci. Total Environ.* 601–602, 1849–1868. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.032>
- UIPP, 2017. Protéger les plantes c'est protéger l'avenir. Repères 2016-2017. Boulogne-Billancourt.
- U.S. Geological Survey, 2014. Fact Sheet FS-152-95 - Pesticides in the Hydrologic System [WWW Document]. URL [https://water.usgs.gov/nawqa/pnsp/pubs/fs152-95/atmos\\_1.html](https://water.usgs.gov/nawqa/pnsp/pubs/fs152-95/atmos_1.html)
- U.S. Geological Survey, 2006. Collection of Water Samples - Lesson 12 : Concepts in Quality Assurance and Quality Control, in: Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, Book 9. USGS, pp. 11–24. <https://doi.org/10.1111/j.1467-8330.1974.tb00606.x>
- Vaes, W.H.J., Urrestarazu Ramos, E., Verhaar, H.J.M., Seinen, W., Hermens, J.L.M., 1996. Measurement of the free concentration using solid-phase microextraction: binding to protein. *Anal. Chem.* 68, 4463–4467. <https://doi.org/10.1021/ac960337c>
- Valiron, F., Tabuchi, J.-P., 1992. Maitrise de la pollution urbaine en temps de pluie - Etat de l'art, Lavoisier. ed. Agence de l'eau Seine Normandie, Paris.
- 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 Res.* 47, 2851–2862. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.049>
- van der Sluijs, J.P., Amaral-Rogers, V., Belzunces, L.P., Bijleveld van Lexmond, M.F.I.J., Bonmatin, J.M., Chagnon, M., Downs, C.A., Furlan, L., Gibbons, D.W., Giorio, C., Girolami, V., Goulson, D., Kreutzweiser, D.P., Krupke, C., Liess, M., Long, E., McField, M., Mineau, P., Mitchell, E.A.D., Morrissey, C.A., Noome, D.A., Pisa, L., Settele, J., Simon-Delso, N., Stark, J.D., Tapparo, A., Van Dyck, H., van Praagh, J., Whitehorn, P.R., Wiemers, M., 2015. Conclusions of the Worldwide Integrated Assessment on the risks of neonicotinoids and fipronil to biodiversity and ecosystem functioning. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 148–154. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3229-5>
- Van Metre, P.C., Alvarez, D.A., Mahler, B.J., Nowell, L., Sandstrom, M., Moran, P., 2017. Complex mixtures of Pesticides in Midwest U.S. streams indicated by POCIS time-integrating samplers. *Environ. Pollut.* 220, 431–440. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.085>
- Vengosh, A., 1998. The isotopic composition of anthropogenic boron and its potential impact on the environment. *Biol. Trace Elem. Res.* 66, 145–151. <https://doi.org/10.1007/Bf02783134>
- Vermeirssen, E.L.M.M., Dietschweiler, C., Escher, B.I., van der Voet, J., Hollender, J., 2012. Transfer Kinetics of Polar Organic Compounds over Polyethersulfone Membranes in the Passive Samplers POCIS and Chemcatcher. *Environ. Sci. Technol.* 46, 6759–6766. <https://doi.org/10.1021/es3007854>
- Verweij, F., Booij, K., Satumalay, K., van der Molen, N., van der Oost, R., 2004. Assessment of bioavailable PAH, PCB and OCP concentrations in water, using semipermeable membrane devices (SPMDs), sediments and caged carp. *Chemosphere* 54, 1675–89. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.002>
- Vidau, C., Diogon, M., Aufauvre, J., Fontbonne, R., Viguès, B., Brunet, J.-L., Texier, C., Biron, D.G., Blot, N., El Alaoui, H., Belzunces, L.P., Delbac, F., 2011. Exposure to Sublethal Doses of Fipronil and Thiacloprid Highly Increases Mortality of Honeybees Previously Infected by *Nosema ceranae*. *PLoS One* 6, e21550. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0021550>
- Villagrasa, M., Guillamón, M., Eljarrat, E., Barceló, D., 2007. Matrix effect in liquid chromatography–electrospray ionization mass spectrometry analysis of benzoxazinoid derivatives in plant material. *J. Chromatogr. A* 1157, 108–114. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.04.040>
- 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 Anal. Chem.* 24, 845–868. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.06.006>
- Vrana, B., Mills, G. a, Dominiak, E., Greenwood, R., 2006. Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environ. Pollut.* 142, 333–43. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.033>
- Vrana, B., Mills, G. a, Kotterman, M., Leonards, P., Booij, K., Greenwood, R., 2007. Modelling and field application of the Chemcatcher passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environ. Pollut.* 145, 895–904. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.04.030>
- 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. *J. Environ. Monit.* 7, 612–20. <https://doi.org/10.1039/b419070j>
- Vrana, B., Popp, P., Paschke, A., Schüürmann, G., 2001. Membrane-enclosed sorptive coating. an integrative passive sampler for monitoring organic contaminants in water. *Anal. Chem.* 73, 5191–200.
- Vrana, B., Smedes, F., Prokeš, R., Loos, R., Mazzella, N., Miege, C., Budzinski, H., Vermeirssen, E., Ocelka, T., Gravell, A., Kaserzon, S., 2016. An interlaboratory study on passive sampling of emerging water pollutants. *TrAC Trends Anal. Chem.* 76, 153–165. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.013>
- Wang, J., Bi, Y., Pfister, G., Henkelmann, B., Zhu, K., Schramm, K.-W., 2009. Determination of PAH, PCB, and OCP in water from the Three Gorges Reservoir accumulated by semipermeable membrane devices (SPMD). *Chemosphere* 75, 1119–27. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.016>
- Wang, S., Cyronak, M., Yang, E., 2007. Does a stable isotopically labeled internal standard always correct analyte response? *J. Pharm. Biomed. Anal.* 43, 701–707. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2006.08.010>
- Wauchope, R.D., 1978. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields - A review. *J. Environ. Qual.* 7, 459–472.
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 89, 31–60.
- Weston, D.P., Chen, D., Lydy, M.J., 2015. Stormwater-related transport of the insecticides bifenthrin, fipronil, imidacloprid, and chlorpyrifos into a tidal wetland, San Francisco Bay, California. *Sci. Total Environ.* 527–528, 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.095>
- Weston, D.P., Lydy, M.J., 2014. Toxicity of the Insecticide Fipronil and Its Degradates to Benthic Macroinvertebrates of Urban Streams. *Environ. Sci. Technol.* 48, 1290–1297. <https://doi.org/10.1021/es4045874>
- Weston, D.P., Lydy, M.J., 2010. Urban and Agricultural Sources of Pyrethroid Insecticides to the Sacramento-San Joaquin Delta of California. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1833–1840. <https://doi.org/10.1021/es9035573>
- Wheeler, C.M., 1944. Control of Typhus in Italy 1943-1944 by use of DDT. *Am. J. Public Heal. Nations Heal.* 36, 119–129.
- Whitehorn, P.R., O'Connor, S., Wackers, F.L., Goulson, D., 2012. Neonicotinoid Pesticide Reduces Bumble Bee Colony Growth and Queen Production. *Science* (80-. ). 336, 351–352. <https://doi.org/10.1126/science.1215025>
- Williams, G.M., Kroes, R., Munro, I.C., 2000. Safety Evaluation and Risk Assessment of the Herbicide Roundup and Its Active Ingredient, Glyphosate, for Humans. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 31, 117–165. <https://doi.org/10.1006/rtph.1999.1371>
- Wittmer, I.K., Bader, H.P., Scheidegger, R., Singer, H., Lück, a., Hanke, I., Carlsson, C., Stamm, C., 2010. Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. *Water Res.* 44, 2850–2862. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.01.030>
- Wittmer, I.K., Scheidegger, R., Bader, H.-P., Singer, H., Stamm, C., 2011. Loss rates of urban biocides can exceed those of agricultural pesticides. *Sci. Total Environ.* 409, 920–932. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.11.031>
- Writer, J.H., Barber, L.B., Brown, G.K., Taylor, H.E., Kiesling, R.L., Ferrey, M.L., Jahns, N.D., Bartell, S.E., Schoenfuss, H.L., 2010. Anthropogenic tracers, endocrine disrupting chemicals, and endocrine disruption in Minnesota

- lakes. *Sci. Total Environ.* 409, 100–111. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.018>
- Wu, J., Lu, J., Lu, H., Lin, Y., Chris Wilson, P., 2015. Occurrence and ecological risks from fipronil in aquatic environments located within residential landscapes. *Sci. Total Environ.* 518–519, 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.103>
- Wulf, E. De, Quaghebeur, D., 2004. Pesticides in Rainwater in Flanders , 3<sup>rd</sup> European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment, Belgium. 237–243.
- Wund, P., 2013. Développements d'échantillonneurs passifs pour l'étude de la contamination des eaux par les micropolluants organiques. Thèse en chimie analytique et environnement. Université Bordeaux. 1-319.
- Yang, S., McDonald, J., Hai, F.I., Price, W.E., Khan, S.J., Nghiem, L.D., 2017. The fate of trace organic contaminants in sewage sludge during recuperative thickening anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 240, 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.020>
- Zgheib, S., Moilleron, R., Chebbo, G., 2012. Priority pollutants in urban stormwater: Part 1 – Case of separate storm sewers. *Water Res.* 46, 6683–6692. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.012>
- Zgheib, S., Moilleron, R., Chebbo, G., 2011a. Influence of the land use pattern on the concentrations and fluxes of priority pollutants in urban stormwater. *Water Sci. Technol.* 64, 1450. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.770>
- Zgheib, S., Moilleron, R., Saad, M., Chebbo, G., 2011b. Partition of pollution between dissolved and particulate phases: What about emerging substances in urban stormwater catchments? *Water Res.* 45, 913–925. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.032>
- Zhang, Z., Hibberd, A., Zhou, J.L., 2008. Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: Comparison between spot and passive sampling. *Anal. Chim. Acta* 607, 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.11.024>
- Zhang, Z., Trolborg, M., Yates, K., Osprey, M., Kerr, C., Hallett, P.D., Baggaley, N., Rhind, S.M., Dawson, J.J.C., Hough, R.L., 2016. Evaluation of spot and passive sampling for monitoring, flux estimation and risk assessment of pesticides within the constraints of a typical regulatory monitoring scheme. *Sci. Total Environ.* 569–570, 1369–1379. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.219>